

ANÁLISE TERMODINÂMICA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA REFORMA A VAPOR DO METANO UTILIZANDO A METODOLOGIA DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS POR MEIO DO *SOFTWARE* LIVRE TeS

Carlos Henrique Oliveira Cunha¹, Julles Mitoura dos Santos Júnior², Annamaria Dória Souza Vidotti¹, Antonio Carlos Daltro de Freitas¹

¹Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, Brasil (acd.freitas@ufma.br)

²Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, Brasil

Resumo: O presente trabalho objetiva determinar as condições ótimas para produção de hidrogênio através da reação de reforma a vapor do metano com o uso do *software* TeS (*Thermodynamic Equilibrium Simulation*) na forma de um problema de minimização da energia de Gibbs. Para tanto, os resultados calculados neste trabalho foram comparados com resultados simulados e dados experimentais reportados da literatura em condições operacionais semelhantes. Concluiu-se que os resultados simulados no TeS são consistentes, confiáveis e válidos, podendo ser empregados na análise termodinâmica de sistemas reacionais complexos do tipo gás-vapor, como o da reforma a vapor de metano.

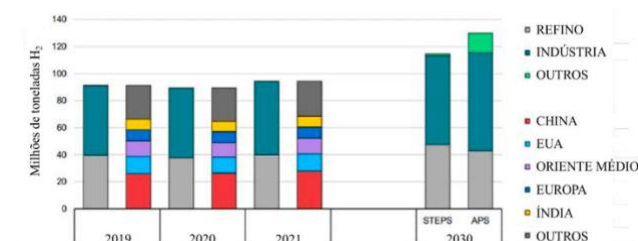
Palavras-chave: Produção de hidrogênio. Reforma a vapor de metano. Minimização da energia de Gibbs. *Software* TeS.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis, considerando o seu caráter essencial para a existência e sobrevivência da sociedade, representam uma classe especial de estudos e caracterização, sobretudo devido a uma necessidade crescente por quantidades de energia para a produção de bens, serviços e a garantia do funcionamento de máquinas, equipamentos e veículos (Miranda, 2013). Atualmente, sabe-se que as fontes de energia não renováveis representam mais da metade da matriz energética global (IEA, 2023). Nesse contexto, entra o hidrogênio como uma alternativa de combustível. Segundo Miranda (2013) projetou, até 2080, as necessidades energéticas serão supridas essencialmente por hidrogênio. Ele ressaltou ainda que o início da era do hidrogênio não envolverá apenas o uso direto dele, mas sobretudo de compostos que o contêm em alta densidade. De fato, o hidrogênio tem despertado cada vez mais interesse como um vetor de energia. Isso porque, além de ser muito abundante, possui a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido (Oliveira *et al.*, 2011). Nos últimos anos, com o aumento na busca por fontes de energia que busquem cortar a emissão de dióxido de carbono, a demanda de hidrogênio tem crescido exponencialmente (Szablowski *et al.*, 2025). Em 2021, a demanda pelo gás foi de 94 milhões de toneladas, segundo mostra um relatório da Agência Internacional de Energia – Figura 1. Apesar disso, produzir hidrogênio não é uma tarefa muito simples, haja vista que o componente, por ser muito ativo, é normalmente encontrado combinado com outros elementos, como o oxigênio na água ou

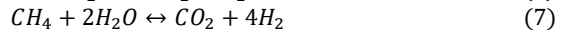
com o carbono na maioria dos compostos orgânicos (Estêvão, 2008).

Figura 1 – Demanda de hidrogênio e previsão de demanda em 2030 divididas por país e uso.



Desta forma, foram desenvolvidos alguns métodos em escala industrial para a obtenção do hidrogênio isolado, como a gaseificação da biomassa, eletrólise de água, reforma oxidativa ou ainda a reforma a vapor do metano (Oliveira *et al.*, 2011). De maneira que em 2021, a produção global de hidrogênio foi predominantemente proveniente da reforma do metano a vapor (62%), seguida pela gaseificação do carvão (19%), reforma da nafta (18%) em refinarias como subproduto (IEA, 2022).

A reforma a vapor de metano consiste em uma reação entre vapor de água e metano, gerando um gás de síntese com razão H_2/CO de aproximadamente 3, fazendo com que esse processo seja mais adequado para a produção de hidrogênio (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002). Essa reação se torna complexa uma vez que, no meio reacional, várias outras sub reações ocorrem simultaneamente. As principais reações que podem ocorrer no processo de reforma a vapor são (Freitas, 2012):



O entendimento sobre o funcionamento termodinâmico de sistemas reacionais complexos, como o da reforma a vapor do metano, é fundamental para o desenvolvimento de projetos e operação de processos nessa área (Júnior, J. M., 2019). Um dos métodos mais eficientes para a resolução de sistemas complexos é a metodologia de minimização da energia de Gibbs. O método é baseado na premissa de que, para um sistema fechado, o estado de equilíbrio corresponde à configuração onde a energia de Gibbs é minimizada, considerando condições de temperatura e pressão constantes. Em termos de reações químicas, isso significa que, em um sistema isolado, as reações acontecem até que a energia de Gibbs total do sistema seja mínima (Levine, 2009). Desse modo, pela complexidade do sistema reacional, se faz necessário a modelagem termodinâmica para escrever as composições em função de parâmetros que influenciam o meio, como pressão, temperatura, composição e outros (Júnior, J. M., 2019).

Neste trabalho usaremos o *software* TeS (*Thermodynamic Equilibrium Simulation*) como ferramenta de simulação para facilitar a análise termodinâmica da reforma a vapor do metano, utilizando o método da minimização da energia de Gibbs para calcular as composições de equilíbrio do sistema reacional. Esse *software* tem a capacidade distintiva de considerar as fases de vapor e sólidos, proporcionando uma representação mais completa e precisa dos sistemas analisados. Além disso, uma das maiores vantagens do TeS é sua acessibilidade, por se tratar de uma ferramenta gratuita, permitindo o acesso a recursos de simulação termodinâmica de alta qualidade a baixo custo (Júnior, J. M.; Mariano, 2023). Desse modo, além da importância do estudo termodinâmico da reforma a vapor do metano como uma rota alternativa para a produção de hidrogênio, este trabalho também pretende validar o *software* TeS como ferramenta importante na democratização do acesso a simuladores computacionais para sistemas complexos.

MATERIAL E MÉTODOS

FORMULAÇÃO DO MODELO DE MÍNIMA ENERGIA DE GIBBS NO TeS

A formulação do modelo de mínima energia de Gibbs no TeS foi fornecida por Júnior, J. M. e Mariano (2023) por meio de um arquivo em PDF de acesso livre aos usuários. O modelo no *software* é

baseado em uma programação não linear, considerando a possível formação da fase gás e de uma possível fase sólida composta por coque (C_s), podendo ser determinada conforme a equação (8).

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \left(\mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i^k}{f_i^0} \right) \quad (8)$$

Para que essa relação apresente relevância física, precisa estar relacionada com duas restrições fundamentais, a primeira se relaciona com o princípio da não-negatividade em relação ao número de mols, representada na equação (9), em adição a uma restrição no balanço molar dado por um balanço atômico para sistemas reativos, representada na equação (10) (Castier 2009 e Castier *et al.*, 1989).

$$n_i^k \geq 0, i = 1, \dots, NC, k = 1, \dots, NF \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot \left(\sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^0, m = 1, \dots, NE \quad (10)$$

Essa abordagem é dita como não estequiométrica (Castillo e Grossman, 1981). Onde NC é o número de componentes presentes no sistema, NF é o número de fases formadas nas condições de pressão e de temperatura estipuladas, a_{mi} é o número de átomos do elemento i no componente i e NE é o número de elementos que possuem o átomo em questão em sua composição.

Escrevendo a energia de Gibbs para esse sistema, considerando as fases gás e sólida previamente citadas, chegamos a:

$$G(T, P, n_i^g, n_i^s) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^g(T, P, y_i) \cdot n_i^g + \mu_i^s n_i^s \quad (11)$$

Em que:

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P + RT \ln y_i + RT \ln \hat{\phi}_i \quad (12)$$

Onde $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i nas condições estabelecidas e y_i é a composição do componente i na fase vapor.

O potencial químico do componente i puro no estado de referência (μ_i^0) não é tabelado para qualquer condição de temperatura e de pressão, mas geralmente, na temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm, os valores de $\mu_i^g(T, P)$ podem ser determinados a partir dos valores de formação utilizando as seguintes relações termodinâmicas:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^g}{RT} \right) = - \frac{\bar{H}_i^g}{RT^2} \quad i = 1, \dots, NC \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i^g}{\partial T} \right) = Cp_i^g \quad i = 1, \dots, NC \quad (14)$$

O termo de capacidade calorífica do composto i (Cp_i^g) é representado, no TeS, pelo polinômio abaixo:

$$Cp_i^g = Cpa_i + Cpb_i T + Cpc_i T^2 + Cpd_i T^{-2} \quad (15)$$

As não idealidades da fase vapor, determinadas através do coeficiente de fugacidade do componente i na mistura ($\hat{\phi}_i$), podem ser

determinadas no TeS a partir de diferentes equações de estado (EoS), dentre elas:

1 – O modelo ideal: para o qual o ϕ_i será considerado como sendo igual a 1 (fase vapor ideal);

2 – A EoS de Peng Robinson (PR): nesse caso é utilizada a EoS de PR para o cálculo de ϕ_i , sendo a EoS de PR representada por:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (16)$$

3 – A EoS de Redlich-Kwong (RK): nesse caso é utilizada a EoS de RK para o cálculo de ϕ_i , sendo a EoS de RK representada por:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)} \quad (17)$$

4 – A EoS de Soave-Redlich-Kwong (SRK): nesse caso é utilizada a EoS de SRK para o cálculo de ϕ_i , sendo a EoS de SRK representada por:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)} \quad (18)$$

5 – A EoS de van der Waals (vdW): nesse caso é utilizada a EoS de vdW para o cálculo de ϕ , sendo a EoS de vdW representada por:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (19)$$

Metodologias similares são descritas na literature, como por exemplo no trabalho de Rossi *et al.* (2011).

Segundo os criadores do *software*, o uso dessas equações de estado possibilita ao usuário avaliar os processos dentro de uma ampla faixa de pressões e temperaturas, de acordo com as necessidades e características da reação. Para a minimização da equação da energia de Gibbs, sujeita as restrições de não negatividade do número de mols e do balanço de átomos, as variáveis de decisão são os números de mols das fases gás e sólida e da própria energia de Gibbs do sistema. As outras quantidades (T , P e $\mu_i^0(T, P)$) são parâmetros, isto é, permanecem constantes ao longo dos processos de otimização, podendo assim ser previamente calculados.

ESTRATÉGIAS COMPUTACIONAIS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS AVALIADAS

O *software* TeS, como dito anteriormente, apresenta cinco equações de estado para uso: a do modelo ideal e as equações de Peng-Robinson (PR), Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK) e a van der Waals (vdW).

Assim, como não houveram divergências significativas, e considerando às condições operacionais extremas em que a reforma a vapor do metano ocorre, optou-se por realizar as simulações utilizando a equação de Peng-Robinson (PR). Essa equação é amplamente reconhecida por sua precisão em descrever o comportamento de gases reais,

especialmente em condições críticas e próximas ao ponto crítico, onde outras equações, como a de vdW ou RK podem falhar (Peng; Robinson, 1976).

A fim de validar a metodologia de minimização de Gibbs feita por meio do *software*, comparou-se os dados calculados de números de mols produzidos de hidrogênio por Lutz *et al.* (2003), Ávila-Neto *et al.* (2009) e Freitas (2012) com dados simulados pelo TeS nas condições de pressão, temperatura e razão S/C similares as dos autores citados, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Condições operacionais de simulação de reforma a vapor do metano encontradas na literatura para comparação com os dados calculados através do TeS.

Fonte	Faixa de Pressão (Bar)	Faixa de Temperatura (K)	Razão molar (S/C)	Formação de coque (C _S)
Ávila-Neto <i>et al.</i> (2009)	1,01	373 - 1273	2,0	Considera
Freitas (2012)	1,01	600 - 1600	2,0	Considera
Lutz <i>et al.</i> (2003)	10,13	773 - 1273	2,0	Não considera*

* Essa consideração foi concluída por Ávila-Neto *et al.* (2009) e Freitas (2012).

Para verificar as condições operacionais em situações reais, comparou-se os resultados simulados pelo TeS com dados experimentais reportados da literatura. Esses dados foram provenientes de Schadel *et al.* (2009), Rakass *et al.* (2006) e Zhai *et al.* (2011) e foram utilizados por apresentarem resultados para reatores isotérmicos, visto que o TeS utiliza o método de minimização da energia de Gibbs para gerar seus resultados.

Devido à ausência de dados experimentais que relacionem número de mols de hidrogênio produzido em função da temperatura no processo de reforma a vapor de metano, os resultados simulados foram comparados com dados experimentais de conversão de CH_4 , uma vez que estes são mais facilmente encontrados nos trabalhos citados. A conversão do metano foi calculada através do *software* Excel por meio da equação (20) em condições operacionais apresentadas na Tabela 2.

$$\text{Conversão } CH_4 = \left(\frac{\eta_{CH_4}^i - \eta_{CH_4}^f}{\eta_{CH_4}^i} \right) \times 100\% \quad (20)$$

Sendo $\eta_{CH_4}^i$ o número de mols de metano na alimentação e $\eta_{CH_4}^f$ não convertidos na reação.

Para ter uma melhor representação dos resultados calculados pelos autores que desconsideram a formação de carbono sólido e, ainda, dos dados experimentais reportados, as simulações no

TeS supuseram inibição da formação de carbono sólido para se assemelhar ao efeito catalítico.

Destaca-se ainda que tanto os resultados simulados de Lutz *et al.* (2003), Ávila-Neto *et al.* (2009) e Freitas (2012), quanto os dados experimentais de Schadel *et al.* (2009), Rakass *et al.* (2006) e Zhai *et al.* (2011) foram disponibilizados de forma gráfica. Assim, utilizou-se do *software* WebPlotDigitizer, acessível em qualquer navegador de internet, para extraí-los. Para o cálculo do erro relativo médio entre os pontos cálculos neste trabalho e os demais, utilizou-se a equação (21).

$$ERM (\%) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{TeS} - y_i}{y_i} \right) \times 100 \quad (21)$$

Sendo x_{TeS} o dado calculado no TeS e y_i o dado de outro autor que se quer comparar.

Tabela 2 - Condições operacionais de reforma a vapor do metano encontradas na literatura com dados experimentais para comparação com os dados calculados através do TeS.

Fonte	Faixa de Pressão (Bar)	Faixa de Temperatura (K)	Razão molar (S/C)	Catalizador
Rakass <i>et al.</i> (2006)	1,01	573 - 973	2,0	Ni
Schadel <i>et al.</i> (2009)	1,05	673 - 1173	2,2	Rh
Zhai <i>et al.</i> (2011)	1,01	873 - 1173	3,0	Ni/Al ₂ O ₃

Após estas validações, a reforma a vapor de metano foi simulada por meio do TeS nas seguintes condições operacionais:

- I. Para análise da influência da pressão:
 - Temperatura (K): de 573K – 1273K (em 15 pontos distintos);
 - Pressão (Bar): de 1,0 bar – 10,0 bar (em 3 pontos distintos);
 - Razão CH_4/H_2O (S/C): 2,0 (fixa).
- II. Para análise da influência da temperatura:
 - Temperatura (K): de 573K – 1273K (em 15 pontos distintos);
 - Pressão (Bar): de 1,0 bar (fixa);
 - Razão CH_4/H_2O (S/C): 2,0 (fixa).
- III. Para análise da influência razão S/C na alimentação:
 - Temperatura (K): de 573K – 1273K (em 15 pontos distintos);
 - Pressão (Bar): de 1,0 bar (fixa);

- Razão CH_4/H_2O (S/C): 1,0; 2,0 e 3,0.

IV. Para análise da influência da deposição de coque (C_S):

- Temperatura (K): de 573K – 1273K (em 15 pontos distintos);
- Pressão (Bar): de 1,0 bar (fixa);
- Razão CH_4/H_2O (S/C): 1,0 e 3,0;
- Uma simulação considerando inibição de carbono sólido e outra sem inibição de componente.

V. Para análise das variáveis combinadas:

- Temperatura (K): de 573K – 1273K (em 15 pontos distintos);
- Pressão (Bar): de 1,0 bar – 10,0 bar (em 11 pontos distintos);
- Razão CH_4/H_2O (S/C): 3,0;
- Sem inibição de componente.

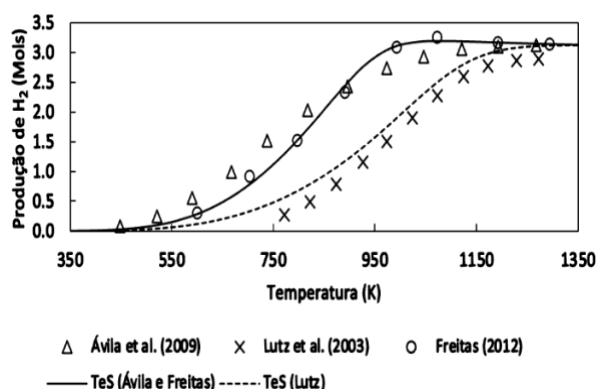
No caso das condições I, II e III, as simulações foram realizadas sem considerar inibição de componentes. Em I e II, os resultados gráficos foram obtidos pelo próprio TeS – Figuras 4, 5, 8, 9 e 10. Já em III e IV, os dados foram extraídos e tratados graficamente pelo *software* Excel. Desse modo, pode-se analisar a influência desses diferentes parâmetros e considerações no processo de reforma a vapor de metano. Além disso, para verificar a influência das condições operacionais combinadas, analisou-se as composições no equilíbrio termodinâmico para a condição V. Com isso, pode-se determinar as condições ótimas de produção de hidrogênio por meio dessa rota de produção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

COMPARAÇÃO COM DADOS SIMULADOS

Os resultados de produção de hidrogênio provenientes da simulação de reforma a vapor de metano realizados pelo *software* TeS mostraram boa concordância com os resultados calculados por Ávila *et al.* (2009) e Lutz *et al.* (2003), apesar de terem erro relativo médio de 25,2% e 26,7%, respectivamente. Isso ocorre porque mesmo as condições operacionais das simulações através do TeS serem semelhantes, as metodologias apresentadas pelos autores têm algumas diferentes em relações à adotada neste trabalho, apesar destes também realizarem por meio de equilíbrios termodinâmicos.

Figura 2 – Dados simulados no TeS comparados com resultados simulados de outros autores, em condições operacionais semelhantes, sobre produção de hidrogênio por reforma a vapor de metano.



Ávila *et al.* (2009), através do *software* Scilab, utilizam duas metodologias de cálculo distintas: a avaliação da constante de equilíbrio e a de multiplicadores de Lagrange. Lutz *et al.* (2003) utilizam o *software* Chemkin para o cálculo de equilíbrio termodinâmico, mas aborda uma metodologia diferente para a modelagem do seu reformador de membrana. Além disso, observa-se na Figura 2 que os resultados calculados de Lutz *et al.* (2003) estão abaixo dos calculados por este trabalho. Isso ocorre o autor considerou baixa a eficiência térmica do seu reator, próxima de 85%.

Freitas (2012) utiliza a mesma metodologia adotada neste trabalho, minimização da energia de Gibbs, e calculou seus resultados através do *software* GAMS 23.1. De maneira que o erro relativo médio dos dados calculados no TeS foi de 3,3%. Esses desvios estão relacionados a extração dos dados do autor por meio do *software* WebPlotDigitizer, uma vez que estes foram fornecidos graficamente. Assim, isto confirma a explicação sobre os cálculos de Ávila *et al.* (2009) e Lutz *et al.* (2003) terem erros maiores do que os de Freitas (2012).

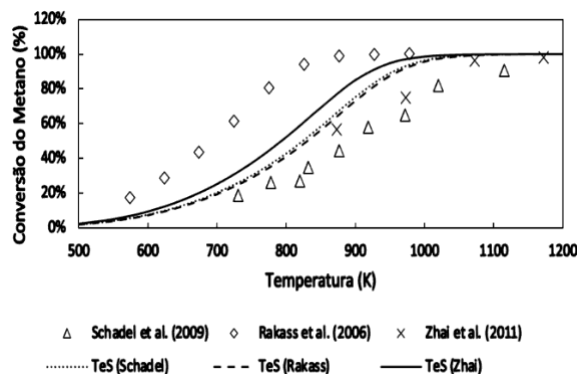
COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS

Ao comparar os dados experimentais de conversão de metano Schadel *et al.* (2009), Rakass *et al.* (2006) e Zhai *et al.* (2011) com os resultados calculados neste trabalho, observa-se que há divergência significativa, com erro relativo médio de 41,4%, 47,9% e 17,7%, respectivamente. Apesar das condições operacionais simuladas serem semelhantes as condições experimentais realizadas pelos autores, essa divergência pode ser explicada por alguns fatores específicos: como o tipo de reator e o tipo de catalizador utilizado em cada experimento, além do tempo de residência.

Os diferentes tipos de reatores podem tornar a conversão mais ou menos eficientes. Schadel *et al.* (2009) utilizam um reator de fluxo tubular feito de cerâmica e pedras naturais, diferente de Zhai *et al.* (2011) que utilizam um reator de microcanais. Conforme a Figura 3 apresenta, os resultados de Zhai

et al. (2011) se aproximam dos resultados calculados neste trabalho, diferente de Schadel *et al.* (2009) que divergem significativamente para mais.

Figura 3 – Dados simulados no TeS comparados com dados experimentais de outros autores sobre conversão de metano por reforma a vapor.



Além disso, o fator de usarem catalizadores diferentes, conforme a Tabela 2, tendem a obterem resultados diferentes entre si. Isso porque um determinado catalizador pode favorecer uma reação específica no meio reacional ou não (Freitas, 2012). Um outro fator relevante é o tempo de residência nos reatores. A metodologia de minimização da energia de Gibbs não considera o tempo como uma variável, de maneira que não é possível saber se os dados experimentais estavam em condição de equilíbrio para que se possam compará-los com os resultados simulados de modo mais efetivo.

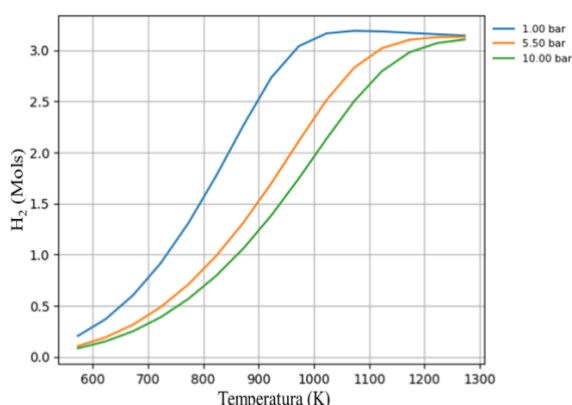
Entretanto, apesar das divergências, os resultados simulados mostraram tendências de crescimento de conversão do metano semelhantes aos dados experimentais, com conversão total em temperaturas próximas a 1000K. Esses resultados são fundamentais na validação da metodologia como solução para sistemas reacionais complexos.

EFEITO DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO, TEMPERATURA, RAZÃO CH_4/H_2O E DEPOSIÇÃO DE COQUE NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Efeito da pressão

O efeito da pressão sobre a produção de hidrogênio pode ser observado na Figura 4. Nela, pode-se verificar que o aumento da pressão do sistema resulta numa diminuição na quantidade de mols de hidrogênio produzidos. Entretanto, esse efeito é mais significativo na faixa de temperatura entre 600K e 1200K. Em temperaturas mais baixas ou mais altas do que essa faixa, esse efeito é mínimo, porém ainda existe.

Figura 4 – Produção de hidrogênio em função da temperatura nas pressões 1,0; 5,5 e 10,0 bar e razão S/C = 2,0.

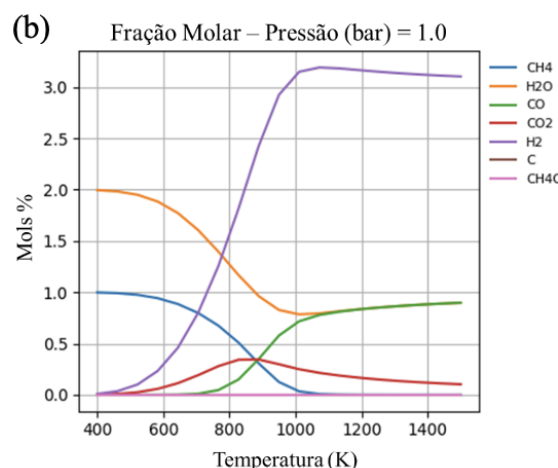
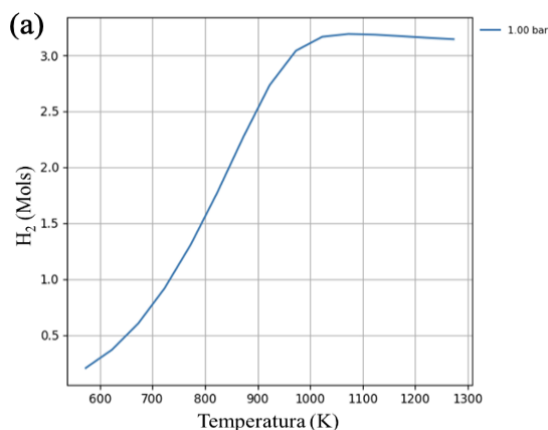


Estes resultados estão de acordo com a literatura, uma vez que a elevação da pressão desfavorece a conversão tanto do metano quanto do vapor de água no meio reacional (Freitas, 2012). Esse efeito também pode ser observado no trabalho de Liu *et al.* (2002) e ocorre devido ao efeito de Le Chatelier, em que o aumento da pressão desloca a reação de reforma, equação (5), para a esquerda. Para reações gasosas, se a pressão for aumentada, o sistema tende a deslocar o equilíbrio para o lado com menos moléculas de gás, a fim de reduzir a pressão. Desse modo, a produção de hidrogênio à pressão de 1,0 bar é a que apresenta melhor eficiência.

Efeito da temperatura

Conforme pode ser observado na Figura 5 (a), a elevação na temperatura resulta em um aumento da produção de hidrogênio. Essa elevação, favorece as reações de reforma do metano principalmente na faixa de temperatura entre 600K e 1000K, equações (5) e (7). Entretanto, verifica-se que a produção de hidrogênio, logo após se estabilizar ao redor de 1000K, começa a cair em temperaturas acima de 1100K.

Figura 5 – (a) Produção de hidrogênio em função da temperatura à pressão de 1,0 bar e razão S/C = 2,0; (b) Composição de equilíbrio nas mesmas condições de (a).



Esse efeito é esperado uma vez que, em temperaturas extremas, há um favorecimento da reação de deslocamento de gás de água (6) que começa a se tornar dominante. Assim, conforme a Figura 5 (b), à medida que o CO₂ é consumido na formação de CO e H₂O, o hidrogênio produzido é então consumido nesta reação, reduzindo a sua quantidade (Rostrup-Nielsen; Christensen, 2007).

Efeito da razão CH_4/H_2O (S/C)

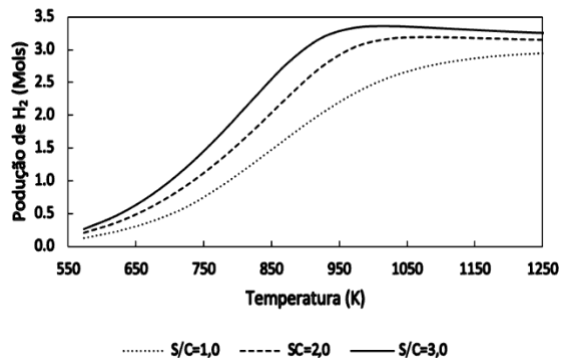
Uma condição importante no processo de reforma a vapor de metano é a razão S/C na alimentação. Ao analisar a Figura 6 observa-se que um aumento dessa razão produz um aumento na quantidade de mols de hidrogênio. Esse comportamento é explicado pelo favorecimento da reação de *water-gas-shift*, equação (6), como excesso de água no sistema, resultando no consumo do CO produzido para produzir mais H₂ e CO₂ (Freitas, 2012). Outros autores, como Lutz *et al.* (2003) também obtiveram resultados semelhantes.

Além disso, é possível verificar ainda que, nas três razões simuladas em igual condição de pressão e temperatura, a produção de hidrogênio tende a ser próxima de 3 mols, ou 3 vezes o que entra de metano. Isso ocorre devido a estequiometria da reação de reforma a vapor. Entretanto, observa-se também que a razão S/C igual 3 tende a cair na quantidade de hidrogênio produzido em temperaturas acima de 1000K. Esse resultado é esperado, pois se a razão S/C for muito alta, em temperaturas mais elevadas, formará vapor d'água em excesso, o que pode resultar em uma reação excessiva de deslocamento de gás de água (Rostrup-Nielsen; Sehested, 2002). Esse efeito pode ser observado na Figura 5 (b).

O efeito mais significativo na diferença da razão S/C para produção de hidrogênio ocorre na faixa de temperatura entre 850K e 1050K. É nessa faixa em que as reações de reforma e de descolamento de água são favorecidas, equações (5), (6) e (7). Desse modo, verifica-se que em razões próximas a 3, a produção de

hidrogênio é mais efetiva, visto esse o objetivo da análise.

Figura 6 – Influência da variação da razão S/C na produção de hidrogênio à pressão de 1 bar.



O efeito mais significativo da razão S/C na produção de hidrogênio ocorre na faixa de temperatura entre 850K e 1050K. É nessa faixa em que a reação global de reforma a vapor de metano é favorecida. Desse modo, verifica-se que em razões próximas a 3, a produção de hidrogênio é mais efetiva, visto esse o objetivo da análise.

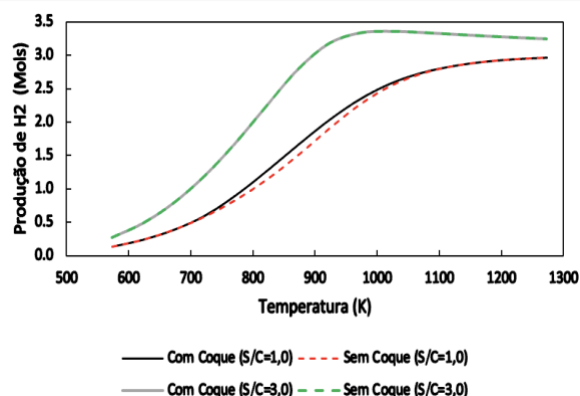
Efeito da deposição de carbono sólido (coque)

A Figura 7 apresenta o efeito da formação de coque na produção de hidrogênio. O *software* TeS traz como opção a possibilidade de inibir ou não um determinado componente, como o carbono sólido. Essa condição é importa, visto que a presença de catalizadores em sistemas de reforma a vapor de metano inibe a formação de coque (Rostrup-Nielsen; Sehested, 2002).

Ao analisar a Figura 7, verifica-se que a formação de coque eleva a produção de hidrogênio para a razão S/C=1,0, na faixa de temperatura entre 750K e 1000K. O contrário também é válido, isto é, ao inibir a formação de coque, a produção de hidrogênio diminui. Esse efeito ocorre porque essa faixa de temperatura favorece a reação de deposição do metano (2). Além disso, reações secundárias como as equações (1), (3) e (4), as chamadas reações de coqueamento, não são consideradas.

Uma outra observação interessante é que em razões S/C maiores, a inibição ou não de carbono sólido é insignificante. O excesso de água no sistema favorece as reações de reforma de metano, diferente do que ocorre em razões iguais ou menores que 1,0. Nessas condições, a falta de moléculas de água em temperaturas elevadas favorece a reação de deposição do metano e consequente formação de hidrogênio e carbono sólido. Assim, inibindo a formação de coque, a produção de hidrogênio por essa reação cai significativamente. Resultados similares aos observados nesse trabalho são descritos por Paschchenko e Makarov (2021).

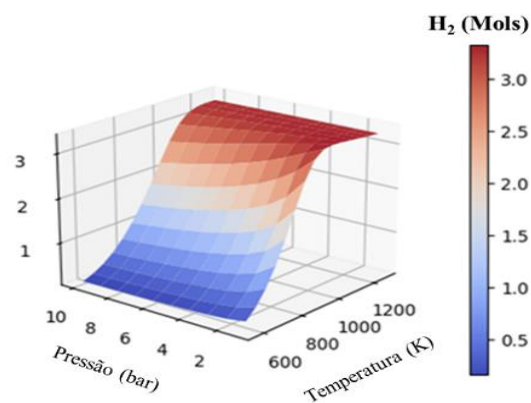
Figura 7 – Influência da formação de carbono sólido (coque) na produção de hidrogênio.



EFEITO COMBINADO DAS DIFERENTES VARIÁVEIS

Analizados os efeitos de pressão, temperatura e razão S/C individualmente e a inibição ou não de carbono sólido, a Figura 8 traz o efeito destas variáveis combinadas para produção de hidrogênio. No *software* TeS, a razão S/C é fixa, isto é, ele não gera por si resultados gráficos que relacionem esta variável com outras. Deste modo, foi escolhido a razão S/C igual a 3,0 para visualizar e examinar o efeito das variáveis combinadas, visto que esta apresentou melhores resultados de produção de hidrogênio.

Figura 8 – Produção de hidrogênio em função da pressão e da temperatura à razão S/C = 3,0.

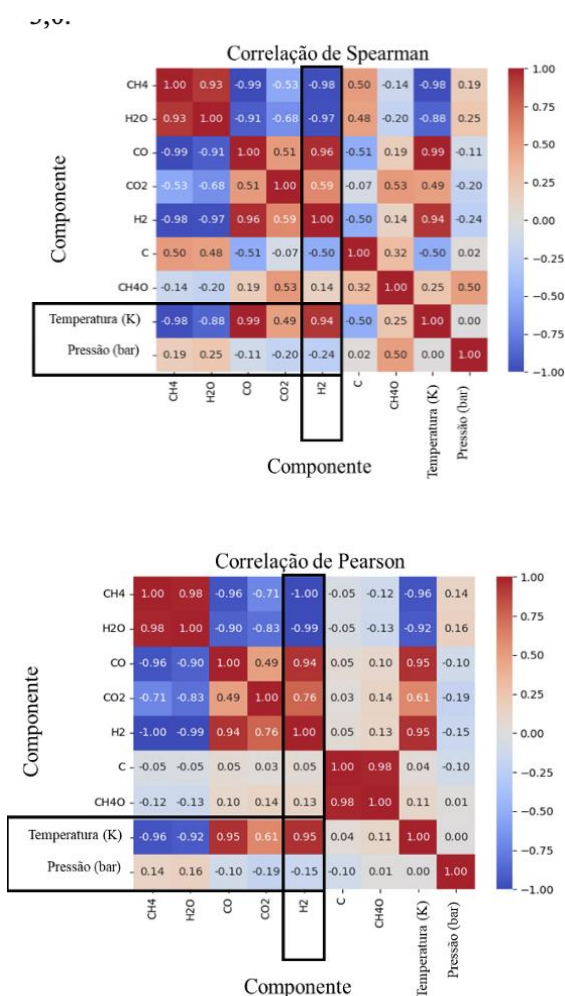


Conforme evidenciado no gráfico de superfície de resposta, Figura 8, o aumento da temperatura eleva a produção de mols de hidrogênio, que também apresenta melhores resultados em pressões próximas de 1 bar. Essa relação também é confirmada pela matriz de correlação, Figura 9. A correlação é uma medida estatística que indica a força e a direção da relação linear entre duas variáveis, sendo útil para entender a relação entre diferentes variáveis estão relacionadas entre si (Freedman *et al.*, 2007). O *software* TeS gera essa matriz tanto pela

correlação de Spearman quanto pela de Pearson, oferecendo uma análise mais detalhada dessas correlações.

Ao analisar ambas as matrizes, tem-se que a correlação do componente hidrogênio com a temperatura é positiva e próxima de 1,00, o que significa que a produção de hidrogênio é proporcional ao aumento da temperatura em uma relação quase linear. A pressão, por outro lado, é negativa e mais próxima de 0,00, significando que o aumento da pressão influencia negativamente na produção de hidrogênio, ainda que sutilmente.

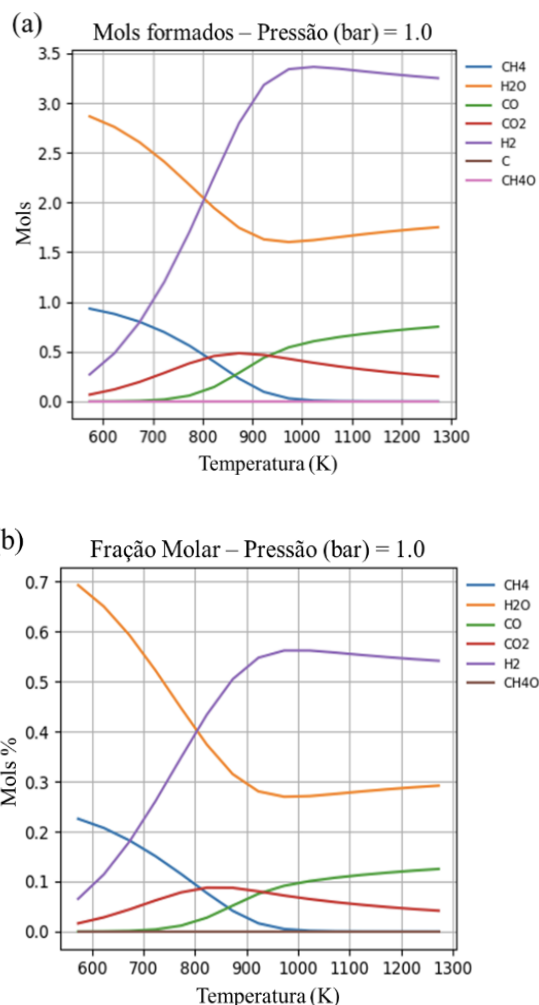
Figura 9 – Matriz de correlação dos componentes da reforma a vapor de metano à razão S/C = 3,0.



A Figura 10 (a) apresenta o comportamento dos diferentes componentes envolvidos na reação de reforma a vapor do metano em função da temperatura. Ao analisá-la, verifica-se que não há formação de carbono sólido nestas condições operacionais. Assim, as equações de coqueamento, equações (1), (2), (3) e (4) não se desenvolvem significativamente.

Figura 10 – (a) Perfil da formação de mols e (b) fração molar dos componentes da reforma a vapor de metano

em equilíbrio termodinâmico à pressão de 1,0 bar e razão S/C = 3,0.



Analisando os demais componentes, nota-se que com o aumento da temperatura, os mols de metano e vapor de água vão sendo consumidos formando principalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio, este último em maior proporção. Esse comportamento ocorre na faixa de temperatura entre 600K a 900K, onde as reações de reforma de metano, equações (5) e (7), e reação de *water-gas-shift* (6) prevalecem.

A partir de 900K, os mols de dióxido de carbono passam a ser consumidos em vez de produzidos, os mols de água se estabilizam, os de hidrogênio aumentam em ritmo menor, semelhante ao de consumo de metano. Entretanto os mols de monóxido aumentam consideravelmente. Esse efeito ocorre porque embora as reações de reforma de metano ainda prevaleçam, a reação de *water-gas-shift* começa a se deslocar para a esquerda, consumindo dióxido de carbono e produzindo monóxido de carbono. Além disso, a baixa concentração de metano começa a enfraquecer as reações de reforma que produzem o hidrogênio.



Por fim, a partir de 1000K, o metano está quase totalmente consumido e a reação de *water-gas-shift* prevalece sobre as demais. Como consequência, os mols de hidrogênio começam a ser consumidos, enquanto mols de vapor de água, que estavam sendo consumidos, passam a serem produzidos. Esse comportamento é importante ser analisado, uma vez que o foco deste trabalho é maximizar a produção do hidrogênio.

Dessa forma, uma informação relevante é a máxima fração molar do hidrogênio. Essa condição ocorre em temperaturas próximas a 1000K, quando a fração molar chega a 56%. Na indústria, objetivando isolar o hidrogênio, os processos pós-reforma a vapor de metano se concentram na purificação do produto desejado. Assim, quanto maior a concentração desse produto, mais facilmente ele poderá ser isolado a um custo mais viável.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi verificada as condições ótimas de produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor de metano utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs através do *software* TeS. Os resultados simulados por meio dele em condições operacionais semelhantes aos gerados por Lutz *et al.* (2003), Ávila-Neto *et al.* (2009) e Freitas (2012), obtiveram erros relativos médios de 26,7%, 25,2% e 3,3%, respectivamente. Considerando as diferentes metodologias adotadas por estes autores, entende-se que o TeS consegue apresentar resultados semelhantes aos de *softwares* consolidados como o Chemkin, Scilab e GAMS 23.1. Além disso, o modelo de minimização da energia de Gibbs no TeS é totalmente preditivo e baseado na metodologia de região de confiança, garantindo que as soluções encontradas respeitem as condições termodinâmicas do sistema.

Já em relação aos dados experimentais de Schadel *et al.* (2009), Rakass *et al.* (2006) e Zhai *et al.* (2011), os erros relativos médios foram de 41,4%, 47,9% e 17,7%, respectivamente. Apesar das divergências significativas atribuídas às condições diversas, como tipo de reator, tipo de catalizador e o tempo de residência em cada reator, os dados experimentais mostraram boa capacidade de predição do comportamento reacional. Dessa forma, pode-se inferir que os resultados simulados no TeS são consistentes, confiáveis e válidos, podendo ser empregados na análise termodinâmica de sistemas reacionais complexos do tipo gás-vapor como o da reforma a vapor de metano.

Quanto às variáveis pressão, temperatura e razão CH_4/H_2O (S/C), verificou-se forte influência na produção de hidrogênio. O aumento da pressão diminui a formação de hidrogênio, sendo mais significativo na faixa de temperatura entre 600K e

1200K. Por outro lado, a elevação da temperatura aumenta sua formação, condição que se inverte em temperaturas superiores a 1000K, quando há uma diminuição da produção devido ao favorecimento da reação de deslocamento de gás de água. Além disso, o aumento da razão S/C aumenta a produção de hidrogênio, sendo que em razões superiores a 3,0 com temperaturas acima de 1000K, o número de mols de hidrogênio diminui devido ao excesso de vapor.

Além disso, a produção de hidrogênio considerando a inibição de coque é melhor do que na não inibição, uma vez que, ao inibir, inviabiliza a produção de hidrogênio por meio da reação de deposição do metano. Uma outra observação é que a inibição ou não de coque em razões S/C maiores que 1 é insignificante, uma vez que o excesso de vapor favorece as reações de reforma a vapor do metano. Com estas observações, conclui-se que as condições ótimas para a produção de hidrogênio são em pressões próximas a 1 bar, temperaturas na faixa de 900K e 1000K e razão S/C em torno de 3,0. Nestas condições, o hidrogênio atinge sua fração molar máxima, em torno de 56%, o que é ideal em processos de purificação pós reforma a vapor de metano.

AGRADECIMENTOS

À Deus, Senhor e Criador de todas as coisas e aos professores Annamaria Dória Souza Vidotti e Antonio Carlos Daltro de Freitas pela valorosa contribuição neste trabalho, sem a qual não seria possível executá-lo.

REFERÊNCIAS

- ÁVILA-NETO, C. N.; DANTAS, S. C.; SILVA, F. A.; FRANCO, T. V.; ROMANIELO, L. L.; HORI, C. E.; ASSIS, A. J. Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 1, n. 3, p. 205-215, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2009.07.003>. Acesso em: 24 fev. 2025.
- CASTIER, M. Solution of the isochoric-isoenergetic flash problem by direct entropy maximization. **Fluid Phase Equilibria**, v. 276, p. 7-17, 2009.
- CASTIER, M.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in non-ideal systems. **Chemical Engineering Science**, v. 44, p. 237-248, 1989.
- CASTILLO, J.; GROSSMAN, I. E. Computation of phase and chemical equilibria. **Computers & Chemical Engineering**, v. 5, p. 99-108, 1981.
- ESTÊVÃO, Tânia E. Rodrigues. **O hidrogênio como combustível**. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.



- FREEDMAN, D.; PISANI, R.; PURVES, R. **Statistics**. 4. ed. W. W. Norton & Company, 2007.
- FREITAS, A. C. D. **Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch**. 2012.
- JÚNIOR, Julles Mitoura dos Santos. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos: um estudo acerca da modelagem termodinâmica**. São Luís, 2019. (Trabalho de Conclusão de Curso).
- JÚNIOR, Julles Mitoura dos Santos; MARIANO, Adriano Pinto. **Thermodynamic Equilibrium Simulation**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2023.
- LEPECKI, W. **A energia nuclear e a economia do hidrogênio**. INEE, 2011.
- LIU, Z. W.; JUN, K. W.; ROH, H. S.; PARK, S. E. Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 111, p. 283-287, 2002.
- LUTZ, A. E.; BRADSHAW, R. W.; KELLER, J. O.; WITMER, D. E. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, p. 159-167, 2003.
- MIRANDA, Paulo Emílio V. de. Combustíveis – materiais essenciais para prover energia à nossa sociedade. **Revista Matéria**, v. 18, n. 03, 2013. ISSN 1517-7076.
- Navegador de dados de estatísticas de energia**. Site IEA. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics>. Acesso em: 04 jul. 2024.
- OLIVEIRA, A. C. R.; FERNANDES, N. G. S.; MOREIRA, M. A.; SILVA, R. M. O uso do hidrogênio como fonte de energia. In: **XXXI ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**, 2011, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2011.
- PASHCHENKO, D.; MAKAROV, I. Carbon deposition in steam methane reforming over a Ni-based catalyst: experimental and thermodynamic analysis. **Energy**, v. 222, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119993>.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.
- RAKASS, S.; OUDGHIRI-HASSANI, H.; ROWNTREE, P.; ABATZOGLOU, N. Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 485-496, 2006.
- ROSSI, C. C. R. S. *et al.* Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. **Computers and Chemical Engineering**, v. 35, p. 1226-1237, 2011.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHRISTENSEN, C. H. Steam reforming of methane: A review. **Catalysis Today**, v. 122, n. 1-2, p. 23-33, 2007.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; HANSEN, J. B. Chapter 4 - steam reforming for fuel cells. In: SHEKHAWAT, D.; SPIVEY, J. J.; BERRY, D. A. (Ed.). **Fuel cells: technologies for fuel processing**. Amsterdam: Elsevier, 2011. p. 49-71. DOI: 10.1016/B978-0-444-53563-4.10004-5.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J. K. Hidrogênio e gás de síntese por reforma a vapor e CO₂. **Advances in Catalysis**, 2002.
- SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2002.
- SCHADEL, B. T.; DUISBERG, M.; DEUTSCHMANN, O. Steam reforming of methane, ethane, propane, butane and natural gas over a rhodium-based catalyst. **Catalysis Today**, v. 142, p. 42-51, 2009.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007. 626 p.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2005.
- SZABLOWSKI, L.; WOJCIK, M.; DYBINSKI, O. Review of Steam Methane Reforming as a Method of Hydrogen Production. **Elsevier**, 2025.
- ZHAI, Xuli; CHENG, Yinhong; ZHANG, Zhongtao; JIN, Yong; CHENG, Yi. Steam reforming of methane over Ni catalyst in microchannel reactor. **Department of Chemical Engineering, Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Tsinghua University, Beijing, 100084, PR China; Daqing Chemical Engineering Research Institute of Petrochina, Daqing, 163714, PR China.**