

Simulação da produção de hidrogênio industrial e gás de síntese via gás natural utilizando o software aspen hysys

*Simulation of industrial hydrogen and syngas production
via natural gas using aspen hysys software*

¹Rodrigo Lucas Tenorio Calazans de Lira, Nelson Medeiros de Lima Filho, Sérgio Lucena

Departamento de Engenharia Química - UFPE-DEQ - Recife, PE, Brasil

¹rodrigolcalazans@gmail.com

Submetido em 14/11/2017; Versão revisada em 05/02/2018; Aceito em 07/02/2018

Resumo

Com o intuito de contribuir cientificamente com as pesquisas em desenvolvimento na área de processamento de gás natural e energia, foi proposto um processo para a obtenção de Hidrogênio (H_2) industrial e gás síntese a partir da conversão catalítica do gás natural. O objetivo deste estudo foi o de avaliar a viabilidade técnica da reforma a vapor do metano (SRM) contido no gás natural de forma a orientar o processo para a produção de petroquímicos e combustíveis. O processo foi estudado através de experimentos computacionais com o apoio do software comercial ASPEN HYSYS, utilizando como base a literatura e as experiências industriais atuais que permitiu a concepção da unidade industrial e de sua viabilidade técnica. Os resultados na concepção preliminar do processo apresentaram confiabilidades na química e termodinâmica industrial com aplicações variadas dependendo da demanda de energia exigida.

Palavras Chaves: Simulação, Hidrogênio, Gás Natural

Abstract

In order to contribute scientifically as research in development in the area of natural gas and energy processing, a process was proposed to obtain industrial Hydrogen (H_2) and syngas from the catalytic conversion of natural gas. The objective of this study was to evaluate the technical viability of steam reforming methane (SRM) contained in natural gas in order to guide the process for the production of petrochemicals and fuels. The process was studied through computational experiments with the support of ASPEN HYSYS commercial software, based on the literature and as current industrial experiments that allow a conception of the industrial unit and its technical viability. The results in the preliminary design of the process showed reliabilities in the chemistry and industrial thermodynamics with many applications depending on the required energy demand.

Keywords: Simulation; Hydrogen; Natural Gas

INTRODUÇÃO

Gás Natural

O gás natural está aumentando sua importância na matriz energética mundial merecendo um bloco de artigos na comunidade científica em decorrência do atual estágio das descobertas de reservas de gás natural que estão sendo encontradas por todo o planeta. Tal importância dessa matéria prima no século XXI é decorrência principalmente de fatores que compreendem desde a descoberta de novas reservas de petróleo e de gás natural ao avanço das tecnologias de exploração, impactos ambientais e a busca por independência energética, com foco na diversificação da matriz.

O gás natural é o mais limpo das fontes de energia fóssil e tem uma reserva considerável, onde o consumo mundial de gás natural duplicou de 1985 para 2014, especialmente na Ásia. É uma matéria prima constituída por hidrocarbonetos leves, do metano ao pentano, é a grosso modo, petróleo na fase gasosa, assim como o asfalto é petróleo sólido e a gasolina e o diesel são frações líquidas do petróleo (SHAIKH, 2017).

No que se refere a o uso do gás natural, sua produção, assim como o petróleo, obteve acréscimo importante de 10,1%, totalizando 35,1 bilhões de m³ em 2015. Nos últimos 10 anos, a produção no Brasil de gás natural apresentou crescimento médio de 7,9% ao ano e acumulado de 98,5% (ANP, 2016).

Com o avanço da tecnologia de exploração e transformação do gás natural, reservas até então tidas como irrecuperáveis por meio convencional passam a serem viáveis com o uso de rotas tecnológicas alternativas como as reações de *Fischer Tropsch* e a reformas do gás natural por exemplo. Técnicas que reduz os custos e transforma o gás natural numa forma de gás mais rentável chamado gás de síntese gerando diversidade na matriz e reduzindo impactos ambientais (LIRA, 2012).

A descoberta de um subtipo do gás natural conhecido como gás de xisto (*Shale Gas*), eleva a

posição do gás natural como fonte energética do século XXI e é uma classificação dada ao gás natural em decorrência dele ser extraídos em estruturas rochosas conhecida como xisto. O xisto é uma rocha sedimentar rica em matéria orgânica (querogênio). Quando submetido a temperaturas elevadas, decompõe-se em óleo, água, gás e um resíduo sólido contendo carbono. Assim, pela sua transformação, é possível produzir uma série de subprodutos que podem ser aproveitados pelos mais diversos segmentos industriais (ANP, 2016).

A descoberta desta fonte não convencional, é tida como promissora na cadeia de produção de energia devido ao potencial de trilhões de metros cúbicos espalhados em bacias ao redor do planeta, em especial EUA e a América do Sul (Brasil e Argentina), apresentando maior vantagem econômica em ser mais barato que o petróleo, acarretando mudanças econômicas e políticas no mundo todo. Como o que está sendo sentido na Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), que com o advento do xisto e outras fontes energéticas vem sentindo a diminuição de suas receitas, já que com a diversificação da matriz a oferta de produtos petroquímicos e combustíveis vem superando a demanda mundial, estabilizando preços (THE ECONOMIST, 2016).

Hidrogênio

O hidrogênio (H₂) é o elemento mais abundante no Universo e espera-se que o hidrogênio seja o transportador de energia mais importante em um sistema de energia sustentável da sociedade futura. Quando utilizado em um motor de combustão interna produz como único subproduto é água. Uma característica chave do hidrogênio é que ele não é uma fonte primária de energia, mas pode ser produzido por vários métodos diferentes usando fontes de energia alternativas, tais como solar, gás natural, metano e gasolina (SANABIO, 2015).

A importância do hidrogênio é relevante também, pois pode ser usado como petroquímico na

produção de aminas e fibras sintéticas como o náilon e outros produtos, como a margarina no processo que envolve hidrogenação de óleos vegetais, nas pesquisas criogênicas e na redução de minérios.

Os principais problemas na utilização de gás hidrogênio como combustível é a sua indisponibilidade na natureza e a necessidade de métodos de produção dispendiosos. Uma grande variedade de processos está disponível para a produção de H_2 que, de acordo com as matérias-primas utilizadas, poderia ser dividido em duas categorias principais, a saber, as tecnologias convencionais e as renováveis. A primeira categoria processa combustíveis fósseis, incluindo os métodos de reforma de hidrocarbonetos e pirólise. No processo de reforma de hidrocarbonetos, as técnicas químicas participantes são a reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica (NIKOLAIDAS, 2017).

Em 2004, o Brasil implementou o Programa Brasileiro de Sistemas Células a Combustível (ProCac), onde em 2005 passou por mudanças recebendo o nome de Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (ProH2), com o objetivo de promover ações integradas e cooperadas, que viabilizem o desenvolvimento nacional da tecnologia de hidrogênio e de sistemas célula a combustível, habilitando o país a tornar-se um produtor internacionalmente competitivo nesta área (LINARD, 2011).

Gás de síntese

O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), com potencial para a geração de uma vasta gama de produtos petroquímicos e combustíveis em função de qual reação a mistura passa a ser direcionada. O principal fator de condução de transformação do gás de síntese é a razão H_2/CO que varia conforme o tipo de insumo ao qual o gás de síntese é obtido e também com o método de produção da mistura (LIRA, 2012)

A principal rota de produção de gás de síntese e de hidrogênio durante os últimos anos foi à reação de reforma a vapor utilizando o gás natural como alimentação (Figura 1).

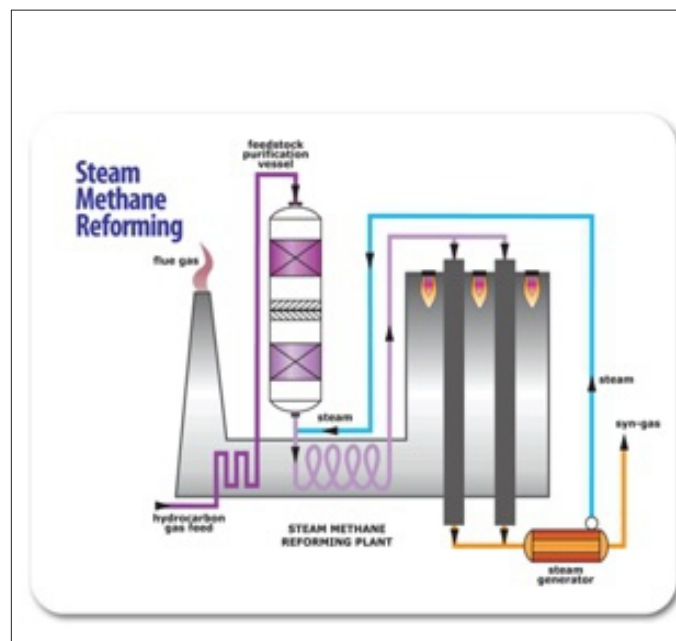


Figura 1. Reforma a vapor
Fonte: EAJV, 2015

Este processo consiste da reação provocada pela mistura reacional de vapor d'água e gás natural (metano), formando H_2 e CO, gás de síntese. As reações envolvidas são as descritas nas Equações 1 e 2:



As duas reações descritas acima ocorrem juntas e são favorecidas com catalisadores metálicos a base de níquel, onde segundo Cesário (2013), a primeira reação (1) é a de reforma, que é bastante endotérmica sendo favorecida pela temperatura elevada ($>800^\circ C$) e a pressão reduzida (1-5 bar), com o excesso de água ajudando a redução de depósitos

carbonáceos. A segunda reação (2) é deslocamento de gás de água ou reação de *Shift* que é levemente exotérmica, favorecida pela temperatura baixa, mas insensível à pressão. Esta segunda reação favorece a produção de H_2 , mas gera componente indesejável o CO_2 .

Uma vantagem da reforma a vapor é que ela não precisa de uma planta de oxigênio. Entretanto duas questões são levantadas ao decidir-se sobre seu uso; o primeiro diz respeito a necessidade de grande quantidade de reagentes e catalisadores visando a manter a produção de $CO+H_2$ a níveis desejados o que aumenta-se os custos da reforma.

A segunda diz respeito a formação de coque resultante da alta quantidade de reagentes que pode ser minimizado com a alta razão de H_2O/CH_4 (CESÁRIO, 2013).

MATERIAIS E MÉTODOS

Modelo Termodinâmico e Definição de Componentes

Para iniciar a simulação do processo foi utilizado o software ASPEN HYSYS, que é um simulador modular de processos químicos e muito usado para processamento de petróleo e gás natural conforme Sunny et al. (2016). Em seguida foi definido o modelo termodinâmico *Peng Robson* por se tratar de um processo envolto de hidrocarbonetos. Este modelo foi utilizado em todo processo que envolve o gás natural até a geração de H_2 e do gás de síntese.

Para a construção da rota tecnológica referente ao processamento de gás natural no ASPEN HYSYS, foi necessário definir os componentes bases a serem trabalhados, referente às condições de alimentação e dos produtos formados de acordos com os processo físico-químicos envolvidos e das reações envolvidas. Os componentes e as reações envolvidas foram definidos com base na literatura e no que foi pretendido desenvolver na rota tecnológica.

Operações unitárias e Modelos de Reação

As operações unitárias definidas e desenvolvidas no ASPEN HYSYS foram divididas em etapas que envolveram a validação da reforma a vapor que foi definida com base na literatura, principalmente no que trata da geração de um produto com menores teores de contaminantes e critérios energéticos. O conjunto de operações envolvidas inclui principalmente reatores de equilíbrio, sistemas pra controlar a temperatura como por exemplo: resfriadores (condensadores) e aquecedores, misturadores, separadores, unidades lógicas e unidades de separação.

Para o desenvolvimento da reação de reforma, o uso do ASPEN HYSYS foi determinante, pois com base na estequiometria das reações e da termodinâmica resolve o problema com base no equilíbrio químico onde o calculo foi desenvolvido com o modelo de Minimização de Gibbs, em que para condições de construção de um projeto preliminar de uma unidade industrial que envolva múltiplos equipamentos operando dentro de certos limites operacionais é o mais adequado conforme Solsvik (2016).

Validação do processo da Reforma a vapor

Para desenvolver a rota tecnológica de processamento de gás natural em sua completude, inicialmente foi feita uma validação por meio do ASPEN HYSYS da unidade de reforma a vapor com base nos trabalhos de Kim et al. (2015), Yuan et al. (2017) e Fan et al. (2015). Na Tabela 1 temos as seguintes condições operacionais nas vazões de entrada, correntes de CH_4 e H_2O escolhidas em termos padrões para validação do modelo reacional. As reações foram conduzidas com as reações de reforma a vapor e de *gas shift* e deposição de carbono foi negligenciada em função das faixas de temperatura utilizados que reduz a sua formação a uma quantidade insignificante e o reator foi definido como leito fixo com dimensões de 5m de altura e 1m de diâmetro.

Tabela 1

Condições operacionais das correntes de entrada

Condições Operacionais	Corrente de H ₂ O	Corrente de CH ₄
Vazão (kmol/h)	2500	1000
Temperatura (°C)	26	26
Pressão (atm)	1	1

Conforme a Figura 2, as vazões foram misturadas numa razão H₂O/CH₄ igual a 2,5:1 no *Misturador* e pré-aquecidas até uma temperatura de 100 °C, onde tal mistura foi inserida no reator que simula as características de um tubular contínuo (PBR). A reação é endotérmica operando a uma temperatura media de 650 °C, onde após a execução da reação, o gás de síntese (*Produtos*) foi resfriado até uma temperatura de 40 °C, visando um gás de síntese para uso industrial.

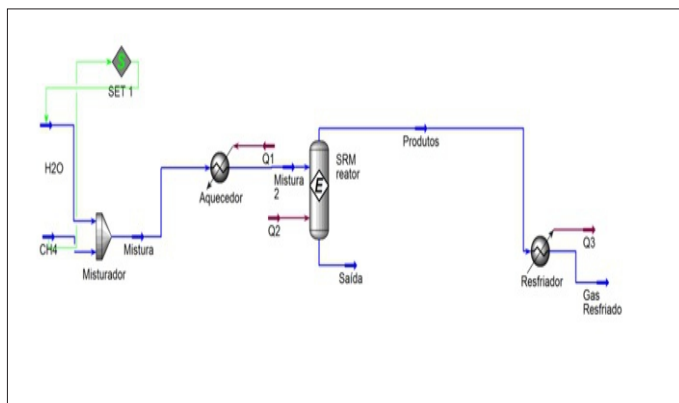


Figura 2. Reforma a Vapor

Construindo a Unidade Industrial

Após a validação da reforma a vapor, para o desenvolvimento da Unidade Industrial, inicia-se a construção da correntes de alimentação Gás Natural (GN), onde esta passa por um conjunto de reações que levam a formação do hidrogênio e do gás de síntese de qualidade, este ultimo que foi produzido sem contaminantes.

A corrente GN é definida de acordo com os dados distribuidora de gás natural COMGAS (2015) e descrito na Tabela 2.

Tabela 2

Composição do Gás natural

Componentes	Composição molar (%)
O ₂	0,00
N ₂	0,60
CO ₂	1,62
Metano	88,68
Etano	5,84
Propano	2,34
Iso Butano	0,33
n- Butano	0,44
Iso Pentano	0,08
n-Pentano	0,05
Hexano e superiores	0,03

Fonte: Comgás, 2015

O gás natural (GN) é inicialmente aquecido a 100 C na unidade aquecedor 1 e depois foi misturado a uma corrente de água (H₂O-1) a uma razão de vazão molar H₂O-1/NG2 de 2,5 determinada pela unidade lógica SET-1. A corrente H₂O-1 foi aquecida a 100 °C na unidade Aquecedor 2 (H₂O-2) e foi inserida no *Misturador* junto com a corrente GN, onde logo em seguida a mistura foi inserida no reator de reforma a vapor (SRM) que operou a temperatura de 1000 °C gerando uma corrente de produtos descrita como *Produtos*.

A correntes *Produtos* foi resfriada a 50 °C e inserida em um separador para a obtenção da corrente de Hidrogênio (H₂ industrial) e do Gás de Síntese de qualidade (Gas de Síntese), este ultimo um gás de síntese tratado livre de contaminantes. O fluxograma do processo de geração de gás de síntese via processamento do gás natural é descrita na Figura 3.

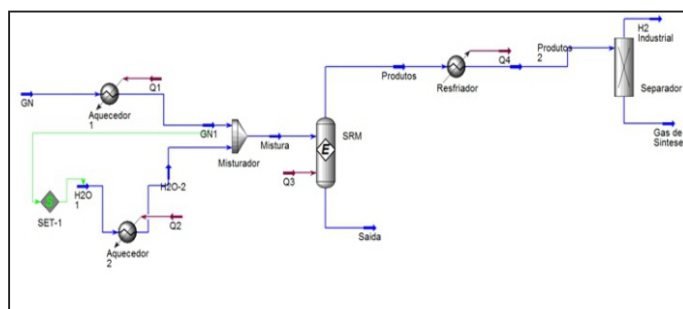


Figura 3. Unidade Industrial

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação da reforma a vapor

Na validação da reforma a vapor, as características do gás de síntese estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3
Condições operacionais do gás de síntese

Condições operacionais	Valor
Temperatura (°C)	40
Pressão (kPa)	101,3
Vazão Molar (kmol/h)	5500
Composição molar do gás de síntese	Valor (%)
Metano	2,65
CO ₂	7,65
O ₂	0,00
H ₂ O	23,71
Etano	0,00
Propano	0,00
CO	8,84
H ₂	57,14
N ₂	0,00
Carbono	0,00

Na validação da reforma a vapor referente a reforma a vapor, os resultados obtidos incluem uma conversão de CH₄ de 86,17% e uma razão de H₂/CO do gás de síntese que foi de 6,461, maior que 4 conforme Kim *et al* (2015), Yuan *et al* (2017) e Fan *et al* (2015).

A análise de sensibilidade é descrita na Figura 4, e trata sobre a influência da temperatura nas características operacionais do processo, como a conversão de CH₄, vazão de H₂ gerada e razão H₂/CO no gás de síntese produzido.

Nos projetos de reformadores para uso na reforma a vapor, a importância das taxas de transmissão de calor, da cinética de reação e da fluidodinâmica são grandes, já que segundo César (2013), as reações de reforma são muito endotérmicas, com temperaturas e pressões reduzidas e o uso de grandes quantidades de

reagentes e catalisadores. Sendo a temperatura uma variável crítica, conforme a Figura 4(a), aumentando a temperatura de operação numa faixa de 500 a 1200 °C, há uma conversão de CH₄ que aumenta até se estacionar na faixa de 750 °C, da mesma forma que ocorre para uma ampla faixa de reformadores de acordo com a literatura.

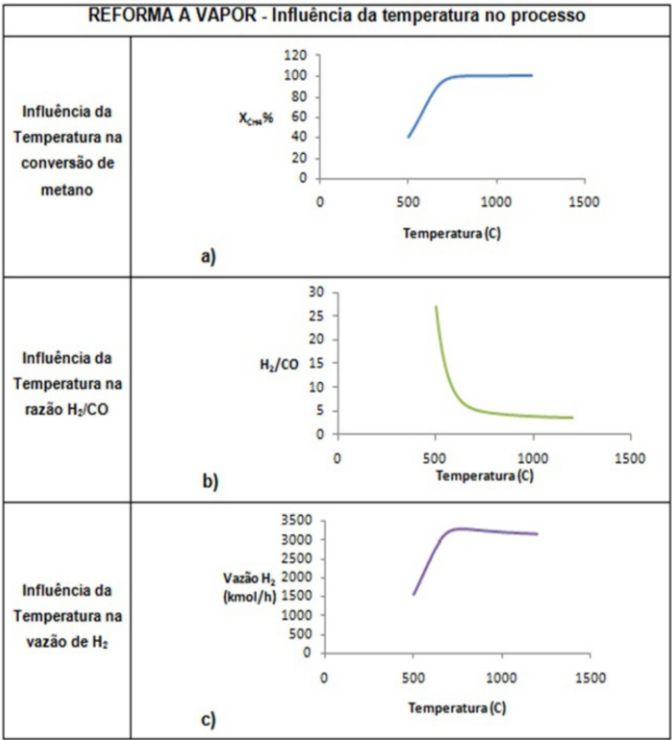


Figura 4. Análise de Sensibilidade

Na Figura 4(b), a razão H₂/CO diminui, pois, devido à reação inversa de *gas shift* (Equação 2), há consumo de H₂ o que diminuiu substancialmente a razão estudada, influenciando a qualidade do gás de síntese produzido. Já a vazão molar de H₂ aumenta até um máximo de 3500 kmol/h para então diminuir em decorrência da reação de *gas de shift*, o que está de acordo com o princípio de equilíbrio de Le Chatêlier para a formação de produtos (Figura 4(c)).

Em reformadores que atuam em temperaturas mais altas, a alta temperatura de operação no próprio reformador ajuda no processo de reforma do combustível, ativando mais facilmente as reações.

Considerando objetivo proposto, a influência da temperatura no experimento da reforma a vapor, considerando as correntes de entrada e as reações conduzidas pela minimização da energia de Gibbs,

apresentou resultados dentro dos limites teóricos está de acordo com o esperado pela literatura científica, demonstrando que temperatura é uma variável crítica referente a complexidade dos reatores envolvidos no desenvolvimento da reforma a vapor e que seu estudo contribui inicialmente a produção de H_2 em grandes quantidades.

Unidade Fabril

Os resultados gerados pela unidade fabril construída quanto a produção de gás de síntese e Hidrogênio é demonstrado de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4
Condições operacionais da produção do H_2 industrial e do Gás de síntese

Condições Operacionais	H_2 industrial	Gás de Síntese
Temperatura (C)	51,61	51,62
Pressão (kPa)	2026	2026
Vazão (kmol/h)	1395	3838
Vazão (kg/h)	2813	$6,10 \cdot 10^4$

A produção de H_2 industrial obtida com a reforma a vapor no valor de 2813 kg/h resultou em uma alta produção com forte potencial energético devido que a temperatura inicial usada no reator esteve dentro de uma faixa considerada como adequada para a produção de petroquímicos e de um gás de síntese de boa qualidade, o que evita a rápida desativação de catalisadores e danos no reator utilizado.

Quanto à produção do gás de síntese direcionada a produção de petroquímicos e combustíveis, a conversão de metano obtida foi de 97,72% na unidade desenvolvida e contribuiu pela qualidade dos produtos obtidos e pela redução da emissão do CH_4 no meio ambiente gerando produtos mais limpos e de maior valor agregado, referentes a produção de H_2 industrial e gás de síntese, onde este

último foi resultado do tratamento da corrente *Produtos* gerada na unidade SRM na unidade *Separador*, que ao absorver uma grande quantidade de H_2 (acima de 50%), permitiu a diminuição da razão H_2/CO de 4,15 para 2,01, o que se torna ideal para a produção de petroquímicos como etanol ou ser usado para a produção de hidrocarbonetos líquidos, o que favorece uma maior oferta de energia e petroquímicos.

De acordo com o processo pode se dizer que uma produção que intensifica a geração de H_2 , e gás de síntese de qualidade, permite o incentivo de busca de critérios que tornem o processo viável economicamente, tornando o mais atrativo. Neste caso o aproveitamento do gás natural como fonte primária de energia ou seu apoio a integração energética com outras fontes como a biomassa, podem criar perspectivas promissoras ao desenvolvimento energético de um país, entregando benefícios a sociedade como um todo.

CONCLUSÕES

Para um conjunto de condições operacionais realizados por meio de simulações, os resultados obtidos na construção da reforma a vapor concordam com o esperado nas condições estabelecidas para a geração de gás síntese e hidrogênio industrial, obtendo uma gás de síntese de qualidade 2,01 medidos em termos da razão H_2/CO e uma vazão de H_2 industrial de 2813 kg/h, obtendo uma conversão de metano de 97,72%, contribuindo pela redução de sua emissão no meio ambiente gerando produtos mais limpos e de maior valor agregado.

As reações movidas pela minimização de Gibbs se adéquam para uma vasta gama de condições operacionais (Temperatura, pressão e razão dos reagentes) que foi registrado nas simulações.

A unidade de simulação desenvolvida permitiu observar que estas variáveis de reação são importantes, pois direcionam um melhor controle de

operação de temperatura, pressão e razão dos reagentes como pode gerar um gás de síntese ideal para seu direcionamento a produção de combustíveis e petroquímicos, como o Hidrogênio industrial para diversas outras aplicações. A avaliação da temperatura no processo de reforma a vapor, permitiu inferir em que condições é possível operar um reator SRM, com isso os resultados da simulação foram bem avaliados com os resultados da literatura e com as características operacionais que ocorrem com as indústrias.

Como sugestão para trabalhos futuros, uma alternativa pode ser o desenvolvimento de técnicas de controle que visem, por meio de manipulação das variáveis operacionais, direcionarem a qualidade do gás de síntese e da quantidade de hidrogênio com o tipo de produto que será desejado como continuidade da rota tecnológica. Para procedimentos laboratoriais, é fundamental o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e mais adequados a natureza das reações de reforma com materiais mais nobres que já tem características conhecidas pela sua atuação na área de processamento de petróleo e seus derivados.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) o apoio financeiro nos meses que possibilitaram desenvolver meu projeto, a UFPE e ao Laboratório de Controle e Otimização de Processos (LACO-UFPE)

REFERÊNCIAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, dados estatísticos. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2440-anuario-estatistico-2016>>, Acesso em 25 Mar 2016.

Cesário, M. R. **Reforma a vapor catalítica do metano: otimização da produção e seletividade**

em Hidrogênio por absorção in situ do CO₂ produzido. 2013, 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2013.

Comgas. Disponível em

<<http://www.comgas.com.br/pt/gasNatural/conhecaGasNatural/Paginas/a-composicao.aspx>> Acesso em 03 Feb 2015.

Fan, L.; et al. (pôr todos os nomes dos autores) **Study of Methane Steam Reforming kinetics in operating Solid Oxide Fuel Cells: Influence of current density**. *International Journal of Hydrogen Energy* v. 40, p. 5150 -5159, 2015.

Hydrogen Production and purification

<http://www.eajv.ca/spip.php?page=article&id_article=5> Acesso em 05 Feb 2015.

Kim, W, T; et al.(pôr todos os autores) **The kinetics of steam methane reforming over a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for the development of small stationary reformers**". *International journal of Hydrogen Energy* v.40, p. 4512-4518, 2015.

Linardi, M. **Hidrogênio e Células a Combustível**. Programa Brasileiro de I&D. Ciência & Tecnologia dos Materiais v. 23, p. 1- 2, 2011.

Lira, R.L.T.C. **Análise e otimização da produção de hidrocarbonetos líquidos via a reação de Fischer Tropsch por meio da tecnologia Gas to Liquid (GTL)**. 2012, 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco.

Nikolaidis, P; Poullikka, A. **A comparative overview of hydrogen production processes**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 6-7, p.597–611, 2017.

Sanabio, Robson, G. **Análise experimental de danos de pistões de motor a gasolina operando com adição de gás Hidroxi**. 2015, 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Rio Grande do Norte.

Shaikh, F; Ji, Q; Fan, Y. **An ecological network analysis of the structure, development and sustainability of China's natural gas supply system security**. *Ecological Indicators* v. 73, p. 235–246, 2017.

Solsvik, J; Haug-Warberg, T; Jakobsen, H, A. **Implementation of chemical reaction equilibrium by Gibbs and Helmholtz energies in tubular reactor models: Application to the steam–methane reforming**. [*Chemical Engineering Science*.v.140](#), p. 261-278, 2016.

Sheikhs vs Shale. The Economist. Disponível em

<<http://www.economist.com/news/leaders/21635472-economics-oil-have-changed-some-businesses-will-go-bust-market-will-be>>. Acesso em 04 Fev. 2016.

Sunny, A; Solomon, P.A; Aparna, K. **Syngas production from regasified liquefied natural gas and its simulation using Aspen HYSYS**. [*Journal of Natural Gas Science and Engineering* v. 30](#), p 176-181, 2016.

Yuan, et al. (incluindo todos os autores) **Heat transfer and energy storage performance of steam methane reforming in a tubular reactor**. [*Applied Thermal Engineering*](#) v. 125, p. 633-643, 2017.