

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**

**Coordenação de Engenharia Química/CCET**

Trabalho de Conclusão de Curso



**CARLOS HENRIQUE OLIVEIRA CUNHA**

**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* TeS**

**SÃO LUÍS**

**2025**

CARLOS HENRIQUE OLIVEIRA CUNHA

**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* TeS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Colegiado de Curso de Engenharia Química  
do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da  
Universidade Federal do Maranhão como parte  
dos requisitos para obtenção do diploma de  
Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Daltro de Freitas

São Luís

2025

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Oliveira Cunha, Carlos Henrique.

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 TeS / Carlos Henrique Oliveira Cunha. - 2025.

45 p.

Orientador(a): Antônio Carlos Daltro de Freitas.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2025.

1. Produção de Hidrogênio. 2. Reforma A Vapor de Metano. 3. Minimização da Energia de Gibbs. 4. Software Tes. I. Daltro de Freitas, Antônio Carlos. II. Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Antônio Carlos Daltro de Freitas  
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Annamaria Doria Souza Vidotti  
DEEQ/CCET/UFMA

---

MSc Jules Mitoura dos Santos Júnior  
FEQ/UNICAMP

**06 de março de 2025**

**DADOS CURRICULARES****Carlos Henrique Oliveira Cunha****NASCIMENTO** 01/10/1999 – MARAJÁ DO SENA/MA**FILIAÇÃO** Franceone de Souza Oliveira  
Hermes Cunha Neto**2018/2025** Curso de Graduação  
Engenharia Química – Universidade Federal do Maranhão

## DEDICATÓRIA

À minha amada avó, que sempre foi fonte de incentivo aos meus estudos!

À minha mãe, a mulher mais guerreira e corajosa que conheço!

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar, agradeço ao meu Deus, Criador dos Céus e da Terra, por ser a minha fonte inesgotável de força e de fé, na qual nada seria possível!

À minha amada avó, Vanilda Bonfim Cunha (*in memoriam*), exemplo de coragem, trabalho e honestidade. Seus ensinamentos valeram uma vida inteira! Sempre te amei!

À minha querida mãe, meu amor, minha inspiração de que na vida tudo é possível se tivermos coragem de vencer mesmo com o medo!

À minha família por ser meu porto seguro, meu ponto de apoio, em especial o meu primo Ramon da Silva Cunha.

Aos meus amigos, José Henrique, Alex Mathaws, Hermes Pontos e Francisco Júnior, por serem os meus melhores e mais queridos amigos, no qual nem o tempo ou ainda a distância nos torna indiferentes.

Aos amigos Frederico Benhur, Maria Luiza Pontes, Bryan Santos, Karinne Rodrigues, Jhébica Alice e Glayne Castro, por estarem comigo desde o início dessa jornada acadêmica.

Às minhas amigas Maristella Monteles e Renata Quaresma, que foram aos poucos ocupando meu coração, cada uma a seu modo, me ajudando muito em momentos em que eu não poderia lhes oferecer nada.

Às minhas vizinhas, Sandra Costa e Vanuza Fontenele, por terem me acolhido em seus lares como um filho.

Às professoras Maria do Carmo Nunes (*in memoriam*), Eunice Raposo Costa e Jandira de Souza Castro e Silva, pelo incentivo e apoio determinantes para que pudesse chegar neste momento.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Daltro de Freitas, pela sua orientação ao longo deste trabalho e de outros na minha graduação. Crédito a ele o meu interesse em programação e termodinâmica, áreas onde me encontrei na Engenharia Química.

Aos meus professores Harvey Alexander e Audirene Amorim, por todo apoio, incentivo e conselhos importantes em momentos decisivos para a minha formação.

Na vida, nenhuma conquista se faz sozinho, sempre há quem lhe ofereça oportunidades!

*"Deus é amor. Quem permanece no amor  
permanece em Deus, e Deus nele."*

— 1 João 4:16



CUNHA, Carlos Henrique Oliveira. **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* TeS**. 2025. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2025.

## RESUMO

O aumento da qualidade de vida da população global tem resultado em uma busca constante por novas fontes de energias, sobretudo renováveis e de baixo impacto socioambiental. Neste contexto, o hidrogênio tem se destacado devido à sua abundância na natureza e alta quantidade de energia por unidade de massa. Em 2021, a demanda pelo gás foi de 94 milhões de toneladas, das quais 62% da produção é proveniente de reforma a vapor de metano. Daí a importância do estudo desta rota de produção. 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. Além disso, busca-se ainda validar o TeS como ferramenta confiável na simulação termodinâmica de processos reacionais complexos. Para tanto, os resultados calculados neste trabalho foram comparados com resultados simulados e dados experimentais reportados da literatura em condições operacionais semelhantes. Além disso, foi investigada a influência das variáveis pressão (1-10 bar), temperatura (573K-1273K), razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  (1, 2 e 3) e deposição de coque isoladamente e combinadas. Desse modo, observou-se que os dados simulados pelo TeS apresentaram boa convergência com resultados calculados por outros autores em *softwares* consolidados como o Chemkin, Scilab e GAMS 23.1. Quanto aos dados experimentais, apesar da alta divergência, os resultados apresentaram boa capacidade de predição do comportamento reacional. As divergências se justificam devido às condições dos experimentos, como tipo de reator, tipo de catalisador e tempo de residência no reator, que influenciam na produção de hidrogênio. Assim, 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. Além disso, os resultados mostraram que o aumento da temperatura, a diminuição da pressão, o aumento da razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  (S/C) e a deposição de coque no sistema reacional são fatores que maximizam a produção de mols de hidrogênio. Esses fatores combinados permitiram concluir que as condições ótimas de produção do hidrogênio se dão em pressões próximas a 1 bar, temperaturas entre 900K e 1000K e razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  (S/C) em torno de 3,0, razão na qual a inibição ou não de coque é insignificante na produção do gás. Nessas condições, a fração molar de hidrogênio atinge o seu valor máximo, 56%, sendo importante na indústria para os processos de purificação pós-reforma a vapor de metano.

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

CUNHA, Carlos Henrique Oliveira Cunha. **Thermodynamic analysis of hydrogen production through methane steam reforming using the Gibbs energy minimization methodology via the TeS software.** Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2025.

## ABSTRACT

The increase in the quality of life of the global population has resulted in a constant search for new energy sources, especially renewable and with low socio-environmental impact. In this context, hydrogen has stood out due to its abundance and large amount of energy per unit of mass. In 2021, the demand for the gas was 94 million tons, of which 62% of the production comes from steam reforming of methane. Hence the importance of studying this production route. The present work aims to determine the optimal conditions for hydrogen production through the steam reforming reaction of methane using the TeS (Thermodynamic Equilibrium Simulation) software in the form of a Gibbs energy minimization problem. In addition, it also seeks to validate TeS as a reliable tool in the thermodynamic simulation of complex reaction processes. For this purpose, the results calculated in this work were compared with simulated results and experimental data reported in the literature under similar operating conditions. Furthermore, the influence of the variables pressure (1-10 bar), temperature (573K-1273K),  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  ratio (1, 2 and 3) and coke deposition were investigated, both separately and in combination. Thus, it was observed that the data simulated by TeS showed good convergence with results calculated by other authors in consolidated software such as Chemkin, Scilab and GAMS 23.1. Regarding the experimental data, despite the high divergence, the results showed good predictive capacity of the reaction behavior. The divergences are justified by the experimental conditions, such as reactor type, catalyst type and reactor residence time, which influence hydrogen production. Thus, it was concluded that the results simulated in TeS are consistent, reliable and valid, and can be used in the thermodynamic analysis of complex gas-steam reaction systems such as methane steam reforming. Furthermore, the results showed that increasing the temperature, decreasing the pressure, increasing the  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  (S/C) ratio and deposition of coke in the reaction system are factors that maximize the production of hydrogen moles. These combined factors allowed us to conclude that the optimal conditions for hydrogen production occur at pressures close to 1 bar, temperatures between 900K and 1000K and a  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  (S/C) ratio of around 3.0, a reason in which the inhibition or not of coke is insignificant in the production of gas. Under these conditions, the molar fraction of hydrogen reaches its maximum value, 56%, being important in the industry for purification processes after steam reforming of methane.

**Keywords:** Hydrogen production. Steam methane reforming. Gibbs energy minimization. TeS software.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Demanda de hidrogênio e previsão de demanda em 2030 divididas por país e uso.....	13
Figura 2 – Interface do <i>software</i> TeS dividida em duas seções: a de inserção de dados e a de análise de resultados.....	21
Figura 3 – 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.....	26
Figura 4 – Dados simulados no TeS comparados com dados experimentais de outros autores sobre conversão de metano por reforma a vapor.....	27
Figura 5 – Produção de hidrogênio em função da temperatura nas pressões 1,0; 5,5 e 10,0 bar e razão S/C = 2,0.....	28
Figura 6 – (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).....	29
Figura 7 – Influência da variação da razão S/C na produção de hidrogênio à pressão de 1 bar.....	30
Figura 8 – Influência da formação de carbono sólido (coque) na produção de hidrogênio.....	31
Figura 9 – Produção de hidrogênio em função da pressão e da temperatura à razão S/C = 3,0.....	31
Figura 10 – Matriz de correlação dos componentes da reforma a vapor de metano à razão S/C = 3,0.....	32
Figura 11 – (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.....	33
Figura 12 – Simulações de produção de hidrogênio em diferentes equações de estado....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições operacionais de simulação de reforma a vapor do metano encontradas na literatura para comparação com os dados calculados através do TeS.....	23
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.....	24
Tabela 3 – Cálculo de erro relativo médio realizado no <i>software</i> Excel.....	38

## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
DADOS CURRICULARES .....	iii
DEDICATÓRIA .....	iv
AGRADECIMENTOS .....	v
EPÍGRAFE .....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT .....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS .....	x
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO .....	15
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
3.1 REFORMA A VAPOR DO METANO PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	16
3.2 ABORDAGEM TERMODINÂMICA PARA SISTEMAS REACIONAIS .....	17
3.3 FORMULAÇÃO DO MODELO DE MÍNIMA ENERGIA DE GIBBS NO TeS 18	
3.4 <i>SOFTWARE</i> TeS ( <i>THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM SIMULATION</i> ) .....	20
3.5. RESULTADOS SIMULADOS REPORTADOS DA LITERATURA .....	22
3.6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS REPORTADOS DA LITERATURA.....	23
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>25</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1 COMPARAÇÃO COM DADOS SIMULADOS .....	28
5.2 COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS.....	29
5.3 EFEITO DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO, TEMPERATURA, RAZÃO $CH_4/H_2O$ E DEPOSIÇÃO DE COQUE NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	30
<b>5.3.1 Efeito da pressão.....</b>	<b>30</b>
<b>5.3.2 Efeito da temperatura .....</b>	<b>31</b>
<b>5.3.3 Efeito da razão <math>CH_4/H_2O</math> (S/C).....</b>	<b>31</b>
<b>5.3.4 Efeito da deposição de carbono sólido (coque) .....</b>	<b>32</b>
5.4 EFEITO COMBINADO DAS DIFERENTES VARIÁVEIS .....	33

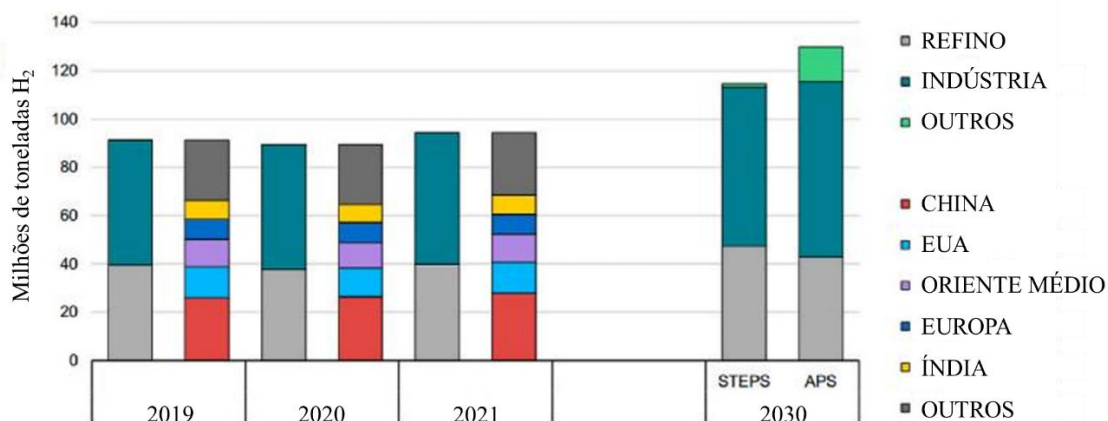
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>37</b>
<b>8. APÊNDICE .....</b>	<b>41</b>
<b>9 ANEXOS .....</b>	<b>43</b>
9.1 RESULTADOS SIMULADOS PELO <i>SOFTWARE</i> TeS COMPARADO COM RESULTADOS CÁLCULOS E DADOS EXPERIMENTAIS DE OUTROS AUTORES E ERROS RELATIVOS MÉDIOS. ....	43
9.2 GRÁFICOS DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DOS COMPONENTES ENVOLVIDOS NA REFORMA A VAPOR DE METANO. RAZÃO S/C=3,0.....	44

## 1 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.



Fonte: (IEA, 2022).

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.



## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho visa determinar as condições ótimas para produção de hidrogênio via reforma a vapor do metano, utilizando o *software* TeS (Thermodynamic Equilibrium Simulation) para resolver um problema de minimização da energia de Gibbs. Além disso, busca-se ainda validar o TeS como ferramenta confiável na simulação termodinâmica de processos reacionais complexos, comparando seus resultados com dados experimentais e teóricos da literatura. O estudo justifica-se pela crescente demanda por fontes de energia limpas, como o hidrogênio, e pela necessidade de métodos computacionais precisos para otimizar sua produção. O TeS é um *software* gratuito desenvolvido na UNICAMP que simula equilíbrios termodinâmicos através da minimização da energia de Gibbs. Ele calcula composições de equilíbrio em sistemas reacionais e modela não idealidades da fase vapor usando diversas equações de estado, incluindo as de Peng-Robinson (PR), Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK) e van der Waals (vdW).

### 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

São objetivos específicos deste trabalho:

- Comparar dados simulados neste trabalho com dados simulados de reforma a vapor do metano reportado da literatura, em condições operacionais semelhantes, para validação do *software* TeS;
- Comparar dados simulados neste trabalho com resultados experimentais de reforma a vapor do metano reportado da literatura, em condições operacionais semelhantes;
- Avaliar os efeitos das alterações nas condições operacionais (pressão, temperatura e composição de alimentação) sobre o comportamento da produção de hidrogênio;
- Analisar a influência da formação de coque na produção de hidrogênio;
- Analisar o efeito combinado das diferentes variáveis operacionais (pressão, temperatura e composição de alimentação) sobre a produção de hidrogênio.

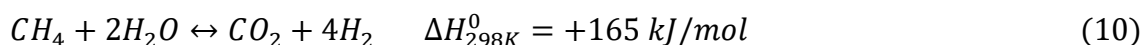
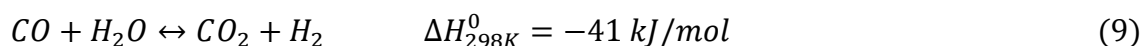
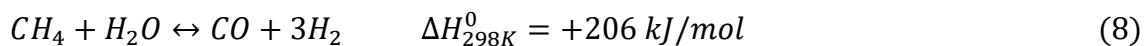
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 REFORMA A VAPOR DO METANO PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO

Uma das principais rotas de obtenção do hidrogênio é a reforma a vapor do metano, sendo muito aplicada na indústria devido à alta produção de hidrogênio em relação ao dióxido de carbono (Brunetti *et al.*, 2015). Além disso, o método é considerado o mais econômico entre os atuais em processos de escala industrial (Mustafa, 2008). De maneira geral, os estudos dessa rota de produção são divididos em duas grandes áreas: a reforma catalítica e a não catalítica (Szablowski *et al.*, 2025).

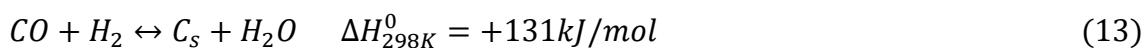
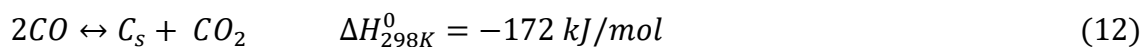
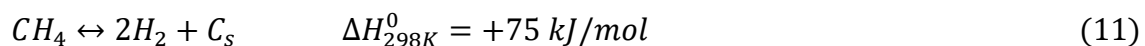
A reforma não catalítica ocorre em temperaturas muito mais altas do que com a presença de um catalisador. Segundo Rostrup-Nielsen e Hansen (2011), em temperaturas acima de 1000 °C, o metano se decompõe formando radicais de etileno, acetileno e coque. Já em temperaturas acima de 1500 °C, esses radicais podem reagir com radicais de vapor, resultando em uma conversão mais significativa (Karim; Metwally, 1980).

Desse modo, essa rota de produção requer uma alta quantidade de energia, sendo necessário um catalisador para acelerar o processo. Segundo Shu *et al.* (1994), o processo de reforma a vapor do metano pode ser descrito em duas reações, a reação de reforma (8) e a reação de *water-gas-shift* (9). A primeira é uma reação endotérmica favorecida a altas temperaturas e baixas pressões e a segunda, exotérmica, beneficiada a baixas temperaturas e pouco afetada por variações de pressão. Assim, uma composição de alimentação de razão  $H_2O:CH_4 = 2:1$  favorece um aumento na produção de hidrogênio por meio da reação de metanação (10).



No entanto, um dos principais desafios desse processo é a formação de carbono sólido ou coque, um subproduto indesejado que pode levar à desativação do catalisador e à redução da eficiência do processo (Fonseca; Assaf, 2005). Dessa forma, além das reações anteriores, é necessário identificar as prováveis reações que resultam na formação de coque.

Segundo estudos de Hou e Hughes (2001), uma das reações que formam o coque é a do craqueamento térmico do metano, conforme a Equação (11). Além dessa, outras duas reações são consideradas importantes, a reação de Boudard (12) e a redução do monóxido de carbono (13).



Tanto a reação de Boudard, quanto a de redução do monóxido de carbono são mais prevalentes em baixas temperaturas, onde as concentrações de monóxido de carbono são normalmente baixas. Já a reação de craqueamento térmico prevalece em altas temperaturas, nas quais ocorre o processo de reforma a vapor do metano. Assim, a formação de carbono sólido pode ser considerada unicamente através do craqueamento térmico do metano (Carlsson, 2015).

Há vários estudos literários que abordam os efeitos de diferentes catalisadores no processo de reforma a vapor do metano. Assim, considerando as condições extremas da reação, a deposição do carbono é vista como uma das questões mais importantes, sendo dependente da temperatura, pressão, catalisador e na razão entre vapor e gás na reação (Pashchenko; Makarov, 2021). Geralmente, o níquel (metal base) ou metais nobres com Rh, Ru, Pd, Pt e Ir são usados como metais ativos em catalisadores. Entretanto, dentre estes, o níquel é amplamente utilizado na indústria devido ao seu baixo custo, bom desempenho e fácil disposição (Szablowski *et al.*, 2025).

Já no contexto teórico, tratando de simulações para determinar composições em condições de equilíbrio, utilizando o método de minimização da energia de Gibbs, é possível incorporar o efeito de um catalisador com capacidade de inibir a formação de carbono sólido. Para isso, basta excluir a possibilidade de geração de compostos na fase sólida (Júnior, J. M., 2022). A exemplo disso, Freitas (2012) realizou um estudo sobre a análise termodinâmica da produção de gás de síntese e hidrogênio por meio da reforma a vapor do metano. O autor investigou, por meio do *software* GAMS 23.1 e do *solver* CONOPT2, as condições que favorecem a maximização da formação dos produtos desejados e conseguiu incluir a influência de catalisadores nas reações de reforma a vapor do metano.

Dada a relevância do processo de reforma a vapor de metano para a produção de hidrogênio, inúmeros autores têm apresentado resultados experimentais e teóricos em diferentes condições operacionais. Szablowski *et al.* (2025) fazem uma revisão de estudos acadêmicos sobre o tema realizados no período de 2020 a 2024, incluindo uma análise bibliométrica. A seguir, a seção apresenta uma abordagem termodinâmica de sistemas reacionais considerando a minimização da energia livre de Gibbs.

### 3.2 ABORDAGEM TERMODINÂMICA PARA SISTEMAS REACIONAIS

Em sistemas reacionais que estão submetidos a gradientes de temperatura, pressão ou composição, que são forças motrizes para os processos de transferência de calor, quantidade de movimento e massa, há uma tendência ao equilíbrio (Pereira, 2001). O equilíbrio termodinâmico é um estado no qual um sistema não apresenta mudanças macroscópicas ao longo do tempo. Nesse estado, não há fluxos líquidos de matéria ou energia, e as propriedades do sistema permanecem constantes. (Atkins; De Paula, 2018).

Por conseguinte, uma condição necessária e suficiente para a garantia do equilíbrio termodinâmico é dada pela energia de Gibbs. Essa energia, sob condições de temperatura e pressão constantes, diminui durante um processo reacional até atingir a condição de equilíbrio ao seu menor valor, expressão representada na equação

(14)(Júnior, J. M.; Mariano, 2023). Desse modo, uma vez que um estado de equilíbrio é atingido, não há mudanças posteriores, e o sistema continua a existir nesse estado, com temperatura e pressão fixas (Smith *et al.*, 2007). Não importa como esse estado foi efetivamente atingido, se um estado de equilíbrio existe à temperatura e pressão especificadas, os critérios se aplicam (Souza *et al.*, 2013).

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (14)$$

Já o cálculo do equilíbrio químico e de fases em sistemas multicomponentes e multifásicos envolve a determinação das composições e quantidades relativas de cada fase em equilíbrio, considerando tanto as reações químicas quanto a distribuição dos componentes entre as fases (Prausnitz *et al.*, 1999). Assim, para que a condição de equilíbrio do sistema seja atingida, além da condição da Equação (14), as expressões apresentadas na Equação (15) devem ser atingidas (Sandler, 1999).

Equilíbrio Térmico:  $T^I = T^{II} = \dots = T^\pi$

Equilíbrio Mecânico:  $P^I = P^{II} = \dots = P^\pi$

Equilíbrio Químico:  $\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad (15)$

Desse modo, é possível prever o comportamento de misturas complexas em processos como destilação, extração, cristalização e reações químicas. Assim, esses cálculos ajudam a otimizar condições operacionais, reduzir custos e melhorar a eficiência de processos industriais, garantindo a máxima recuperação de produtos e minimizando resíduos (Smith *et al.*, 2005).

Porém, devido à complexidade dos sistemas reacionais na indústria, várias metodologias matemáticas vêm sendo utilizadas para a resolução de problemas desse tipo, de modo que, levando-se em consideração a formulação e a resolução, os métodos podem ser agrupados em duas classes: resolução de um sistema de equações e minimização da energia de Gibbs total. O primeiro caso, sistemas de muitas equações tentem a ter problemas de convergência. Já o segundo caso, tem apresentado bons resultados para sistemas com alta complexidade (Freitas, 2012).

Nesse contexto, o TeS surge como uma ferramenta gratuita e livre para análise termodinâmica de processos, baseada em uma metodologia de minimização global da energia de Gibbs do sistema, conforme a formulação desenvolvida na seção abaixo.

### 3.3 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 (16).

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \left( \mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \right) \quad (16)$$

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 (17), em adição a uma restrição no balanço molar dado por um balanço atômico para sistemas reativos, representada na Equação (18).

$$n_i^k \geq 0, i = 1, \dots, NC, k = 1, \dots, NF \quad (17)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot \left( \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^0, \quad m = 1, \dots, NE \quad (18)$$

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:

$$G(T, P, n_i^s, n_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^g(T, P, y_i) \cdot n_i^g + \mu_i^s n_i^s \quad (19)$$

Em que:

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P + RT \ln y_i + RT \ln \hat{\phi}_i \quad (20)$$

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 ( $\mu_i^0$ ) 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:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^g}{RT} \right) = - \frac{\bar{H}_i^g}{RT^2} \quad i = 1, \dots, NC \quad (21)$$

$$\left( \frac{\partial \bar{H}_i^g}{\partial T} \right) = Cp_i^g \quad i = 1, \dots, NC \quad (22)$$

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

$$Cp_i^g = Cpa_i + Cpb_i T + Cpc_i T^2 + Cpd_i T^{-2} \quad (23)$$

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  $\phi_i$  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  $\phi_i$ , sendo a EoS de PR representada por:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\alpha a}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (24)$$

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

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)} \quad (25)$$

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

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\alpha a}{V_m(V_m + b)} \quad (26)$$

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

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (27)$$

Segundo os criadores do *software*, o uso dessas equações de estado possibilita ao usuário avaliar os processos numa ampla faixa de pressões e temperaturas, conforme as necessidades e características da reação. Para a minimização da equação da energia de Gibbs, sujeita às 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.

### 3.4 SOFTWARE TeS (THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM SIMULATION)

O TeS (*Thermodynamic Equilibrium Simulation*) é uma ferramenta de simulação que utiliza o método de minimização da energia de Gibbs para calcular as composições de equilíbrio de sistemas reacionais como uma forma de facilitar a análise de equilíbrios termodinâmicos. O TeS foi construído utilizando a linguagem de programação *Python* e com auxílio do suporte do *framework* *PyQt* para a elaboração de sua interface gráfica (Júnior, J. M.; Mariano, 2023).

Com uma estratégia computacional robusta, a metodologia central empregada no *software* utiliza um algoritmo de região de confiança, especificamente o método *trust-constr* da biblioteca *SciPy*, para resolver o problema de otimização não linear com restrições. Essa abordagem é fundamental para garantir que as soluções encontradas respeitem as condições termodinâmicas do sistema, como a não negatividade das quantidades molares e a conservação de átomos. Dessa forma, a escolha do *trust-constr* se deveu à sua capacidade de adaptar dinamicamente o tamanho da região de confiança, onde aproximações locais da função de Gibbs são válidas, assegurando convergência estável mesmo em sistemas multicomponentes e multifásicos (Júnior, J. M.; Mariano, 2023).

Figura 2 – Interface do *software* TeS dividida em duas seções: a de inserção de dados e a de análise de resultados.

The screenshot shows the TeS (Thermodynamic Equilibrium Simulation) software interface. It is divided into two main sections:

- Seção 1 (Data Entry):** This section includes a header with the TeS logo and 'Thermodynamic Equilibrium Simulation' text. Below the header are buttons for 'Importar dados', 'Informações', and 'Simular'. A table for 'Component' and 'Initial (mols)' is present. To the right is a diagram of a cylinder labeled 'minG' with input/output streams  $n_i, T_i, P_i$  and  $n, T_i, P_i$ , and a label  $\Delta T = 0$ . Below this are input fields for 'Temperatura Mínima (K)', 'Temperatura Máxima (K)', 'Pressão Mínima (bar)', and 'Pressão Máxima (bar)'. There are also fields for 'Nº Simulações (T)', 'Nº Simulações (P)', 'Equação de estado' (set to 'ideal'), and 'Inibir componente'.
- Seção 2 (Results Analysis):** This section is titled 'Resultados das simulações:'. It includes a dropdown for 'Selecione um componente:' and a dropdown for 'Selecione um valor de pressão:'. Below these are buttons for 'Superfície de resposta', 'Gráfico de linhas', and 'Composições no equilíbrio (mols, % molar)'. There is also a 'Matriz de correlação' button. At the bottom, there is a table titled 'Valores máximos por componente e respectivas condições:' with columns for 'Componente', 'Valor máximo', 'Temperatura (K)', and 'Pressão (bar)'. A 'Salvar dados simulados' button is at the very bottom.

Fonte: (Júnior, J. M.; Mariano, 2023).

A metodologia de região de confiança é particularmente importante no TeS por sua eficiência em lidar com as não linearidades intrínsecas aos modelos termodinâmicos, como equações de estado (Peng-Robinson, Redlich-Kwong) e coeficientes de fugacidade (Júnior, J. M.; Mariano, 2023). Ao limitar os passos de otimização a regiões onde o modelo matemático é confiável, o algoritmo evita soluções fisicamente inconsistentes, como concentrações negativas ou violações do balanço de massa (Lin; Stadtherr, 2004). Além disso, essa estratégia permite a inclusão direta de restrições de igualdade (ex.: conservação de átomos) e desigualdade (ex.:  $\text{mols} \geq 0$ ), eliminando a necessidade de métodos indiretos que poderiam comprometer a precisão (Bullard; Biegler, 1993). Essa robustez é essencial para simular processos industriais relevantes, como a reforma a vapor do metano ou o craqueamento térmico, onde pequenos erros numéricos podem levar a grandes desvios nos resultados (Freitas, 2012; Mitoura, 2022).

Ademais, além de ser uma ferramenta gratuita, sabe-se que o *software* está em sua versão inaugural e ainda não possui um procedimento sofisticado e abrangente para cálculo de composições de componentes no estado líquido. No entanto, é importante destacar que as reações que ocorrem na fase de vapor são antecipadas com notável precisão e, além de abordar os componentes presentes na fase de vapor, o TeS também contempla a possibilidade de formação de carbono em estado sólido, reconhecendo-o como um potencial componente que pode se manifestar nessa forma (Júnior, J. M.; Mariano, 2023).

Devido a esta possibilidade, é possível simular no próprio *software* a inibição de formação de carbono sólido no processo de reforma a vapor de metano, simulando efeitos de alguns catalisadores utilizados para esse fim. São considerados componentes do meio reacional  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $C_s$  e  $CH_4O$ .

Na Figura 2, é possível observar a interface do TeS dividida em duas seções primordiais: a seção 1, destinada à inserção de dados e à estipulação das condições reacionais, compreendendo as linhas 1 e 2; e a seção 2, voltada para a apresentação e análise dos resultados, compreendendo as linhas 4 e 5. Estes resultados se dão em forma de superfícies de resposta ( $T \times P \times \text{Mols}$ ), gráficos de linhas ( $\text{Mols} \times T$  a  $P$  constante), composições (mols e % molar a uma  $P$  selecionada) e atriz de correlação (todas as variáveis).

### 3.5. RESULTADOS SIMULADOS REPORTADOS DA LITERATURA

A reforma a vapor do metano tem sido um tema bastante discutido ao longo das últimas décadas. Assim, devido à complexidade das condições operacionais, a simulação do sistema reacional em diferentes metodologias tem sido uma alternativa de estudo mais viável.

Lutz *et al.* (2003) adotaram uma abordagem metodológica dual para analisar a reforma a vapor de metano, combinando análise global de reação e modelagem de equilíbrio químico. A análise global, fundamentada em uma reação estequiométrica completa, estabeleceu um limite teórico de 89% para a eficiência térmica na reforma do metano, enquanto o modelo de equilíbrio, implementado através do *software* Chemkin, incorporou variáveis operacionais como temperatura, pressão e composição real dos produtos, incluindo subprodutos como o monóxido de carbono e o metano residual. A escolha desta abordagem pelos autores foi motivada pela necessidade de identificar e quantificar os principais gargalos em sistemas reais de reforma. Esta estratégia metodológica permitiu conciliar simplicidade teórica com precisão prática, possibilitando a avaliação tanto dos limites ideais quanto das condições reais de operação (Lutz *et al.*, 2003).

Ávila-Neto *et al.* (2009) utilizaram duas metodologias complementares para simular a reforma a vapor de metano (SRM): Avaliação das Constantes de Equilíbrio (EEC) e Multiplicadores de Lagrange (LM). O método EEC baseou-se nas constantes termodinâmicas das reações envolvidas (como a reforma principal e a deposição de coque), enquanto o LM minimizou a energia livre de Gibbs global, sujeita a restrições de



balanço de massa, sem exigir reações pré-definidas. Ambos os métodos foram implementados numericamente no *software* Scilab, utilizando funções como *fsolve* para resolver sistemas não lineares. A escolha dessas abordagens justifica-se pela necessidade de cobrir tanto a previsão de equilíbrio químico quanto a complexidade de sistemas com múltiplas reações acopladas, especialmente em cenários onde a formação de coque é crítica (Rostrup-Nielsen, 2002). Dessa forma, a metodologia foi aplicada para resolver problemas específicos da SRM, como a dependência da temperatura e pressão na produção de hidrogênio e a minimização de depósitos de carbono, que desativam catalisadores (Al-Qahtani, 1997).

Freitas (2012) empregou uma metodologia baseada na minimização da energia de Gibbs e na maximização da entropia para analisar a reforma a vapor do metano, conforme descrito por Castier *et al.* (1989) e Rossi *et al.* (2011). Essas abordagens termodinâmicas permitiram determinar as condições de equilíbrio químico e avaliar a produção de hidrogênio e gás de síntese, além de investigar a formação de coque. A minimização da energia de Gibbs foi aplicada a sistemas com pressão e temperatura constantes, enquanto a maximização da entropia considerou sistemas com pressão e entalpia constantes, conforme proposto por Castier (2009). Para resolver os problemas de otimização não linear, utilizou-se o solver CONOPT2 do *software* GAMS 23.1, que implementa o algoritmo GRG (Generalized Reduced Gradient).

A escolha do autor pela programação não linear (PNL) justifica-se pela natureza complexa das reações químicas envolvidas, que apresentam relações não lineares entre variáveis como temperatura, pressão e composição (Smith *et al.*, 2007). Segundo Lutz *et al.* (2003), a PNL é essencial para modelar com precisão equações termodinâmicas, como a energia de Gibbs, que dependem logaritmicamente das frações molares e exponencialmente da temperatura. Diferentemente da programação linear, a PNL permite incorporar restrições complexas, como balanços atômicos e condições de não negatividade (Castillo; Grossman, 1981), tornando-a indispensável para estudos termodinâmicos detalhados. Outros autores, como Seo *et al.* (2002), também apresentam resultados simulados.

### 3.6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS REPORTADOS DA LITERATURA

Diferentes artigos científicos sobre reforma a vapor de metano com dados experimentais podem ser encontrados na literatura. Entretanto, as condições operacionais e o meio reacional do sistema são muito distintas. Rakass *et al.* (2006) utilizaram um reator diferencial multicelular de quartzo, composto por sete câmaras independentes, para avaliar a reforma a vapor de metano sob condições controladas, utilizando catalisador empregado foi um pó de níquel (Ni) não suportado. Os autores identificaram que a razão S/C e a temperatura foram os fatores que influenciaram no desempenho da reação.

Schadel *et al.* (2009) utilizaram um reator tubular de fluxo equipado com monólitos de cordierita revestidos por catalisador de ródio (Rh) para investigar a reforma a vapor de metano e outros hidrocarbonetos. O reator apresentava canais

estruturados revestidos com uma camada de alumina contendo o catalisador e otimizados para alta área superficial e baixa queda de pressão. O sistema foi projetado para garantir fluxo laminar e controle térmico preciso, com análise de produtos por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Dessa forma, os autores identificaram que a temperatura, a razão S/C e a densidade de canais do monólito eram fatores importantes que influenciavam a reação.

Zhai *et al.* (2011) investigaram a reforma a vapor de metano em um reator de microcanais metálico, empregando níquel (Ni) suportado em um inovador substrato metal-cerâmico ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre liga FeCrAl) com catalisador. Assim, dois modelos de reatores foram comparados: um com configuração simples (uma parede catalítica) e outro otimizado (duas paredes catalíticas). O autor e seus colaboradores analisaram a influência de quatro fatores importantes para o processo: o tempo de residência, a temperatura, a razão S/C e a carga de Ni utilizada. Os dados extraídos para comparação com este trabalho foram os do reator otimizado com carga de Ni igual a 6,8 g/m<sup>2</sup>, por apresentar melhores resultados na produção de hidrogênio.

Outros autores também apresentam resultados experimentais relevantes sobre reforma a vapor de metano, é o caso de Wu *et al.* (2009), Farinha (2008), Costamagna *et al.* (2020) e Sciażko *et al.* (2014)

## 4 METODOLOGIA

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). Conforme o Apêndice deste trabalho, foram realizadas simulações, em iguais condições operacionais, nas cinco equações de estado para analisar possíveis divergências nos resultados de produção de hidrogênio.

Assim, como não houve divergências significativas, e considerando as 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.

<i>Fonte</i>	<i>Faixa de Pressão (Bar)</i>	<i>Faixa de Temperatura (K)</i>	<i>Razão molar (S/C)</i>	<i>Formação de coque (<math>C_S</math>)</i>
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, compararam-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 apresentar 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 (28) em condições operacionais apresentadas na Tabela 2.

$$\text{Convers\~ao de } CH_4 = \left( \frac{\eta_{CH_4}^i - \eta_{CH_4}^f}{\eta_{CH_4}^i} \right) \times 100\% \quad (28)$$

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), *vila-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 extra-los. Para o cáculo do erro relativo médio entre os pontos calculados neste trabalho e os demais, utilizou-se a Equação (29). Os valores podem ser encontrados detalhadamente na Tabela 3, nos Anexos.

$$\text{Erro relativo médio (\%)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_{TeS} - y_i}{y_i} \right) \times 100 \quad (29)$$

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.

<i>Fonte</i>	<i>Faixa de Pressão (Bar)</i>	<i>Faixa de Temperatura (K)</i>	<i>Razão molar (S/C)</i>	<i>Catalizador</i>
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	N/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

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.

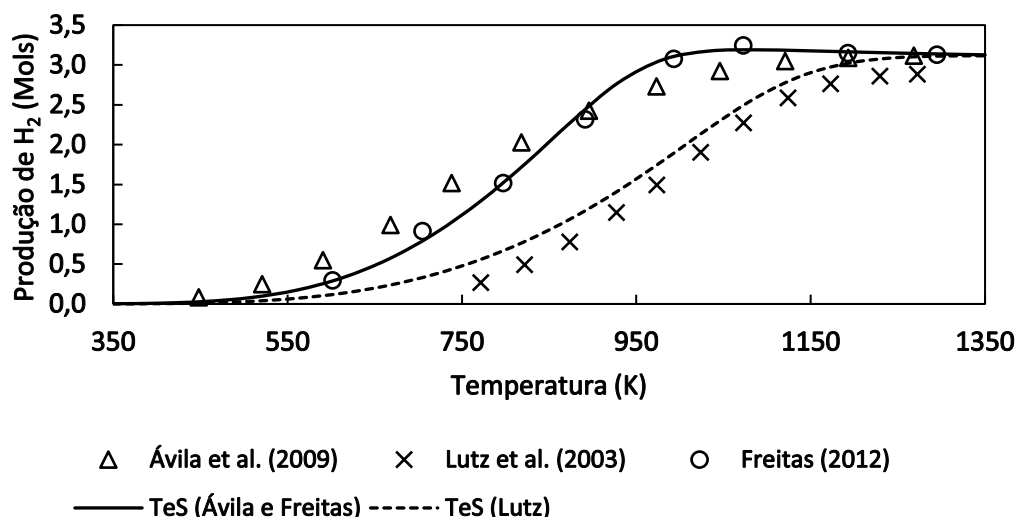
No caso das condições I, II e III, as simulações foram realizadas sem considerar inibição de componentes. Em I e II, os resultados gráficos foram obtidos pelo próprio TeS – Figuras 5, 6, 9, 10 e 11. Já em III e IV, os dados foram extraídos e tratados graficamente pelo *software* Excel. Desse modo, pode-se 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, analisaram-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.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 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 sendo semelhantes, as metodologias apresentadas pelos autores têm algumas diferentes em relação à adotada neste trabalho, apesar destas também serem realizadas por meio de equilíbrios termodinâmicos.

Figura 3 – 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.



Fonte: Próprio do autor (2025).

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 abordam uma metodologia diferente para a modelagem do seu reformador de membrana. Além disso, observa-se na Figura 3 que os resultados calculados de Lutz *et al.* (2003) estão abaixo dos calculados por este trabalho. Isso ocorre porque 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

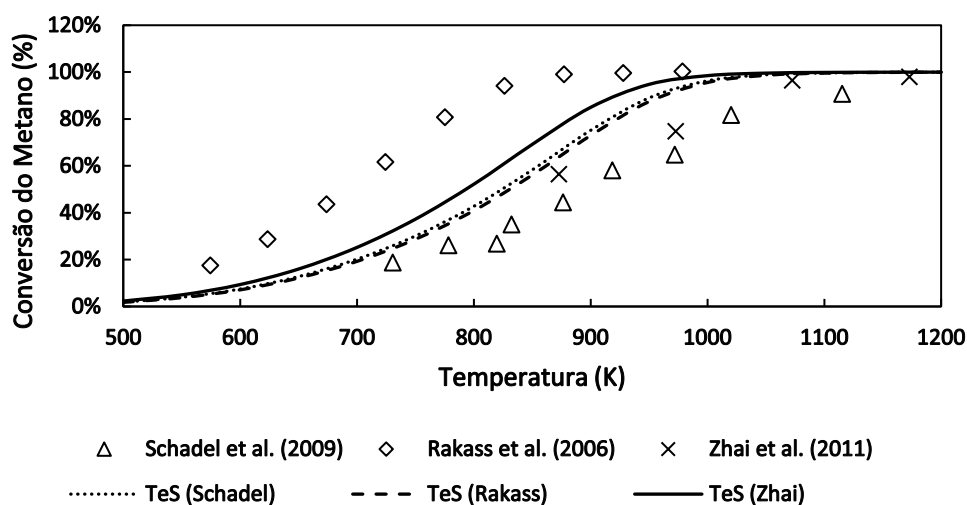
sobre os cálculos de Ávila *et al.* (2009) e Lutz *et al.* (2003) terem erros maiores do que os de Freitas (2012).

## 5.2 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 às condições experimentais realizadas pelos autores, essa divergência pode ser explicada por alguns fatores específicos: como o tipo de reator e o tipo de catalisador utilizado em cada experimento, além do tempo de residência.

Os diferentes tipos de reatores podem tornar a conversão mais ou menos eficiente. 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 4 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 4 – Dados simulados no TeS comparados com dados experimentais de outros autores sobre conversão de metano por reforma a vapor.



Fonte: Próprio do autor (2025).

Além disso, o fato de usarem catalisadores diferentes, conforme a Tabela 2, tende a obter resultados diferentes entre si. Isso porque um determinado catalisador pode favorecer uma reação específica no meio reacional ou não (Freitas, 2012). Outro fator relevante é o tempo de permanência 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.

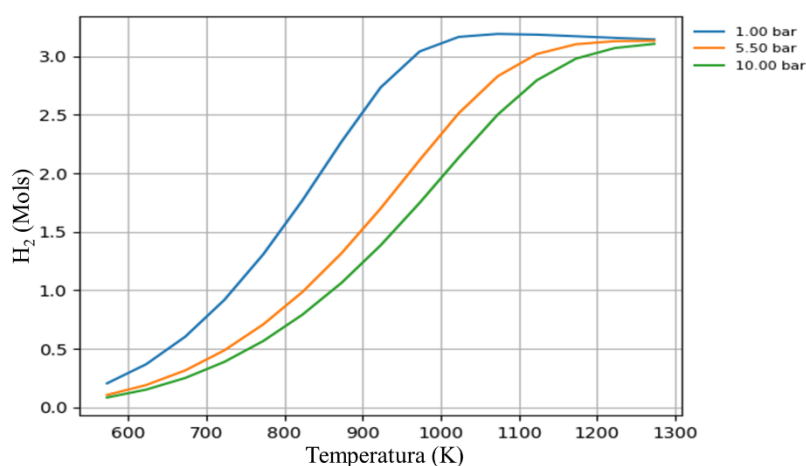
Entretanto, apesar das divergências, os resultados simulados mostraram tendências de crescimento de conversão do metano semelhantes aos dados experimentais, com conversão total em temperaturas próximas a 1000K. Esses resultados são fundamentais na validação da metodologia como solução para sistemas reacionais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

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

#### 5.3.1 Efeito da pressão

O efeito da pressão sobre a produção de hidrogênio pode ser observado na Figura 5. Nela, pode-se verificar que o aumento da pressão do sistema resulta numa diminuição na quantidade de mols de hidrogênio produzido. 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 5 – Produção de hidrogênio em função da temperatura nas pressões 1,0; 5,5 e 10,0 bar e razão S/C = 2,0.



Fonte: Próprio do autor (2025).

Estes resultados estão conforme 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.

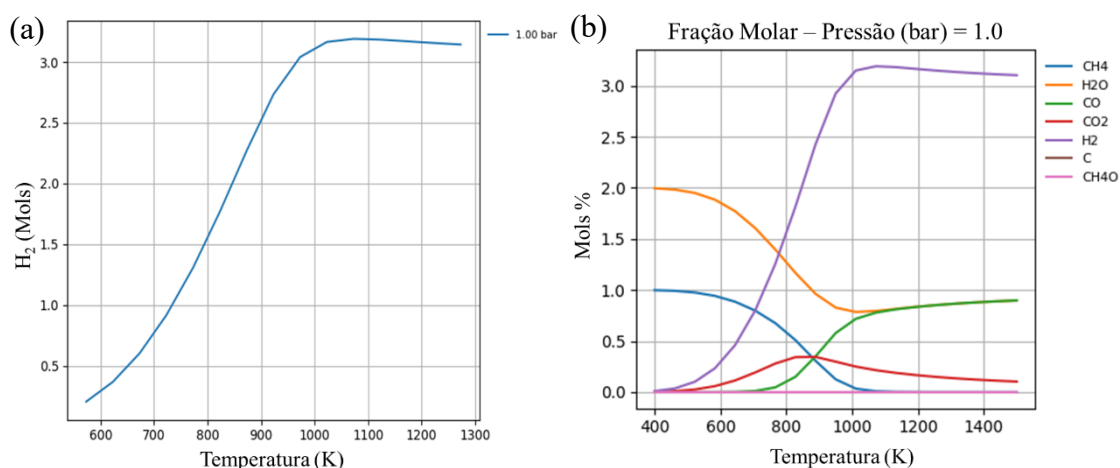


### 5.3.2 Efeito da temperatura

Conforme pode ser observado na Figura 6 (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.

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 6 (b), à medida que o  $\text{CO}_2$  é consumido na formação de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , o hidrogênio produzido é então consumido nesta reação, reduzindo a sua quantidade (Rostrup-Nielsen; Christensen, 2007).

Figura 6 – (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).



Fonte: Próprio do autor (2025).

### 5.3.3 Efeito da razão $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ (S/C)

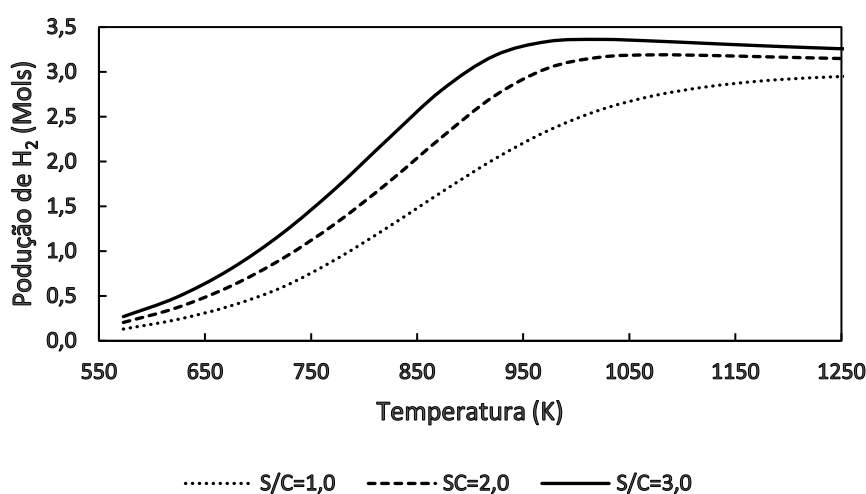
Uma condição importante no processo de reforma a vapor de metano é a razão S/C na alimentação. Ao analisar a Figura 7 observa-se que um aumento dessa razão produz um aumento na quantidade de mols de hidrogênio. Esse comportamento é explicado pelo favorecimento da reação de *water-gas-shift*, equação (6), como excesso de água no sistema, resultando no consumo do  $\text{CO}$  produzido para produzir mais  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  (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 mol, ou 3 vezes o que entra de metano. Isso ocorre devido à estequiometria da reação de reforma a vapor. Entretanto, observa-se também que a razão S/C igual a 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 6 (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 ser esse o objetivo da análise.

Figura 7 – Influência da variação da razão S/C na produção de hidrogênio à pressão de 1 bar.



Fonte: Próprio do autor (2025).

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 ser esse o objetivo da análise.

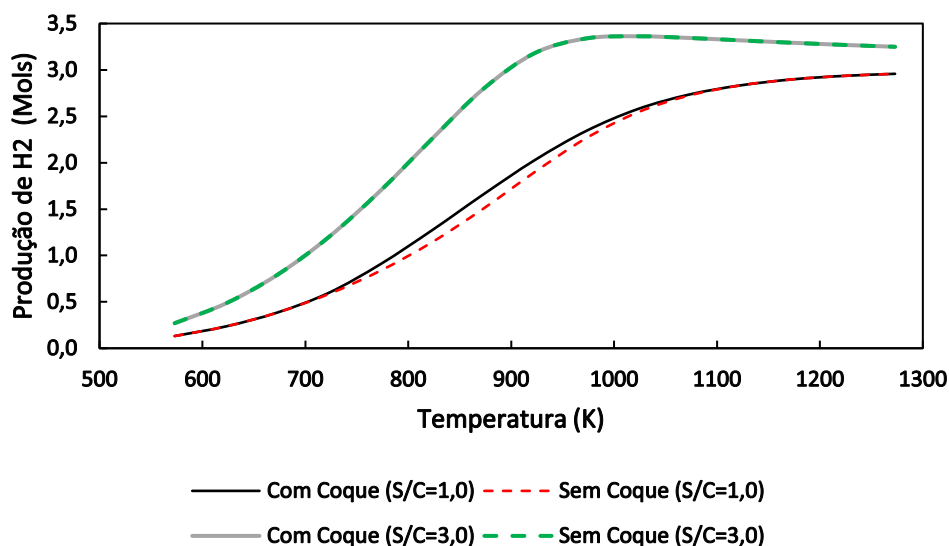
### 5.3.4 Efeito da deposição de carbono sólido (coque)

A Figura 8 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 importante, visto que a presença de catalisadores em sistemas de reforma a vapor de metano inibe a formação de coque (Rostrup-Nielsen; Sehested, 2002).

Ao analisar a Figura 8, 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.

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.

Figura 8 – Influência da formação de carbono sólido (coque) na produção de hidrogênio.



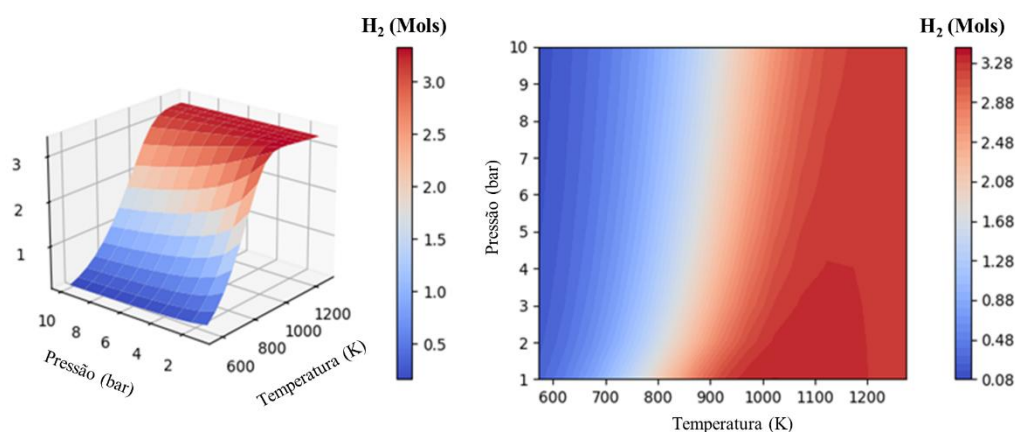
Fonte: Próprio do autor (2025).

#### 5.4 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 9 traz o efeito destas variáveis combinadas para a 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 escolhida 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.

Conforme evidenciado no gráfico de superfície de resposta, Figura 9, 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 10. 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.

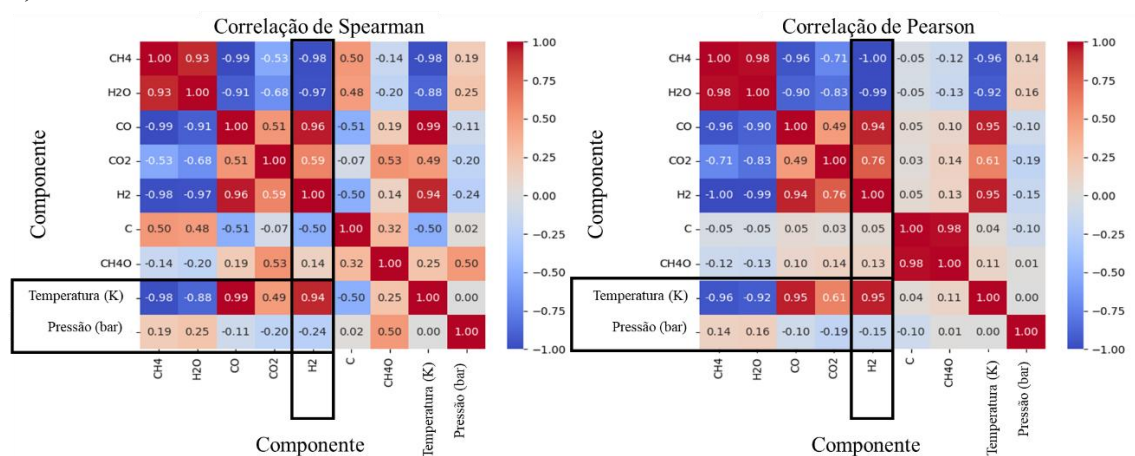
Figura 9 – Produção de hidrogênio em função da pressão e da temperatura à razão S/C = 3,0.



Fonte: Próprio do autor (2025).

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



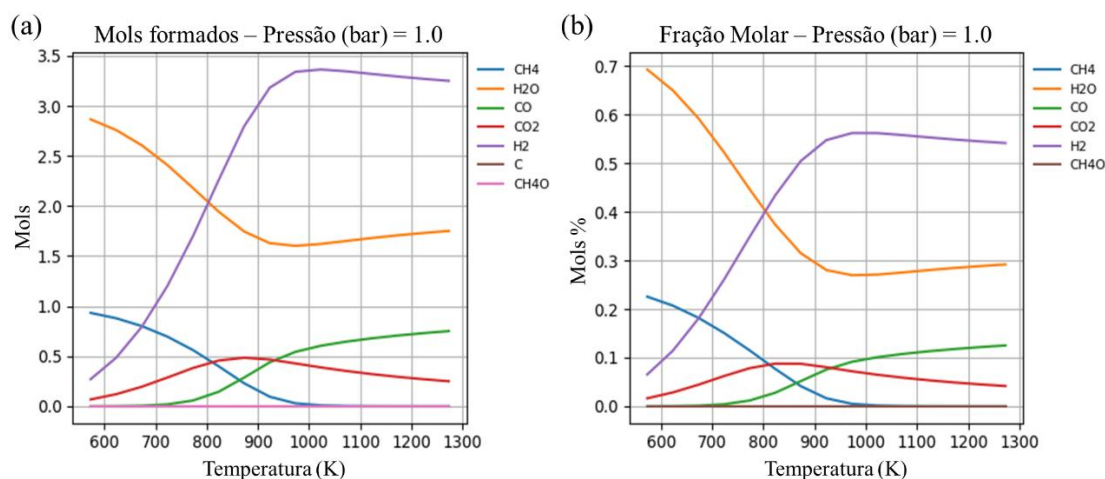
Fonte: Próprio do autor (2025).

A Figura 11 (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.

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.

Figura 11 – (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.



Fonte: Próprio do autor (2025).

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 ser 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.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram verificadas 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 catalisador 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. 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.

## 7 REFERÊNCIAS

AL-QAHTANI, H. Effect of ageing on a steam reforming catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 66, p. 51-56, 1997.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

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.

BRUNETTI, A.; CARAVELLA, A.; FERNANDEZ, E.; TANAKA, D. A. P.; GALLUCI, F.; DRIOLE, E.; CURCIO, E.; VIVENTE, J. L.; BARBIERI, G. Syngas upgrading in a membrane reactor with thin Pd-alloy supported membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 10883-10893, set. 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.002.

BULLARD, L. G.; BIEGLER, L. T. Iterated linear programming strategies for non-smooth simulation: A penalty based method for vapor liquid equilibrium applications. **Computers & Chemical Engineering**, v. 17, p. 95-109, 1993.

CARLSSON, Mikael. Carbon Formation in Steam Reforming and Effect of Potassium Promotion: Potassium dopants prevent carbon formation and aid catalyst recovery. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 59, n. 4, p. 313-318, out. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1595/205651315X688992>. Publicado online em 01 jan. 2015.

CASTIER, M. Solution of the isochoric-isoeenergetic 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.

CHOI, D. H.; CHUN, S. M.; MAA, S. H.; HONG, Y. C. Production of hydrogen-rich syngas from methane reforming by steam microwave plasma. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 34, p. 236-291, fev. 2016. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.11.019.

COSTAMAGNA, P.; PUGLIESE, F.; CAVATTONI, T.; BUSCA, G.; GARBARINO, G. Modeling of laboratory steam methane reforming and CO<sub>2</sub> methanation reactors. **Energies**, v. 13, n. 10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en13102624>.

ESTÊVÃO, Tânia E. Rodrigues. **O hidrogênio como combustível**. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.

FARINHA, J. F. Methane steam reforming in laboratory scale. n.d., p. 1-10, 2008.



FREEDMAN, D.; PISANI, R.; PURVES, R. **Statistics**. 4. ed. W. W. Norton & Company, 2007.

FREITAS, A. C. D. D. **Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch**. 2012.

FONSECA, A.; ASSAF, E. M. Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1-2, p. 154-159, 2005. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.09.02.

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.

KARIM, G. A.; METWALLY, M. M. A kinetic investigation of the reforming of natural gas for the production of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 5, 1980. DOI: 10.1016/0360-3199(80)90073-7.

LEIVINE, I. N. **Physical Chemistry**. 6. ed. McGraw-Hill, 2009.

LEPECKI, W. **A energia nuclear e a economia do hidrogênio**. INEE, 2011.

LIN, Y.; STADTHERR, M. A. Advances in Interval Methods for Deterministic Global Optimization in Chemical Engineering. **Journal of Global Optimization**, v. 29, p. 281-296, 2004.

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.

MUSTAFA, B. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4013-4029, 2008.

**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>.

PEREIRA, M. A. P. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com álcoois secundário e terciário**. 2001.

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.

RAMOS, André Luís Dantas; MARQUES, José Jailton; SANTOS, Vagner dos; FREITAS, Lisiane dos Santos; SANTOS, Rosanne Grazielle Vieira de Melo; SOUZA, Mariana M. V. M. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Brazilian Chemical Society**, 2011. ISSN 1678-7064.

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 CO<sub>2</sub>. **Advances in Catalysis**, 2002.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1999.

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.

SCIĄŻKO, A.; KOMATSU, Y.; BRUS, G.; KIMIJIMA, S.; SZMYD, J. Analiza procesu reformingu metanu parą wodną przy pomocy uogólnionej metody najmniejszych kwadratów. **Scientific Letters of Rzeszow University of Technology - Mechanics**, v. 31, p. 95-102, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.7862/rm.2014.11>.

SEO, Y. S.; SHIRLEY, S. T.; KOLACZKOWSKI, S. T. Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. **Journal of Power Sources**, v. 108, p. 213-225, 2002.

SHU, J.; GRANDJEAN, B. A.; KALIAGUINE, S.; ALIAGUINE, S. Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 119, n. 2, p. 305-325, ago. 1994. DOI: 10.1016/0926-860X(94)85199-9.

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.

SOUZA, Homero Henrique de; COSTA, Esly Ferreira da; COSTA, Andrea Juca. Uso da minimização da energia livre de Gibbs para descrição de diferentes sistemas em equilíbrio químico. **Centro Científico Knowing**, v. 9, n. 17, 2013. ISSN 2317-2606.

SZABLOWSKI, L.; WOJCIK, M.; DYBINSKI, O. Review of Steam Methane Reforming as a Method of Hydrogen Production. **Elsevier**, 2025.

WU, P.; LI, X.; JI, S.; LANG, B.; HABIMANA, F.; LI, C. Steam reforming of methane to hydrogen over Ni-based metal monolith catalysts. **Catalysis Today**, v. 146, p. 82-86, 2009.

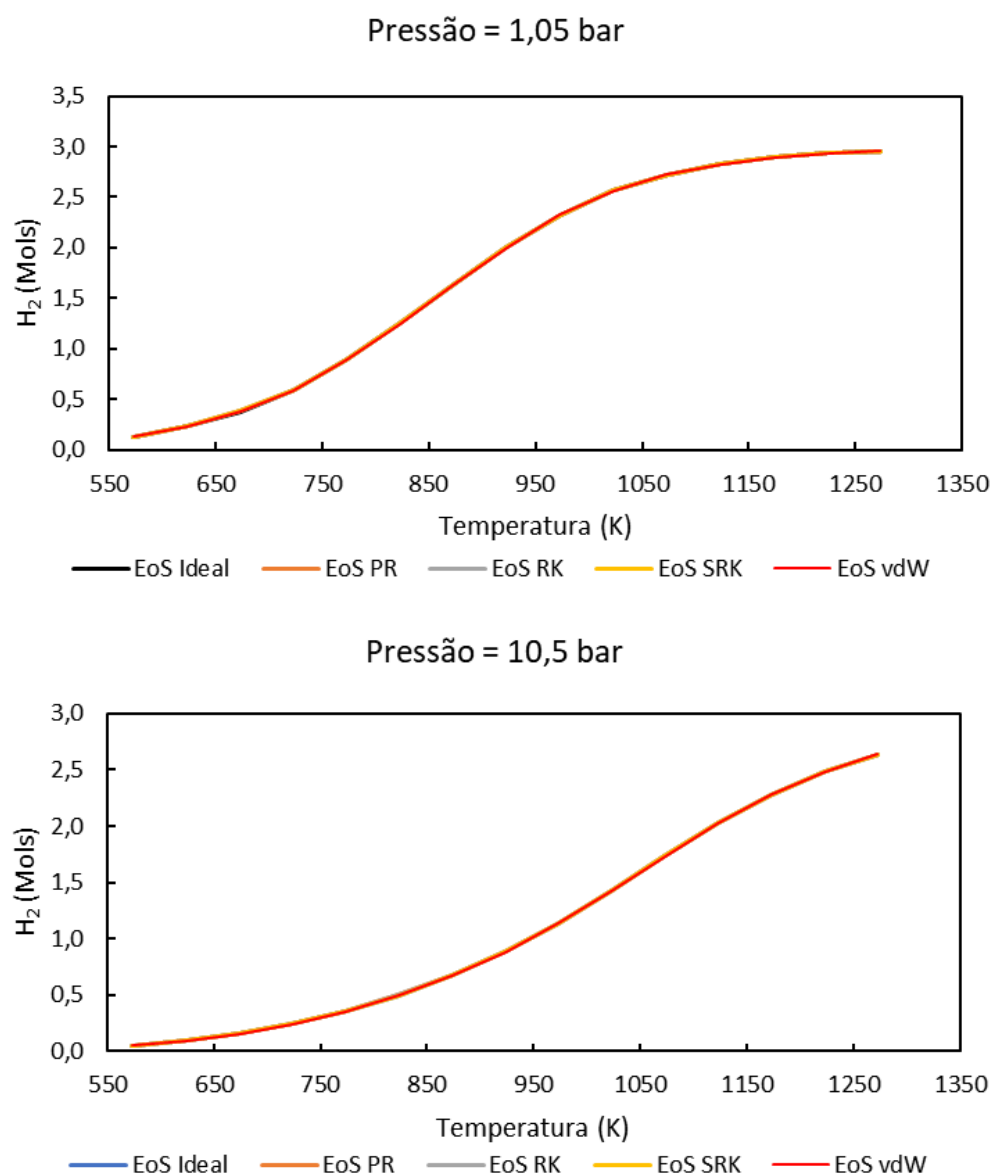
ZHAI, Xuli; CHENG, Yinhong; ZHANG, Zhongtao; JIN, Yong; CHENG, Yi. Steam reforming of methane over Ni catalyst in microchannel reactor. **Department of Chemical Engineering, Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Tsinghua University, Beijing, 100084, PR China; Daqing Chemical Engineering Research Institute of Petrochina, Daqing, 163714, PR China.**

## 8. APÊNDICE

Como o *software* TeS apresenta diferentes opções de equações de estado, foi verificado se eventuais simulações em iguais condições operacionais, para cada uma delas, resultariam em resultados de produção de hidrogênio distintos. Estas foram realizadas conformes as condições abaixo.

- I. Para análise da influência das equações de estado na simulação produção de hidrogênio;
  - Temperatura (K): de 573K – 1273K (em 15 pontos distintos);
  - Pressão (Bar): 1,0 bar (fixa) e 10 bar (fixa);
  - Razão  $CH_4/H_2O$  (S/C): 1,0 (fixa).

Figura 12 – Simulações de produção de hidrogênio em diferentes equações de estado.



Fonte: Próprio do autor (2025).

Os resultados podem ser observados na Figura 12. Nela, pode-se perceber que, apesar das equações de estado serem distintas, as divergências nos resultados de produção de hidrogênio, tanto à pressão de 1 bar, quanto à pressão de 10 bar, foram insignificantes. A ausência de divergências significativas entre as equações de estado (ideal, PR, RK, SRK e vdW) na simulação da reforma a vapor do metano ocorre porque o processo opera em condições de alta temperatura (573-1273K) e pressão moderada (1,0–10,0 bar), onde os gases comportam-se de forma próxima ao ideal, conforme demonstrado por Smith *et al.* (2018). Nesse regime, as interações moleculares tornam-se menos relevantes, resultando em coeficientes de fugacidade próximos a 1 para os principais componentes – CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO – (Prausnitz *et al.*, 1999).

Além disso, como a reação ocorre predominantemente em fase gasosa com moléculas apolares, as correções introduzidas pelas diferentes EoS tornam-se mínimas (Freitas, 2012). O *software* TeS, ao utilizar algoritmos robustos de minimização de energia de Gibbs, converge para resultados consistentes independentemente da equação selecionada, desde que nas condições operacionais típicas do processo. Essa concordância é validada pela literatura, que mostra diferenças inferiores a 5% nas composições de equilíbrio para este sistema específico (Rostrup-Nielsen, 2002).

## 9 ANEXOS

### 9.1 RESULTADOS SIMULADOS PELO *SOFTWARE* TeS COMPARADO COM RESULTADOS CÁLCULOS E DADOS EXPERIMENTAIS DE OUTROS AUTORES E ERROS RELATIVOS MÉDIOS.

Tabela 3 – Cálculo de erro relativo médio realizado no *software* Excel.

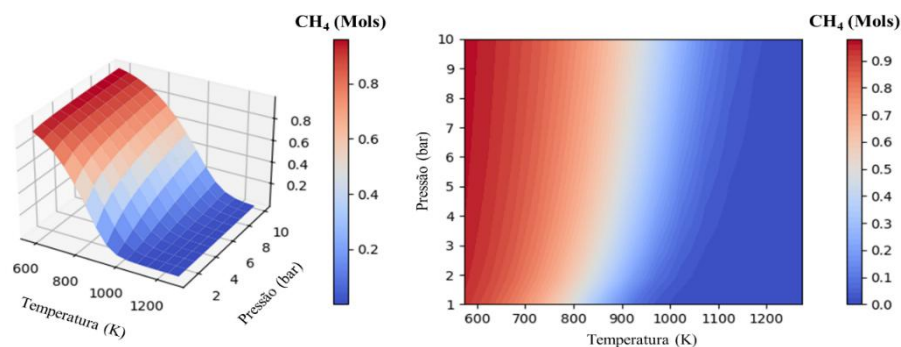
COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS CALCULADOS NO <i>software</i> TeS COM DADOS EXPERIMENTAIS REPORTADOS DA LITERATURA											
Ávila <i>et al.</i> (2009)				Lutz <i>et al.</i> (2003)				Freitas (2012)			
Temperatura (K)	Mols $H_2$	TeS (Mols de $H_2$ )	ER(%)	Temperatura (K)	Mols $H_2$	TeS (Mols de $H_2$ )	ER(%)	Temperatura (K)	Mols $H_2$	TeS (Mols de $H_2$ )	ER(%)
448,00	0,08	0,03	67,4%	771,46	0,27	0,56	107,7%	601,31	0,30	0,29	3,5%
520,50	0,25	0,10	60,5%	821,68	0,49	0,78	59,0%	704,44	0,91	0,79	13,9%
590,50	0,55	0,25	54,1%	873,54	0,78	1,06	36,2%	797,13	1,52	1,52	0,1%
668,00	0,99	0,57	42,2%	927,03	1,15	1,41	22,2%	891,12	2,32	2,44	5,3%
738,00	1,52	1,02	32,6%	973,24	1,49	1,74	16,4%	992,95	3,08	3,11	0,9%
818,00	2,03	1,72	15,4%	1023,51	1,90	2,13	11,9%	1072,58	3,25	3,19	1,7%
895,50	2,43	2,48	2,3%	1072,97	2,27	2,49	9,7%	1192,69	3,15	3,17	0,5%
973,00	2,73	3,04	11,2%	1124,02	2,59	2,79	8,0%	1294,52	3,13	3,14	0,3%
1045,50	2,92	3,18	8,8%	1172,61	2,76	2,97	7,6%				
1120,50	3,05	3,18	4,5%	1229,27	2,86	3,08	7,5%				
1193,00	3,09	3,16	2,4%	1272,16	2,88	3,10	7,6%				
1268,00	3,12	3,15	0,9%								
Erro Relativo Médio:			25,2%	Erro Relativo Médio:			26,7%	Erro Relativo Médio:			3,3%

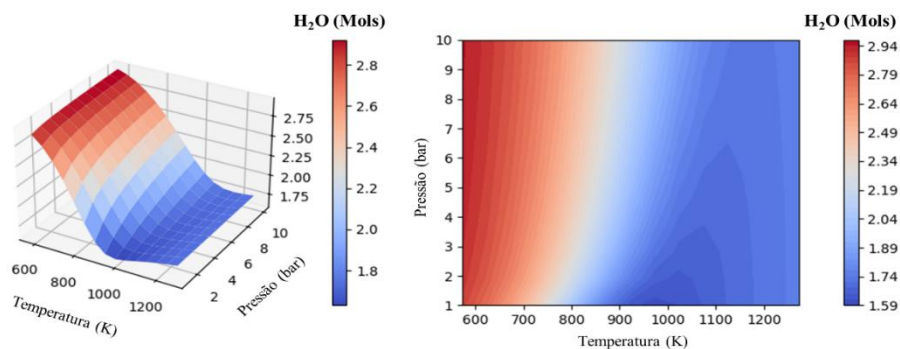
COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS CALCULADOS NO <i>software</i> TeS COM DADOS EXPERIMENTAIS REPORTADOS DA LITERATURA											
Schadel <i>et al.</i> (2009)				Rakass <i>et al.</i> (2006)				Zhai <i>et al.</i> (2011)			
Temperatura (K)	Conversão (%)	TeS (Conversão %)	ER(%)	Temperatura (K)	Conversão (%)	TeS (Conversão %)	ER(%)	Temperatura (K)	Conversão (%)	TeS (Conversão %)	ER(%)
730,39	0,19	0,26	38,7%	574,31	0,18	0,05	70,3%	872,80	0,57	0,77	35,9%
778,11	0,26	0,37	40,8%	623,52	0,29	0,09	67,9%	972,84	0,75	0,97	29,7%
819,59	0,27	0,49	80,7%	673,88	0,44	0,15	64,9%	1072,49	0,96	1,00	3,3%
832,09	0,35	0,52	49,6%	724,28	0,62	0,24	61,7%	1172,61	0,98	1,00	2,1%
876,41	0,45	0,67	51,2%	775,25	0,81	0,35	57,2%				
918,45	0,58	0,81	39,3%	826,15	0,94	0,49	48,4%				
971,86	0,65	0,93	43,4%	876,96	0,99	0,65	34,5%				
1020,16	0,82	0,98	19,4%	927,72	1,00	0,82	18,1%				
1115,05	0,91	1,00	9,9%	978,48	1,00	0,93	7,6%				
Erro Relativo Médio:			41,4%	Erro Relativo Médio:			47,9%	Erro Relativo Médio:			17,7%

## 9.2 GRÁFICOS DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DOS COMPONENTES ENVOLVIDOS NA REFORMA A VAPOR DE METANO. RAZÃO S/C=3,0

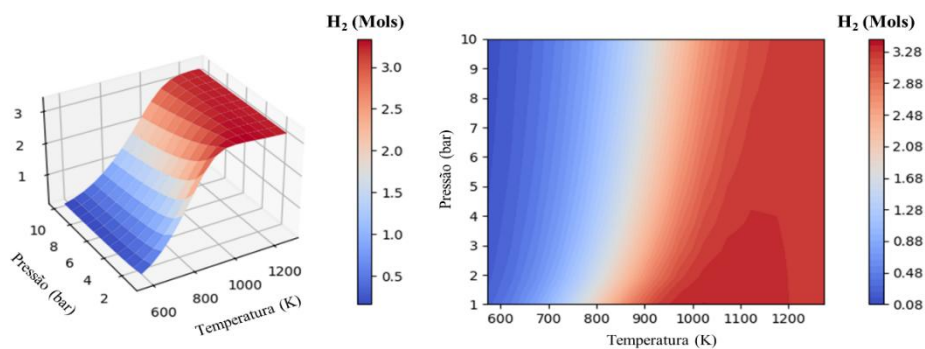
(a) Metano ( $\text{CH}_4$ ):



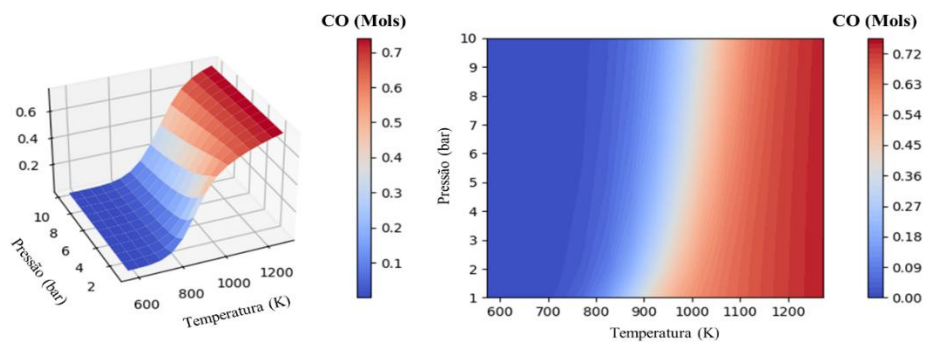
(b) Vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ):



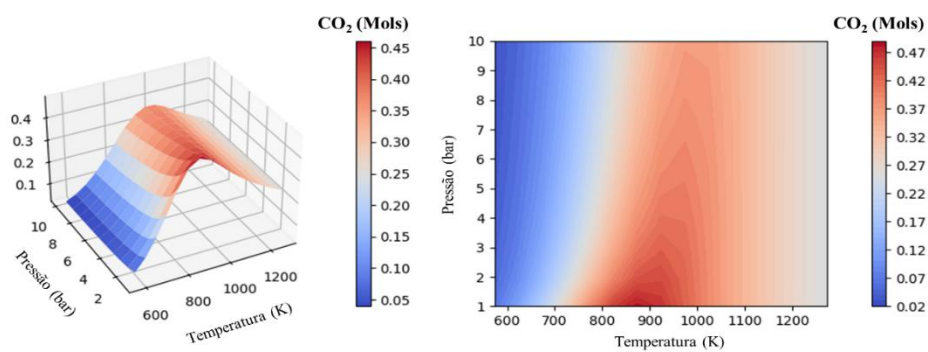
(c) Hidrogênio ( $\text{H}_2$ ):



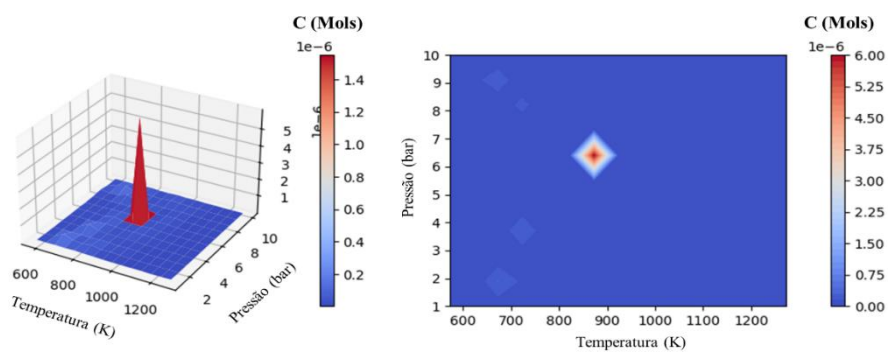
(d) Monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ):



(e) Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ):



(f) Carbono sólido (C):



(g) Metanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ ):

