

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**Coordenação de Engenharia Química/CCET**  
Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



**BENNESSON NASCIMENTO ALMEIDA**

**ESTUDO DE REAÇÕES DE REFORMA DO METANO POR  
METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA**

São Luís  
2019

**BENNESSON NASCIMENTO ALMEIDA**

**ESTUDO DE REAÇÕES DE REFORMA DO METANO POR  
METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da 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  
2019

Almeida, Bennesson Nascimento.

Estudo de reações de reforma do metano por metodologia de superfície de resposta / Bennesson Nascimento Almeida.  
- 2019.

61 f.

Orientador(a): Antônio Carlos Daltro de Freitas.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Energia de Gibbs. 2. Gás de síntese. 3. Hidrogênio. I. Freitas, Antônio Carlos Daltro de. II. Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. ANTÔNIO CARLOS DALTRO DE FREITAS  
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA  
DEEQ/CCET/UFMA

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> ANNAMARIA DÓRIA SOUZA VIDOTTI  
DEEQ/CCET/UFMA

**16 de dezembro de 2019**

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram e me incentivaram nessa jornada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, razão de tudo e de todos nós.

Aos meus pais que sempre me derem o aporte e suporte mais do que o necessário.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Freitas, pela orientação e auxílio.

Às minhas amigas Suelle e Joana que estiveram presentes nos momentos alegres e tristes, sendo fonte contínua de apoio e incentivo.

Ao Guilherme que sempre aturou minhas falácias e doidices.

À equipe docente de engenharia química, especialmente a alguns professores, com quem aprendi não só conhecimento como valores pessoais: Annamaria que me ensinou a sempre expandir os horizontes e voltar o olho para coisas não tão perceptíveis para os outros; Tony e Jaiver que sempre me instruíram a ir além do óbvio e ter uma visão crítica sobre as coisas; Lâmia que me inspira pela sua postura profissional e que sempre quer passar isso a seus alunos; Harvey, cuja empatia e simpatia nos inspira a desenvolver não somente o intelecto mas as características mais intrínsecas aos seres humanos; Valter que nunca vi de mau humor e, mesmo quando está com olheiras e ar cansado sempre foi gentil; Alexandra, que apesar dos percalços que tivemos sempre admirei pela grande inteligência, esperteza e jogo de cintura.

Também à professora Adriana que sempre foi uma mãe, não medindo esforços para ajudar seus alunos.

E, claro, aos profissionais que desenvolvem jogos, produzem animes ou escrevem livros pois sempre me ofereceram uma rota de escape.

“Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar se não fosse o medo de tentar.”

*William Shakespeare*

ALMEIDA, B. N. **Estudo de reações de reforma do metano por metodologia de superfície de resposta**. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

## RESUMO

Há uma constante demanda de energia e crescente busca por novas fontes energéticas, dentre as possibilidades disponíveis o hidrogênio e o gás de síntese têm ocupado papéis de destaque. Há diversos meios para produzi-los, dentre esses cita-se a reforma a vapor, reforma seca e oxidação parcial que chamam atenção pelo aspecto econômico, ambiental e histórico. Partindo desse contexto esse trabalho de conclusão de curso utiliza a análise termodinâmica por meio da minimização da energia de Gibbs aliada à metodologia de superfície de respostas para o estudo dessas reformas. Dessa forma, o problema foi formulado na forma de programação não-linear no software GAMS, utilizando a equação do virial truncado no segundo termo como a equação de estado que representa o sistema. As superfícies de respostas foram geradas utilizando o software STATISTICA. A comparação com resultados obtidos na literatura demonstrou que o modelo proposto possui uma boa predição, com um erro médio relativo de apenas 21%. Por meio das simulações viu-se que a reforma a vapor é a que produz mais hidrogênio, já a reforma seca produz maior quantidade de monóxido de carbono. A oxidação parcial do metano apresentou um comportamento diferente das outras reformas pois a quantidade de hidrogênio e gás de síntese na saída diminuía conforme aumentava a quantidade de reagentes na alimentação, porém, mostrou-se ser a tecnologia mais aplicável para a síntese de Fischer-Tropsch. Com isso, pode-se determinar pontos com produção de hidrogênio 70% puro, além de condições operacionais em que o gás de síntese era obtido com fração molar de 95%, o que diminui consideravelmente o custo de purificação desses compostos. Através do modelo proposto percebeu-se que o crescimento de temperatura e a diminuição da pressão favorece a produção desses compostos. Assim sendo, o modelo proposto demonstrou ser uma ótima ferramenta para a análise das reformas a vapor, reforma e oxidação parcial.

**Palavras-chave:** Hidrogênio. Gás de Síntese. Energia de Gibbs.



ALMEIDA, B. N. **Study of methane reforming reactions by surface methodology.** 61 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

### ABSTRACT

There is a constant demand for energy and growing search for new energy sources, among the possibilities available hydrogen and synthesis gas have occupied prominent roles. There are several means to produce them, among these we mention steam reform, dry reform and partial oxidation that draw attention to the economic, environmental and historical aspects. Starting from this context this graduate work uses thermodynamic analysis through the minimization of Gibbs energy combined with the surface methodology of responses for the study of these reforms. Thus, the problem was formulated in the form of nonlinear programming in GAMS software, using the virial equation truncated in the second term as the state equation that represents the system. The surface responses were generated using the STATISTICA software. The comparison with results obtained in the literature showed that the proposed model has a good prediction, with a relative mean error of only 21%. Through simulations it was seen that steam reform is the one that produces the most hydrogen, while dry reform produces the largest amount of carbon monoxide. Partial oxidation of methane presented a different behavior from other reforms because the amount of hydrogen and synthesis gas at the outlet decreased as the amount of reagents in the feed increased, however, it was shown to be the most applicable for Fischer Tropsch synthesis. Thus, it can determine points with 70% pure hydrogen production, in addition to operational conditions in which synthesis gas was obtained with a molar fraction of 95%, which considerably decreases the purification cost of these compounds. Through the proposed model it was noticed that temperature growth and decreased pressure favors the production of these compounds. Therefore, the proposed model proved to be a great tool for the analysis of the study of steam reforming, dry reforming and partial oxidation.

**Keywords:** Hydrogen. Synthesis gas. Gibbs energy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição do consumo de hidrogênio .....	03
Figura 2 – Aplicações e vias de reações do gás de síntese .....	05
Figura 3 – Predições obtidas pelo modelo em comparação com os trabalhos de Salhi et al. (2011), Bej, Pradhan e Neogi (2013) e Lee et al. (2013) em relação à conversão do metano (a) e razão molar de H <sub>2</sub> /CO na saída (b).....	18
Figura 4 – Predições obtidas pelo modelo em comparação com os trabalhos de Wang et al. (2013), Gálvez, Abarazi e Costa (2014) e Yu et al. (2015) em relação à conversão do metano (a), conversão de dióxido de carbono (b) e razão molar de H <sub>2</sub> /CO na saída (c) .	20
Figura 5 – Predições obtidas pelo modelo em comparação com os trabalhos de Dal Santo et al. (2008), Hong e Wang (2009) e Özdemir, Öksüzömer e Gürkaynak (2010) em relação à conversão do metano (a) e razão molar de H <sub>2</sub> /CO na saída (b).....	21
Figura 6 – Formação de hidrogênio às razões molares de metano/H <sub>2</sub> O de 1,0/1,0 (a), 1,0/2,0 (b), 1,0/3,0 (c).....	24
Figura 7 – Formação de gás de síntese às razões molares de metano/H <sub>2</sub> O de 1,0/1,0 (a), 1,0/2,0 (b), 1,0/3,0 (c).....	25
Figura 8 – Formação de hidrogênio às razões molares de entrada (metano/CO <sub>2</sub> ) de 1,0/0,5 (a), 1,0/1,0 (b), 1,0/1,5 (c).....	26
Figura 9 – Formação de gás de síntese às razões molares de entrada (metano/CO <sub>2</sub> ) de 1,0/0,5 (a), 1,0/1,0 (b), 1,0/1,5 (c) .....	27
Figura 10 – Formação de hidrogênio às razões molares de metano/O <sub>2</sub> de 1,0/0,5 (a), 1,0/1,0 (b), 1,0/1,5 (c).....	29
Figura 11 – Formação de gás de síntese às razões molares de metano/O <sub>2</sub> de 1,0/0,5 (a), 1,0/1,0 (b), 1,0/1,5 (c).....	30

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Principais reações de reforma do metano .....	06
Tabela 2 – Compostos químicos considerados nas simulações.....	16
Tabela 3 – Condições operacionais simuladas para a reforma a vapor do metano .....	16
Tabela 4 – Condições operacionais simuladas para a reforma seca do metano .....	17
Tabela 5 – Condições operacionais simuladas para a oxidação parcial do metano .....	18
Tabela 6 – Melhores condições para a produção de H <sub>2</sub> nas condições estudadas.....	31
Tabela 7 – Melhores condições para a produção de gás de síntese nas condições analisadas	32

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

DMR	Reforma seca do metano
FTS	Síntese de Fischer Tropsch
MRE	Erro médio relativo
NC	Número de componentes
NCA	Número de componentes analisados
NE	Número de elementos
NF	Número de fases
NPE	Número de pontos experimentais
POM	Oxidação parcial do metano
SMR	Reforma a vapor do metano

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_{mi}$	número de átomos do elemento $m$ no componente $i$
$B$	segundo coeficiente do virial
$B_{ij}$	segundo coeficiente do virial cruzado
$Cp_i$	capacidade calorífica do componente $i$
$f_i$	fugacidade do componente $i$
$G$	energia de Gibbs
$\bar{H}_i^g$	entalpia parcial molar do componente $i$ na fase vapor
$n_i^k$	número de mols do componente $i$ na fase $k$
$P$	pressão
$P_c$	pressão crítica
$P_i^{sat}$	pressão de saturação do componente $i$
$R$	constante universal dos gases
$T$	temperatura
$T_c$	temperatura crítica
$T_r$	temperatura reduzida
$v$	volume molar
$x_{j,i}^{lit}$	valor experimental obtido na literatura
$x_{j,i}^{sim}$	valor obtido nas simulações utilizando o modelo proposto
$y_i$	fração molar do componente $i$ na fase vapor
$z$	fator de compressibilidade
$\mu_i$	potencial químico do componente $i$
$\hat{\phi}_i$	coeficiente de fugacidade do componente $i$
$\gamma_i$	coeficiente de atividade do componente $i$
$\omega$	fator acêntrico

## SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
	DEDICATÓRIA.....	iii
	AGRADECIMENTOS.....	iv
	EPÍGRAFE.....	v
	RESUMO.....	vi
	ABSTRACT.....	vii
	LISTA DE FIGURAS.....	viii
	LISTA DE TABELAS.....	ix
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	x
	LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
	SUMÁRIO.....	xii
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>02</b>
2.1	Objetivos gerais.....	02
2.2	Objetivos específicos.....	02
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>03</b>
3.1	Uso e propriedades do hidrogênio.....	03
3.2	Uso e propriedades do gás de síntese.....	04
3.3	Reformas do metano.....	05
3.3.1	Reforma a vapor.....	06
3.3.2	Reforma seca.....	07
3.3.3	Oxidação Parcial.....	08
3.4	Modelagem matemática e simulação computacional.....	08
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>10</b>
4.1	Formulação do problema.....	10
4.1.1	Não negatividade do número de mols.....	11
4.1.2	Conservação de átomos.....	11
4.2	Cálculo do coeficiente de fugacidade.....	13
4.3	Software.....	15
4.4	Implementação do modelo.....	15

4.5	Delineamento das condições operacionais para simulação.....	16
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>19</b>
5.1	Validação do método.....	19
5.1.1	Validação para a reforma a vapor.....	19
5.1.2	Validação para a reforma seca.....	21
5.1.3	Validação para oxidação parcial.....	22
5.2	Produção de hidrogênio e gás de síntese.....	24
5.2.1	Reforma a vapor.....	24
5.2.2	Reforma seca.....	25
5.2.3	Oxidação parcial.....	30
5.3	Comparação entre as tecnologias.....	33
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>35</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>36</b>
	<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>42</b>
	<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>43</b>
	<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>44</b>
	<b>ANEXO A.....</b>	<b>45</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da demanda energética mundial e a busca por novas fontes de combustíveis, o hidrogênio e o gás de síntese têm sido extensamente investigados para obtenção de energia.

A produção desses compostos a partir do metano já é consolidada no meio industrial, porém, com o avançar dos anos, novos questionamentos sobre os métodos tradicionais de obtê-los surgiram, dentre eles: qual a influência da variação dos parâmetros no sistema? Quais as condições operacionais que oferecem maior produção de hidrogênio e/ou gás de síntese? Em quais condições tenho menor formação de subprodutos indesejados?

Este trabalho foi feito visando responder a tais perguntas a partir de uma metodologia não tão explorada para esse fim, o estudo de superfícies de respostas, que permite a investigação do comportamento do sistema a partir da variação de dois ou mais parâmetros em conjunto, fornecendo assim uma análise aproximada do que acontece em situações reais.

Dentre as muitas reformas do metano três foram estudadas neste trabalho, a reforma a vapor, a reforma seca e a oxidação parcial, que chamam a atenção seja pelo aspecto econômico, seja pelo aspecto ambiental ou histórico.

Portanto, o estudo dessas reformas acarreta grande impacto na produção de hidrogênio e gás de síntese, melhorando os processos que já são difundidos nas indústrias (que é o caso da reforma a vapor e a oxidação parcial) e criando a possibilidade da utilização de outras rotas que, embora já implementadas em algumas plantas, não são tão utilizadas como as citadas anteriormente, como a reforma seca.

Dentro desse contexto nesse trabalho utilizou-se a metodologia de superfície de respostas por meio de um delineamento composto central rotacional na caracterização termodinâmica de diversas rotas do metano. Todo esse processo foi implementado no software GAMS utilizando uma minimização da energia de Gibbs global no sistema, na forma de uma programação não-linear, considerando que o sistema apresenta comportamento isotérmico e isobárico.

Com os resultados desse trabalho espera-se contribuir com uma maior elucidação do comportamento de equilíbrio dos processos de reforma do metano, determinando condições de operações, em equilíbrio, mais interessantes para a produção de H<sub>2</sub> e/ou gás de síntese.



## 2 OBJETIVOS

Com o avanço das pesquisas do uso do hidrogênio e com a crescente demanda de fontes substitutivas dos combustíveis de origens fósseis, a avaliação termodinâmica das reformas do metano constitui uma poderosa ferramenta para o implemento e/ou otimização desses processos, fazendo com que essas reações sejam realizadas de forma mais barata, eficaz e apresentando produtos desejados com alto grau de pureza, especialmente em operações de escala industrial.

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar rotas de reforma do metano do ponto de vista termodinâmico, através da minimização da equação da energia de Gibbs em sistemas isotérmicos e isobáricos, combinada com o uso da metodologia de superfície de respostas.

### 2.2 Objetivos específicos

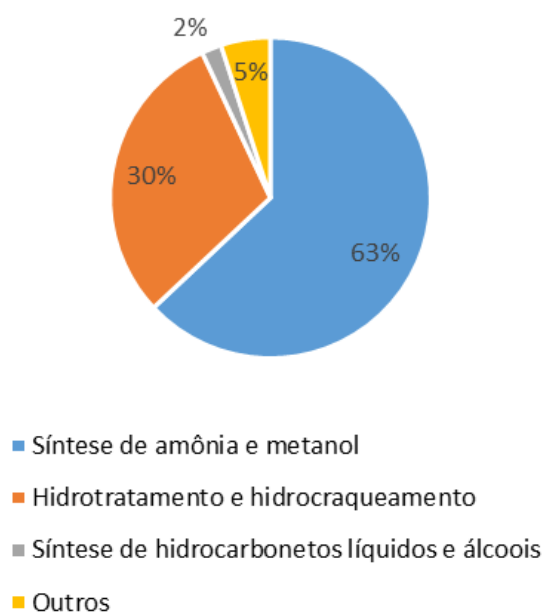
- Fazer a validação do método de minimização da energia de Gibbs a partir dos resultados experimentais obtidos na literatura para as diferentes rotas de reforma analisadas;
- Avaliar a conversão do metano nas reformas a vapor, reforma seca (ou com  $\text{CO}_2$ ) e oxidação parcial;
- Verificar a influência da temperatura, pressão e composição de alimentação sobre a produção de hidrogênio e gás de síntese e observar a produção de subprodutos nas reações estudadas utilizando a metodologia de superfícies de resposta;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Uso e propriedades do hidrogênio

Segundo Vozniuk et al. (2019) o hidrogênio é uma das matérias primas mais importantes no cenário industrial, pois é precursora de diversos produtos, reflexo disso é a produção anual que é aproximadamente 50 milhões de toneladas. Na figura 1 pode ser visto as atividades em que há maior demanda desse gás no cenário industrial atual:

Figura 1- Distribuição do consumo de hidrogênio



Fonte: adaptado de Vozniuk et al. (2019).

Na natureza o hidrogênio pode ser encontrado em qualquer lugar, porém raramente na forma molecular, pois está ligada a diferentes compostos, tais como, água, hidretos e hidrocarbonetos (FREITAS, 2015). Dentre as principais tecnologias para se obtê-lo as mais utilizadas industrialmente é a reforma a vapor, oxidação parcial e oxidação auto térmica (combinação das duas reformas anteriores). Porém, novas tecnologias vêm sendo gradualmente incorporadas para a obtenção de H<sub>2</sub> como reforma seca do metano, reforma combinada do metano, reforma com membrana e reforma tripla do metano (GHONEIM; EL-SALAMONY; EL-TEMTAMY, 2016).

Além desses métodos, há pesquisas sendo desenvolvidas sobre outras formas de produção desse gás, dentro os quais cita-se a produção por microrganismos (SHARMA;

ARYA, 2017), *Solar Thermal Water Splitting* (MUHICH et al., 2016) e processo de *looping* químico (MOGHTADERI, 2012).

Além de ser uma substância chave em diversas reações, o hidrogênio tem recebido atenção devido à possibilidade de ser utilizado para a produção de energia, sendo até denominado como “combustível do futuro”, através das células a combustível (ABBAS, 2017).

Possuindo conteúdo energético de 122 kJ/g, o gás hidrogênio possui 2,75 vezes mais energia que os combustíveis fósseis (ARGUN et al., 2008). Quando usado como combustível, ele produz água como produto final, sendo assim, constitui uma fonte de energia limpa e ambientalmente amigável, além de ser inodoro, incolor, insípido, leve e não-tóxico (AZWAR; HUSSAIN; ABDUL-WAHAB, 2014).

Porém, para que o uso do H<sub>2</sub> como combustível seja viável é preciso haver avanços científicos para a produção, purificação e armazenamento desse gás (LUBITZ; TUMAS, 2007).

### **3.2 Uso e propriedades do gás de síntese**

O gás de síntese (ou syngas) é uma mistura de gases, composto majoritariamente por hidrogênio e monóxido de carbono e constitui um intermediário chave na indústria química (FREITAS; GUIRARDELLO, 2012).

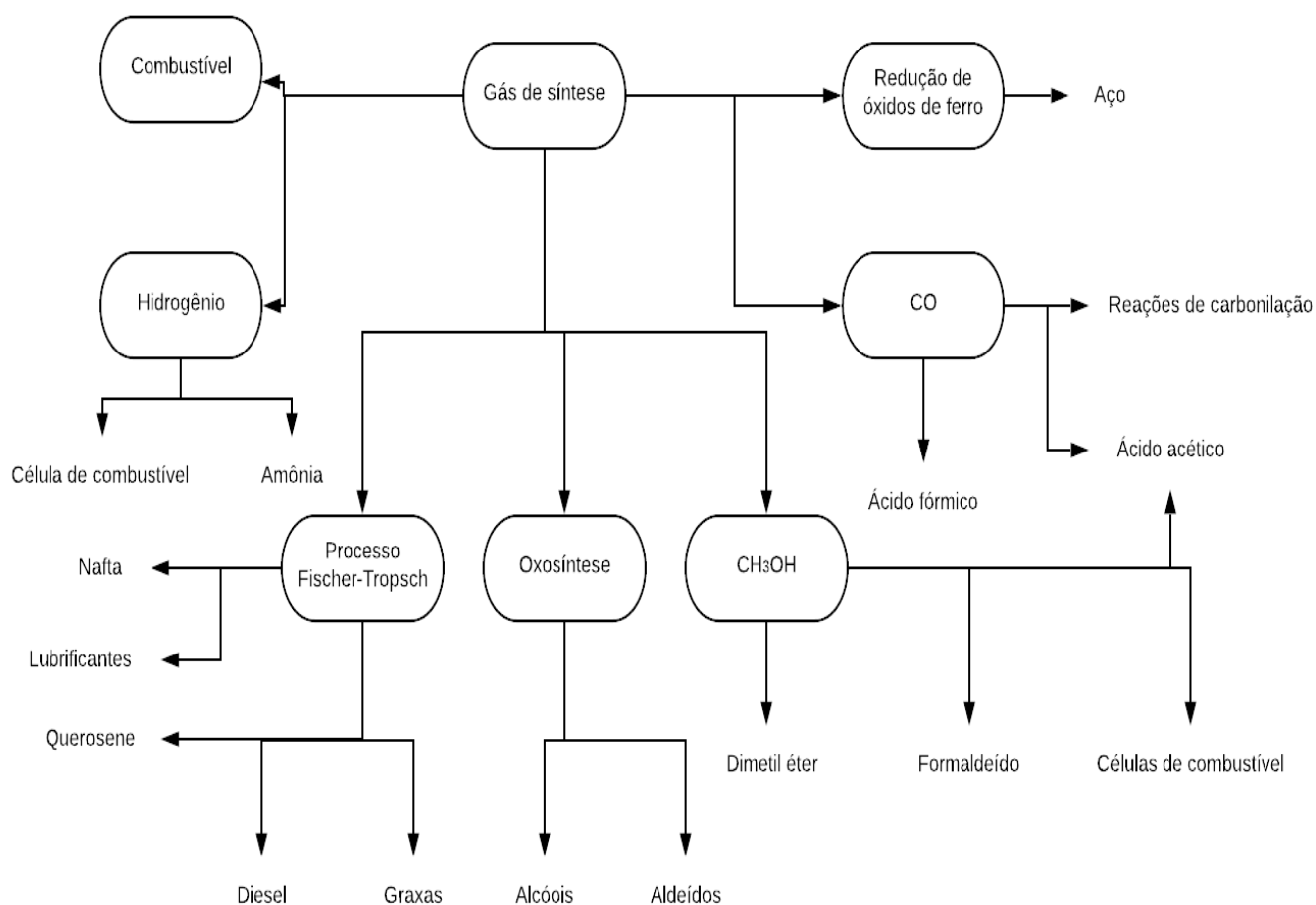
A produção desse gás já é conhecida há certo tempo e, pode ser realizada a partir de qualquer fonte de carbono, como hidrocarbonetos, gás natural, carvão, frações pesadas de petróleo e biomassa. E é essa flexibilidade da matéria-prima que faz do gás de síntese uma fonte imprescindível para a produção de combustíveis (BASU, 2018; ROSTRUP-NIELSEN; SEHESTED; NØRSKOV, 2002).

As principais aplicações e produtos que podem ser criados a partir do gás de síntese são mostrados na figura 2.

A utilização do syngas para produção de combustíveis pelo processo de Fischer Tropsch (FTS) apresenta a vantagem de ser livre de compostos sulfurosos, nitrogenados e aromáticos o que elimina os custos da retirada desses compostos (que é o caso quando se trabalha com petróleo). Essa via de reação já está muito bem consolidada no cenário industrial e grandes empresas como a Sasol, Petro S.A. e Shell já a utilizam (FREITAS, 2015; ROSENFELD; FENG, 2011).

Dependendo da razão molar  $H_2/CO$  que compõe o gás de síntese, ele será destinado para alguma rota química. Por exemplo, baixas razões são indicadas para obtenção de produtos carbonilados; razões próximas a 2.0 são as ideais para FTS; e, altas razões são utilizadas para a produção de hidrogênio (YU, et al., 2015, JIANG, et al., 2011; WU, et al., 2009).

Figura 2- Aplicações e vias de reação do gás de síntese



Fonte: adaptado Ghoneim; El-Salamony; El-Temtamy (2016, p. 117)

### 3.3 Reformas do metano

A literatura informa inúmeros métodos de se obter hidrogênio e gás de síntese e, segundo Ghoneim, El-Salamony e El-Temtamy (2016) as principais reformas do metano são reforma a vapor, oxidação parcial, reforma seca, reforma autotérmica, reforma combinada, reforma com membrana e tri-reforma.

As próximas seções abordarão as reformas a vapor, seca e oxidação parcial, que são o enfoque deste trabalho. As principais reações que ocorrem nessas reformas são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Principais reações de reforma do metano

Reação	$\Delta H_{298}^0$ (kJ/mol)
Reforma a vapor do metano	
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$	206
Reforma seca do metano	
$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$	247
Reações de oxidação do metano	
$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	-802
$CH_4 + 0,5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	-36
$CH_4 + O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	-319
Decomposição do metano	
$CH_4 \leftrightarrow C_s + 2H_2$	75
<i>Water gas shift</i>	
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41
Reação do desproporcionamento do CO	
$2CO \leftrightarrow CO_2 + C_s$	-172
Gaseificação do carbono	
$C_s + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	90

Fonte: Freitas (2015, p. 159).

### 3.3.1 REFORMA A VAPOR

A reforma a vapor do metano (SMR) é uma reação que produz gás de síntese rico em hidrogênio, por isso esse é o principal processo para obtenção deste produto (VOZNIUK et al., 2019).

Industrialmente, essa tecnologia foi utilizada pela primeira vez nos anos 30 e, desde então tem sido extensamente estudada, pois dado a sua natureza endotérmica, o processo demanda um alto gasto energético. Para mitigar essa desvantagem é usado catalisadores (CHU et al., 2014).

Normalmente a SRM é feita empregando níquel como catalisador, além desse, é sabido que cobalto e metais nobres do Grupo 8 também apresentam uma ótima performance catalítica, porém, pelo alto preço não são viáveis para utilização (ROSTRUP-NIELSEN; SEHESTED; NØRSKOV, 2002).

Muitos autores têm publicado artigos sobre a reforma a vapor do metano, pode-se citar como exemplo Kim et al. (2017), Jin et al. (2016), Lee et al. (2013), Bej, Pradhan e Neogi (2013). Os principais focos do estudo é o efeito da composição dos catalisadores e o comportamento catalítico durante a reforma.

### 3.3.2 REFORMA SECA

Os métodos mais utilizados para obtenção de gás de síntese e hidrogênio geram uma quantidade considerável de CO<sub>2</sub>, o que contribui para o aquecimento global. Por essa razão, a reforma seca do metano (DMR) tem sido considerada uma maneira ambientalmente amigável de produzir syngas (OMEREGBE et al., 2017).

Devido aos reagentes utilizados nessa reação, a DMR não só diminui impactos ambientais causados por gases de efeito estufa como produz um gás de síntese com razão de H<sub>2</sub>/CO próximo de 1, que é atrativo para hidroformulação de olefinas e reações de carbonilação (WOLFBEISSER et al., 2016).

A principal desvantagem dessa reforma é a significativa formação de coque (devido à baixa razão molar de H/C na alimentação) e, em larga escala causa a rápida desativação dos catalisadores, devido à deposição do C<sub>(s)</sub> na superfície e sobre o metal ativo deles (FREITAS, 2015).

Essa reforma já tem sido extensamente estudada, principalmente quanto a ação de diferentes catalisadores na performance da reação. Dentre os artigos já publicados sobre o assunto cita-se Yu et al. (2015), Nair, Kaliaguine e Kleitz (2014), Jabbour et al. (2014) e Gálvez, Albarazi e Costa (2014).

De alguns anos para cá tem-se investigado a possibilidade de utilização da energia solar como fonte de calor tanto para a DRM quanto para a SRM, já que ambas são reações endotérmicas. Dos trabalhos recentemente publicados pode-se citar Hinkley e Agrafiotis (2019), Rafiee e Khalilpour (2019) e Sheu, Mokheimer e Ghoniem (2015).

### 3.3.3. OXIDAÇÃO PARCIAL

Embora a reforma a vapor do metano seja já muito difundida, a oxidação parcial desse substrato (POM) tem sido investigado como uma alternativa para essa tecnologia, principalmente se o gás de síntese produzido for destinado para síntese de Fischer-Tropsch, pois a razão  $H_2/CO$  do produto é próxima de 2.0 (FREITAS; GUIRARDELLO, 2012).

Na POM o metano reage com oxigênio ou ar e, devido à natureza exotérmica dessa reação, grandes quantidades de energia é liberada, fazendo com que seja desnecessário um aporte energético externo depois que o processo se inicia (FREITAS, 2015).

Esse tipo de reforma também apresenta como vantagem a dispensabilidade de catalisador (o que acontece nas plantas da Texaco e Shell). Contudo a faixa de temperatura de operação é entre 1200-1500°C e altas pressões normalmente são requeridas. Quando utilizado catalisador, as temperaturas de equilíbrio podem ultrapassar 600°C e a quantidade de enxofre não pode ultrapassar os 50 ppm e, em alguns casos, é preferível não utilizar catalisadores (VOZNIUK et al., 2019).

Uma variação da Oxidação Parcial que tem sido muito estudada é a *Chemical Looping Reforming* que já apresenta vários trabalhos com diferentes tipos de catalisadores e substratos. Alguns desses recentemente publicados são Radl et al. (2018), Ding et al. (2018), Abbas, Dupont e Mahmud (2017), Diglio et al. (2016) e Abad (2015).

## 3.4 Modelagem matemática e simulação computacional

De acordo com Freitas (2015) a modelagem matemática e a simulação computacional são poderosas ferramentas para análise de processos e reações químicas, pois utilizando-as é possível prever a variação do sistema perante variações nos parâmetros, o que poupa gastos com experimentos necessários para melhor compreensão de determinado processo.

A modelagem consiste em reunir equações capazes de descrever um processo e organizá-las de forma que podem ser realizadas simulações, que por sua vez, são capazes de gerarem respostas capazes de representar computacionalmente o processo, fornecendo dados valiosos para o estudo e desenvolvimento de processos, tanto no âmbito industrial, quanto no teórico-científico (ARMELLINI, 2010).

Segundo Hango e Cameron (2001) e Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001), as principais áreas de aplicação na engenharia química da modelagem aliada a simulação computacional são:

- **Projetos de unidades industriais:** Frequentemente os modelos matemáticos são utilizados para análise de viabilidade econômica, técnica e ambiental de determinado processo em larga escala;
- **Otimização de processos:** A simulação pode ser aplicada no estudo das melhores condições operacionais de um determinado processo, onde os objetivos podem ser diversos, como por exemplo, maximização dos lucros, minimização dos custos, maximização da produção de determinado composto ou minimização de subprodutos;
- **Controle de processos:** O controle de processos é uma área onde a modelagem é amplamente utilizada, pois permite examinar diferentes estratégias de controle e melhorar as etapas de partida e de parada em plantas industriais;
- **Avaliação de impacto ambiental:** A aplicação da simulação computacional nessa área tem se tornado significativa nos últimos anos, pois através da aplicação da modelagem e da simulação é possível prever o comportamento de dispersão de efluentes no meio ambiente e caracterizar impactos socioeconômicos para o processo em análise.

A análise termodinâmica possibilita um melhor entendimento do comportamento do sistema pois permite determinar a composição de saída nas condições de equilíbrio químico e, além disso, investigar os efeitos de modificações nos parâmetros de processos como pressão, temperatura e composição de alimentação (FREITAS, 2015).

Esse tipo de análise já tem sido aplicado há décadas e com resultados excelentes, dentre alguns exemplos cita-se Vasudeva et al. (1996), Adhikari, Fernando e Haryanto (2007), Freitas e Guirardello (2013), Abbas, Dupont e Mahmud (2017).



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Formulação do problema

Todos os casos analisados neste estudo foram formulados como programação não-linear cujas equações, segundo Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001), possuem a seguinte forma geral:

$$\min f(x), x = (x_1, \dots, x_n) \quad (1)$$

$$\text{sujeito a } h_i(x) = b_i, i = (1, \dots, M) \quad (2)$$

$$g_j(x) \leq c_j, j = (1, \dots, r) \quad (3)$$

onde  $x$  são variáveis contínuas,  $b_j$  e  $c_j$  são parâmetros do modelo e  $f(x)$  é a função objetivo.

Adotou-se como condição necessária para o equilíbrio termodinâmico a mínima energia de Gibbs no sistema. Esse método apresenta vantagens pois prevê a formação das fases e descreve a composição no equilíbrio de maneira satisfatória, entretanto, como não se sabe, *a priori*, o número de fases no equilíbrio dificuldade computacionais são esperadas (TRINDADE JR., 2011; FREITAS, 2015).

A energia de Gibbs pode ser calculada pela seguinte equação:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \mu_i^k \quad (4)$$

Sabe-se que a energia de Gibbs é uma propriedade extensiva, portanto:

$$\bar{G}_i^k = \mu_i^k = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i^k} \right)_{T,P,n_j^k} \quad (5)$$

O potencial químico pode ser calculado pela seguinte relação:

$$\mu_i^k = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \right) \quad (6)$$

Substituindo a equação (6) na equação (4):

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \left[ \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \right) \right] \quad (7)$$

onde NC é o número de componentes, NF é o número de fases,  $n_i^k$  é o número de mols do componente  $i$  na fase  $k$ ,  $\mu_i^0$  é o potencial químico do componente  $i$  no estado padrão, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do processo,  $\hat{f}_i^k$  é a fugacidade do componente  $i$  na fase  $k$  e  $f_i^0$  é a fugacidade do componente  $i$  no estado padrão.

Para esse sistema, algumas condições devem ser respeitadas, que serão apresentadas nas seções a seguir.

#### 4.1.1 NÃO NEGATIVIDADE DO NÚMERO DE MOLS

Devido à natureza dos experimentos estudados, os átomos não são quebrados, portanto, devido à lei da conservação da matéria, o número de mols não pode assumir valores menores que zero:

$$n_i^k \geq 0, i = 1, \dots, NC, k = 1, \dots, NF \quad (8)$$

#### 4.1.2 CONSERVAÇÃO DE ÁTOMOS

O mesmo princípio que rege a não negatividade do número de mols é aplicado nessa restrição, ou seja, o mesmo número de átomos na alimentação do sistema deve ser igual ao número de átomos na saída do sistema:

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \left( \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^0, m = 1, \dots, NE \quad (9)$$

onde  $a_{mi}$  é o número de átomos do elemento  $i$  no componente  $m$  e  $NE$  é o número de elementos que possuem átomo em questão.

Utilizando a abordagem de Castillo e Grossmann (1981), a formulação do equilíbrio químico considerando a formação de possíveis fases sólidas, líquidas e gasosas é representada por:

$$G(T, P, n_i^s, n_i^l, n_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \mu_i^g(T, P, y_i) + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \cdot \mu_i^l(T, P, x_i) + n_i^s \mu_i^s \quad (10)$$

em que:

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P + RT \ln y_i + RT \ln \hat{\phi}_i \quad (11)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P_i^{sat} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (12)$$

$$\mu_i^s = \mu_i^0(T, P) \quad (13)$$

onde, para o componente  $i$ ,  $y_i$  e  $x_i$  são as frações na fase gasosa e líquida, respectivamente,  $\hat{\phi}_i$  é o coeficiente de fugacidade,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade e  $P_i^{sat}$  é a pressão de saturação.

Neste trabalho, será considerado somente a formação da fase gasosa.

A formação de carbono sólido foi restringida para simular o efeito da presença de catalisador no sistema.

Como não é possível achar os valores de  $\mu_i^g(T, P)$  para qualquer condição de temperatura e pressão é necessário calculá-los a partir de um potencial químico padrão, geralmente à pressão de 1 atm e temperatura de 25°C. Os valores de potencial químico podem ser calculados a partir das seguintes relações termodinâmicas:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^g}{RT} \right) = -\frac{\bar{H}_i^g}{RT^2}, i = 1, \dots, NC \quad (14)$$

$$\left( \frac{\partial \bar{H}_i^g}{\partial T} \right) = Cp_i^g, i = 1, \dots, NC \quad (15)$$

Os valores de  $Cp_i^g$  podem ser calculados por diferentes equações polinomiais. A utilizada para a modelagem deste estudo foi a seguinte:

$$Cp = Cpa_i + Cpb_iT + Cpc_iT^2 + \frac{Cpd_i}{T^2} \quad (16)$$

Os valores de  $Cpa_i, Cpb_i, Cpc_i, Cpd_i$  podem ser obtidos a partir de bancos de dados termodinâmicos (PRAUSNITZ, 1999).

## 4.2 Cálculo do coeficiente de fugacidade

Para calcular o coeficiente de fugacidade da equação (11) é preciso partir de alguma equação que represente o comportamento real dos gases, dentre essas equações destacam-se a de Peng Robison e Soave-Redlich-Kwong, ambas equações de estado cúbicas. Porém, de acordo com Freitas (2015) a equação do virial truncada no segundo termo apresenta uma capacidade preditiva muito similar às das equações citadas anteriormente e, além disso, apresenta uma menor complexidade matemática.

A equação do virial truncada no segundo termo é apresentada a seguir:

$$z = 1 + \frac{B}{v} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (17)$$

onde  $B$  é o segundo coeficiente do virial e  $v$  é o volume molar.

Através da definição de coeficiente de fugacidade obtém-se a seguinte equação:

$$\ln\phi_i = \left[ 2 \sum_j^m y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (18)$$

Para o cálculo do segundo coeficiente do virial há diversas técnicas, Pitzer e Curl (1957) fornece uma expressão para  $B$  de moléculas não-polares e, posteriormente essa expressão foi modificada por Tsonopoulos (1974):

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} \quad (19)$$

onde  $P_C$  e  $T_C$  são respectivamente pressão e temperatura crítica,  $\omega$  é o fator acêntrico.  $B^{(0)}$  e  $B^{(1)}$  são funções empíricas da temperatura:

$$B^{(0)} = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (20)$$

$$B^{(1)} = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (21)$$

onde  $T_r$  é a temperatura reduzida e é fornecida pela razão da temperatura pela temperatura crítica.

O fator acêntrico é dado por:

$$\omega = -1 - \log\left(\frac{P_V^*}{P_C}\right) \quad (22)$$

onde  $P_V^*$  é pressão de vapor a uma temperatura  $0,7T_C$ .

Para uma mistura de  $m$  componentes,  $B$  é calculado da seguinte forma:

$$B = \sum_i^m \sum_j^m y_i y_j B_{ij} \quad (23)$$

As propriedades cruzadas podem ser calculadas da seguinte maneira:

$$T_{Cij} = \sqrt{T_{Ci} \cdot T_{Cj}} \quad (24)$$

$$v_{Cij} = \left( \frac{v_{Ci}^{\frac{1}{3}} + v_{Cj}^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 \quad (25)$$

$$z_{Cij} = \frac{z_{Ci} + z_{Cj}}{2} \quad (26)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (27)$$

$$P_{C_{ij}} = \frac{z_{C_{ij}} RT_{C_{ij}}}{v_{C_{ij}}} \quad (28)$$

### 4.3 Software

O software escolhido para realizar todo o procedimento matemático e simulatório foi o GAMS (*General Algebraic Modeling System*) versão 23.9.5. Os principais fatores que influenciaram na escolha desse programa foram a fácil utilização, robustez e velocidade de resolução para problemas complexos e com muitas variáveis. Além disso, ele foi criado para funcionar em qualquer computador sem causar prejuízos à máquina (BROOKE et al., 1998).

Essa versão do GAMS vem com 40 solvers (pacotes de otimização) cada um voltado para uma classe diferente de programação. Dentre esses solvers, o adotado para otimizar o modelo deste trabalho foi o CONOPT, que é o mais indicado para problemas de programação não-linear.

O CONOPT é baseado no algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) que foi proposto por Abadie e Carpenter (1969), porém a versão desse algoritmo no GAMS possui algumas modificações (DRUD, 1985).

A faixa da temperatura, pressão e composição de alimentação trabalhadas foram sugeridas pelo software STATISTICA (versão 10), utilizado também para a geração das superfícies de resposta de forma a estabelecer os valores preditos pelo modelo na forma de gráfico.

A validação do método foi realizada comparando as repostas da simulação com dados da literatura. O tratamento estatístico foi realizado utilizando o EXCEL 2010.

### 4.4 Implementação do modelo

Para implementação do modelo um total de 13 compostos foram considerados nas simulações. Na tabela 1 é possível ver os principais produtos das reações estudadas neste trabalho e, os experimentos de Adhikari et al. (2008) mostram a produção de compostos um pouco mais complexos como metanol, etanol, acetaldeído, acetona e etano. Os compostos químicos considerados podem ser vistos na tabela 2.

Tabela 2: Compostos químicos considerados nas simulações

<b>Composto</b>	<b>Fórmula química</b>
Ácido acético	$C_2H_4O_2$
Ácido fórmico	$CH_2O_2$
Água	$H_2O$
Butano	$C_4H_{10}$
Dióxido de carbono	$CO_2$
Etano	$C_2H_6$
Etanol	$C_2H_5OH$
Hidrogênio	$H_2$
Metano	$CH_4$
Metanol	$CH_3OH$
Monóxido de carbono	$CO$
Oxigênio	$O_2$
Propano	$C_3H_8$

Fonte: Próprio autor (2019).

#### 4.5 Delineamento das condições operacionais para simulação

As condições operacionais utilizadas nesse trabalho em um primeiro instante foram definidas com base em dados obtidos na literatura, depois, para adequar à metodologia de superfícies de respostas, pequenas modificações foram realizadas para que o método não pedisse valores negativos dos parâmetros investigados. O planejamento foi de  $2^3$  com seis pontos axiais e um ponto central.

As condições utilizadas no estudo estão apresentadas nas tabelas 3, 4 e 5, onde os pontos centrais são 973 K, 6 bar e razão molar de alimentação de 1,0/1,0 de  $O_2$  ou  $CO_2/CH_4$  e 2,0/1,0 de  $H_2O/CH_4$ .

Tabela 3- Condições operacionais simuladas para a reforma a vapor do metano

	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b><math>H_2O/CH_4</math></b>
01	773	3	1
02	773	3	3
03	773	9	1

	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub></b>
04	773	9	3
05	1173	3	1
06	1173	3	3
07	1173	9	1
08	1173	9	3
09	636,641	6	2
10	1309,36	6	2
11	973	0,95462	2
12	973	11,0454	2
13	973	6	0,31821
14	973	6	3,681793
15	973	6	2

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 4- Condições operacionais simuladas para a reforma seca do metano

	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></b>
01	773	3	0,5
02	773	3	1,5
03	773	9	0,5
04	773	9	1,5
05	1173	3	0,5
06	1173	3	1,5
07	1173	9	0,5
08	1173	9	1,5
09	636,641	6	1,0
10	1309,36	6	1,0
11	973	0,95462	1,0
12	973	11,0454	1,0
13	973	6	0,159104
14	973	6	1,840896
15	973	6	1,0

Fonte: Próprio autor (2019).



Tabela 5- Condições operacionais simuladas para a oxidação parcial do metano

	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></b>
01	773	3	0,5
02	773	3	1,5
03	773	9	0,5
04	773	9	1,5
05	1173	3	0,5
06	1173	3	1,5
07	1173	9	0,5
08	1173	9	1,5
09	636,641	6	1,0
10	1309,36	6	1,0
11	973	0,95462	1,0
12	973	11,0454	1,0
13	973	6	0,159104
14	973	6	1,840896
15	973	6	1,0

Fonte: Próprio autor (2019).

## 5 RESULTADOS

Nas próximas seções será avaliado a produção de hidrogênio e gás de síntese a diferentes temperaturas e pressões, assim como, as diferentes composições de alimentação para as reações de reforma seca, reforma a vapor e oxidação parcial. Nesse ponto, iniciaremos a validação metodológica do modelo termodinâmico proposto frente a dados experimentais obtidos na literatura, essa validação apresenta grande relevância para validar as aplicações futuras desse modelo na previsão das melhores condições operacionais.

### 5.1 Validação do método

A validação foi realizada utilizando dados experimentais achados na literatura em comparação com as simulações feitas pelo modelo proposto. O principal motivo para ser feita a validação é verificar a capacidade preditiva do método escolhido.

À fim de comparar com os dados de outros autores, utilizou-se o erro médio relativo (MRE) para isso:

$$MRE = \frac{1}{NPE \cdot NCA} \sum_j \sum_i \left| \frac{x_{j,i}^{lit} - x_{j,i}^{sim}}{x_{j,i}^{lit}} \right| \quad (29)$$

Onde: NPE é o número de pontos experimentais, NCA é o número de componentes analisados em cada ponto experimental,  $x_{j,i}^{lit}$  são os valores encontrados na literatura e  $x_{j,i}^{sim}$  é o valor simulado pelo presente estudo.

Para fazer a validação utilizou-se os dados da conversão dos reagentes e a razão molar de H<sub>2</sub>/CO.

#### 5.1.1 VALIDAÇÃO PARA A REFORMA A VAPOR

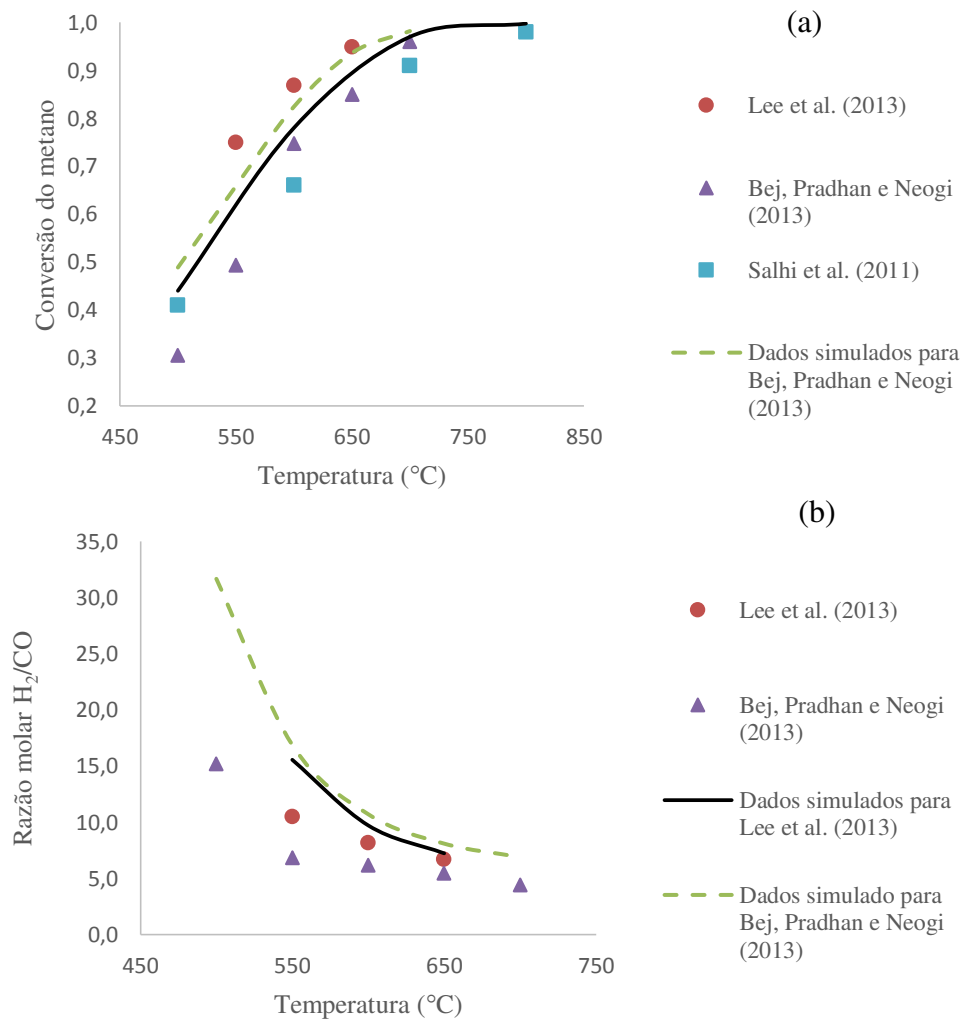
A figura 3 apresenta a validação do modelo proposto com os dados experimentais de Salhi et al. (2011), Bej, Pradhan e Neogi (2013) e Lee et al. (2013).

Os experimentos de Salhi et al. (2011) foram a realizados à pressão atmosférica, temperatura variando entre 500 e 800 °C e razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> na alimentação de 3,0. Bej, Pradhan e Neogi (2013) utilizou as mesmas condições porém com uma razão molar de

alimentação de 3,5 mols de água para 1,0 mol de metano. Lee et al. (2013) utilizou as mesmas condições de trabalho de Salhi et al. (2013), mas numa faixa mais limitada de temperatura, 550-650 °C. As simulações foram realizadas nas mesmas condições que as desses autores.

Comparando os dados, percebe-se que para a conversão do metano o modelo proposto prediz muito bem os resultados, porém quanto à composição do gás de síntese percebe-se uma grande diferença entre o que é obtido na literatura e o que é fornecido pela simulação, principalmente entre 500 e 600°C.

Figura 3- Predições obtidas pelo modelo em comparação com os trabalhos de Salhi et al. (2011), Bej, Pradhan e Neogi (2013) e Lee et al. (2013) em relação à conversão do metano (a) e razão molar de H<sub>2</sub>/CO na saída (b)



Fonte: adaptado de Salhi et al. (2011), Lee et al. (2013), Bej, Pradhan e Neogi (2013) e próprio autor (2019).

Interessante observar que os dados simulados tendem a serem superiores que os experimentais, o que já era esperado pelo fato dos modelos termodinâmicos baseados em

equilíbrio servirem como tendência de limite superior a serem atingidas por processos reacionais.

O MRE para os dados da conversão de CH<sub>4</sub> foi de apenas 0,13 e, para a razão molar H<sub>2</sub>/CO foi de 0,63. Analisando esses dois tipos de dados em conjunto percebe-se que para a reforma a vapor o MRE é de apenas 0,33.

### 5.1.2 VALIDAÇÃO PARA A REFORMA SECA

Para fazer a validação do método para a reforma seca utilizou-se os artigos de Wang et al. (2013), Gálvez, Albarazi e Costa (2014) e Yu et al. (2015).

Esses autores trabalharam à pressão atmosférica e alimentações equimolares de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Os experimentos de Wang et al. (2013) foram conduzidos a uma faixa de temperatura de 550-800 °C. Eles utilizaram níquel suportado em sílica revestido com diferentes concentrações de óxido de magnésio como catalisador. Devido à grande quantidade de dados obtidos nesse artigo, levou-se em consideração somente os resultados de dois catalisadores, o Ni/4MgO-SBA-15 e o Ni/8MgO-SBA-15, com concentrações de 4% e 8% (m/m) de óxido de magnésio, respectivamente. Esses catalisadores foram escolhidos pois proporcionaram maior conversão do reagente.

Gálvez, Albarazi e Costa (2014) conduziram seus experimentos nas temperaturas de 450-800 °C, nesse artigo foram avaliados três diferentes métodos de preparação do Ni/SBA-15 (níquel suportado em sílica). Para facilitar o entendimento, os autores denominaram os catalisadores de IM, PM e RM (cada um feito por um dos métodos avaliados), para a validação metodológica foram utilizados somente os resultados de PM e RM.

Yu et al. (2015) realizaram seus ensaios entre 560-610°C, utilizando nitrogênio como inerte e níquel sobre óxido de cério (IV) como catalisador. A figura 4 mostra a comparação entre esses dados experimentais e os simulados.

Observando a figura 4, com exceção de alguns pontos experimentais de Gálvez, Albarazi e Costa (2014) é notável a similaridade dos dados experimentais com os simulados, em alguns casos dando uma diferença muito próxima de zero.

Analisando os dados determina-se um erro médio relativo de somente 0,21 para a conversão dos reagentes e de 0,10 para a razão molar de hidrogênio por monóxido de carbono na saída; ampliando essa análise para todos os pontos experimentais e simulados verifica-se um MRE de apenas 0,17, um resultado muito favorável que permite afirmar que o modelo

proposto apresenta uma ótima aplicabilidade quando trabalhado nas condições experimentais dos autores.

### 5.1.3 VALIDAÇÃO PARA OXIDAÇÃO PARCIAL

A comparação dos resultados do modelo proposto com os dados da literatura pode ser vista na figura 5. Para fazer essa validação utilizou-se os trabalhos de Dal Santo et al. (2008), Hong e Wang (2009) e Özdemir, Öksüzömer e Gürkaynak (2010).

Todos esses autores realizaram seus experimentos à pressão atmosférica e proporção molar de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  de 2:1 na alimentação. Eles avaliaram a ação de diferentes catalisadores para as reações de oxidação do metano.

Dal Santo et al. (2008) utilizou ródio como catalisador em seus experimentos; Hong e Wang (2009) utilizaram níquel como metal ativo e avaliaram sua atividade na forma metálica e nanofios; Özdemir, Öksüzömer e Gürkaynak (2010) também trabalharam com níquel como catalisador, porém variando a concentração de magnésio ou óxido de magnésio no suporte (que era óxido de alumínio), para a validação utilizou-se os dados obtidos para o Ni suportado por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , neste trabalho eles foram denominados Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Ni/ $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

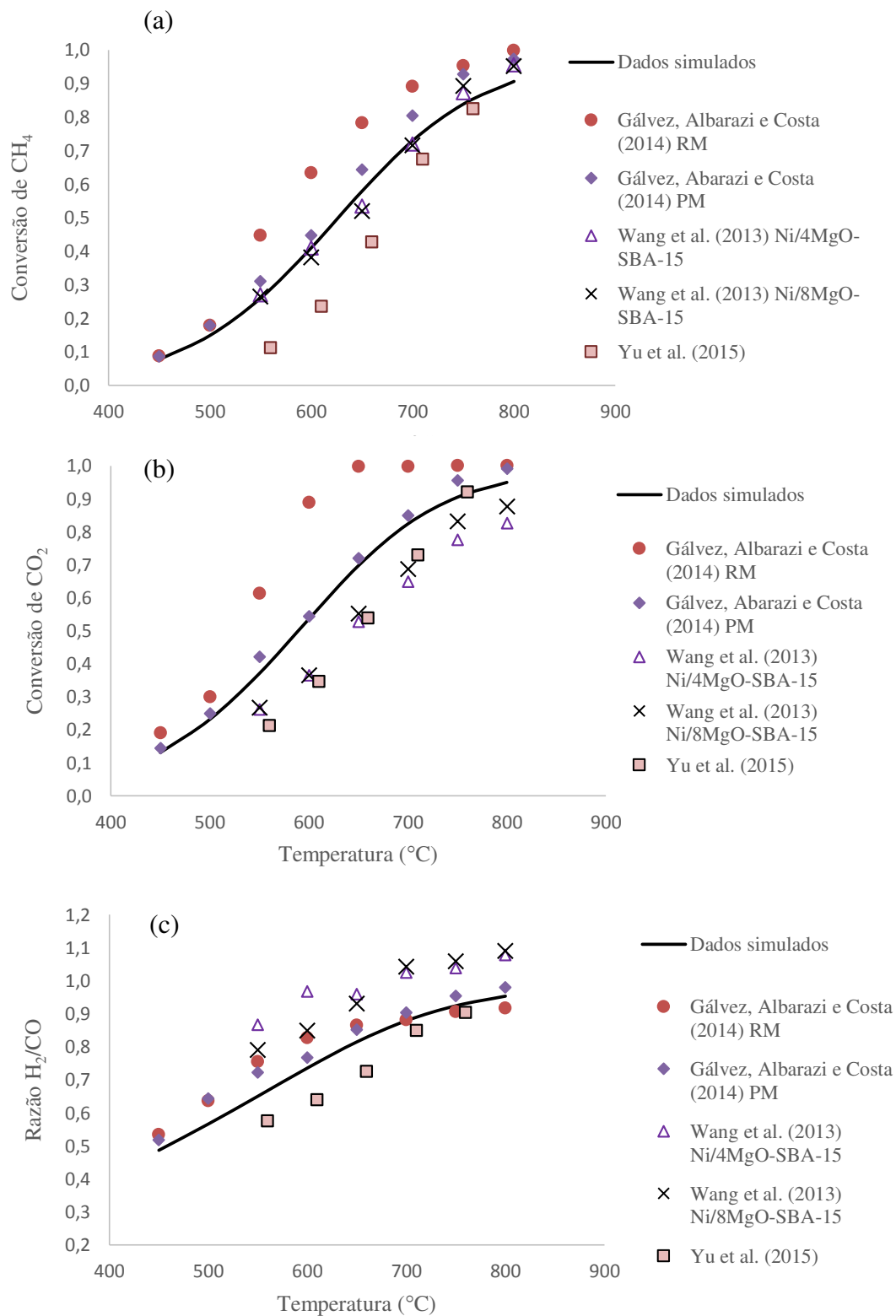
Analisando a figura 5 (a) nota-se que para os dados de Hong e Wang (2009) o modelo apresentou um desvio considerável, porém adequou-se muito bem aos resultados de Dal Santo (2008) e Özdemir, Öksüzömer e Gürkaynak (2010).

O MRE para essa reforma foi de apenas 0,12, acarretando um erro relativamente baixo.

Ao observar os dados simulados com os dados obtidos é possível notar que nas três reformas a faixa de temperatura entre 500 °C e 600 °C foram as que mais tiveram discrepância dos valores, isso foi causado devido à natureza endotérmica das reações da reforma a vapor e da reforma a seco que, aliado com uma alta velocidade espacial, faz com que as reações não se aproximem do equilíbrio termodinâmico ocasionando baixa formação de hidrogênio e monóxido de carbono (ÖZDEMİR; ÖKSÜZÖMER e GÜRKAYNAK, 2010).

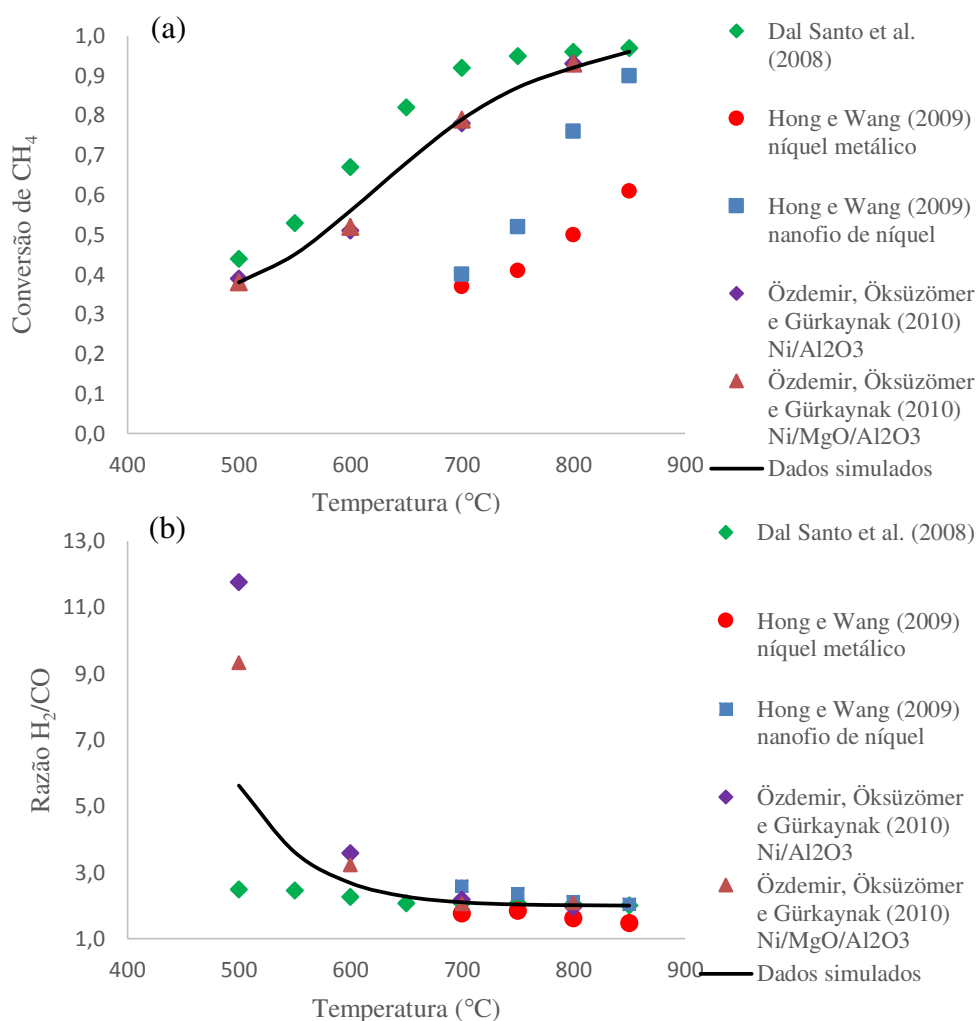
Embora a primeira vista a explicação acima pareça não se aplicar à oxidação parcial do metano, ao analisar os produtos dessa reação nota-se que há formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , entrando assim no mesmo caso de desfavorecimento energético notado nas outras reformas quando as temperaturas são menores que 600 °C.

Figura 4- Predições obtidas pelo modelo em comparação com os trabalhos de Wang et al. (2013), Gálvez, Abarazi e Costa (2014) e Yu et al. (2015) em relação à conversão do metano (a), conversão de dióxido de carbono (b) e razão molar de  $H_2/CO$  na saída.



Fonte: adaptado de Wang et al. (2013), Gálvez, Albarazi e Costa (2014), Yu et al. (2015) e próprio autor (2019).

Figura 5- Predições obtidas pelo modelo em comparação com os trabalhos de Dal Santo et al. (2008), Hong e Wang (2009) e Özdemir, Öksüzömer e Gürkaynak (2010)



Fonte: Adaptado de Dal Santo (2008), Hong e Wang (2009) Özdemir, Öksüzömer e Gürkaynak (2010) e próprio autor (2019).

Levando em considerações as três reformas e todos os dados experimentais obtidos o erro médio relativo para o modelo proposto foi de apenas 0,21, demonstrando que ele possui uma alta aplicabilidade e poder preditivo.

## 5.2 Produção de hidrogênio e gás de síntese

### 5.2.1 REFORMA A VAPOR

Dentre as tecnologias estudadas, essa é a que possibilitou maior produção de hidrogênio, o que pode ser visualizado na figura 6, em que a quantidade desse produto na

saída é avaliada em função da pressão e temperatura a diferentes razões molares de metano/H<sub>2</sub>O (1,0/1,0, 1,0/2,0 e 1,0/3,0, respectivamente figuras 6a, 6b e 6c).

É possível perceber que a produção de hidrogênio aumenta com a temperatura, porém, a elevação da pressão apresenta o comportamento oposto. Por exemplo, na temperatura de 773K e composição de entrada de 1,0 mol de metano e 3,0 mols de H<sub>2</sub>O utilizando uma pressão de 3 bar são produzidos 1,18 mols de H<sub>2</sub>; enquanto a 9 bar, a quantidade de hidrogênio na saída diminuiu 33,7%. Entretanto, nota-se uma tendência de diminuição dessa diferença com o aumento da temperatura.

Nas figuras 7a, 7b e 7c são mostradas a produção de gás de síntese em função da temperatura e pressão, com composição de entrada mantida em 1,0 mol de metano e 1,0 mol (7a), 2,0 mols (7b), 3,0 mols (7c) de H<sub>2</sub>O. O comportamento da produção de gás de síntese é similar ao do hidrogênio, já que o gás produzido nessa reforma é composto com alta fração molar de H<sub>2</sub> (mínimo de 75,0% nas condições estudadas). A produção de CO foi favorecida com o aumento da temperatura e diminuição de vapor de água na entrada.

Na composição de saída foram registradas baixas quantidades de metanol, etano (menos de 1% para ambos) e dióxido de carbono (em algumas condições com fração molar próximo de 7,5%). Também houve grande saída de H<sub>2</sub>O que não reagiu e metano.

### 5.2.2 REFORMA SECA

As figuras 8a, 8b e 8c mostram a produção de hidrogênio a diferentes temperaturas e pressões, em que o efeito da mudança da razão molar de alimentação metano/CO<sub>2</sub> pôde ser verificada através da variação de 1/0,5-1,5, obtendo-se três gráficos com composição de entrada de 1,0/0,5, 1,0/1,0 e 1,0/1,5 (figura 8 a, 8b e 8c, respectivamente).

É possível notar uma maior formação de H<sub>2</sub> com o aumento da temperatura e com o aumento de CO<sub>2</sub> na alimentação, porém, a elevação da pressão apresenta o efeito oposto, ele diminui a quantidade de hidrogênio na saída.

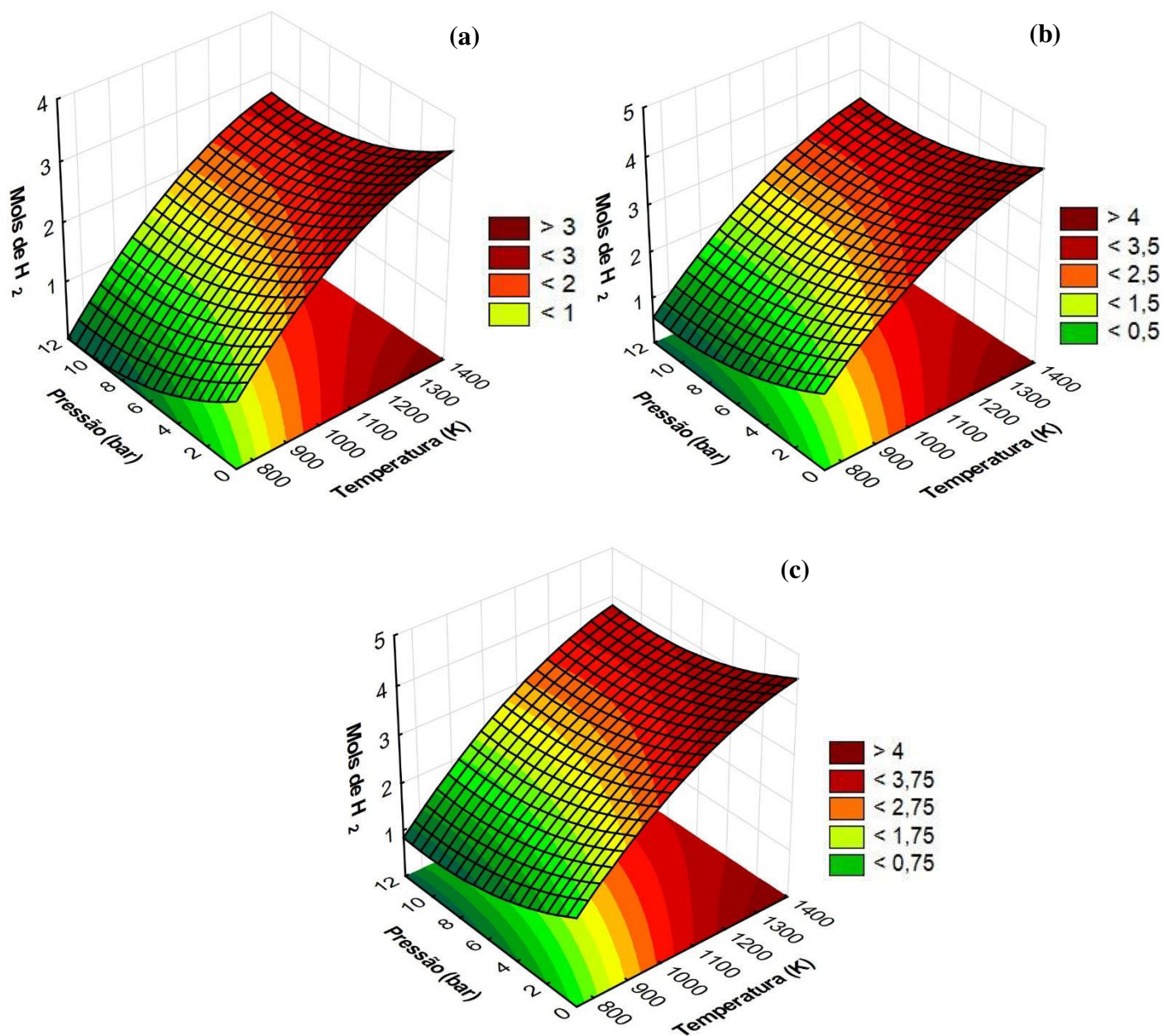
Esse mesmo fenômeno é observado para a produção do gás de síntese, figuras 9a, 9b e 9c. As figuras indicam a formação de gás de síntese em função da temperatura e pressão, e com a razão molar de alimentação metano/CO<sub>2</sub> variando de 1,0/0,5-1,5.

Também é possível observar uma diferença considerável na formação do gás de síntese em comparação ao hidrogênio, devido à grande quantidade de CO produzida, sendo que na faixa de temperatura, pressão e composição estudadas a razão molar CO/H<sub>2</sub> na saída é sempre acima de 1,0 e, em alguns casos, alcança 3,0 ou 4,0.



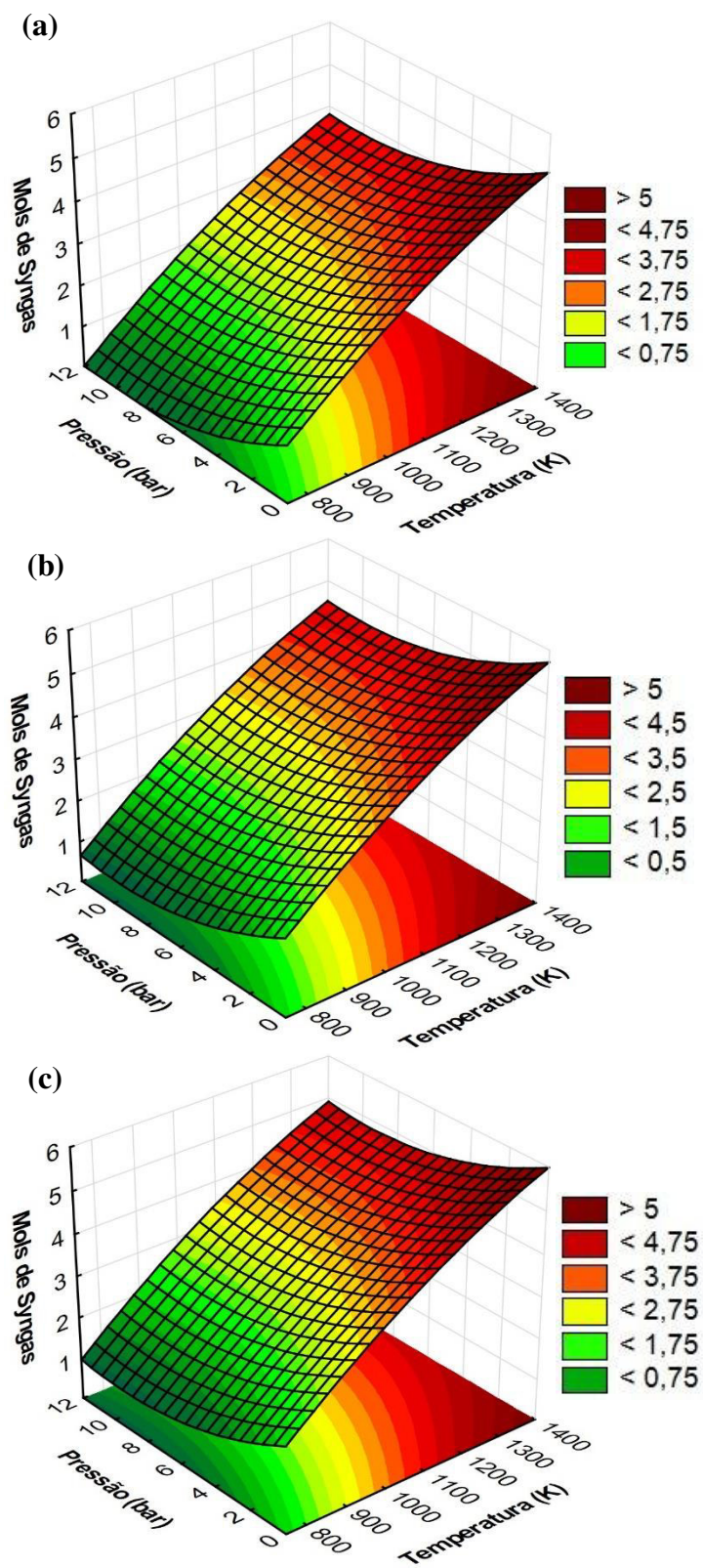
Houve formação de água como subproduto devido à reação de *water gas shift* e, traços de metanol, propano e etano (menos de 1% para os três compostos) também foram observados.

Figura 6- Formação de hidrogênio às razões molares de metano/H<sub>2</sub>O de (a) 1,0/1,0, (b) 1,0/2,0, (c) 1,0/3,0.



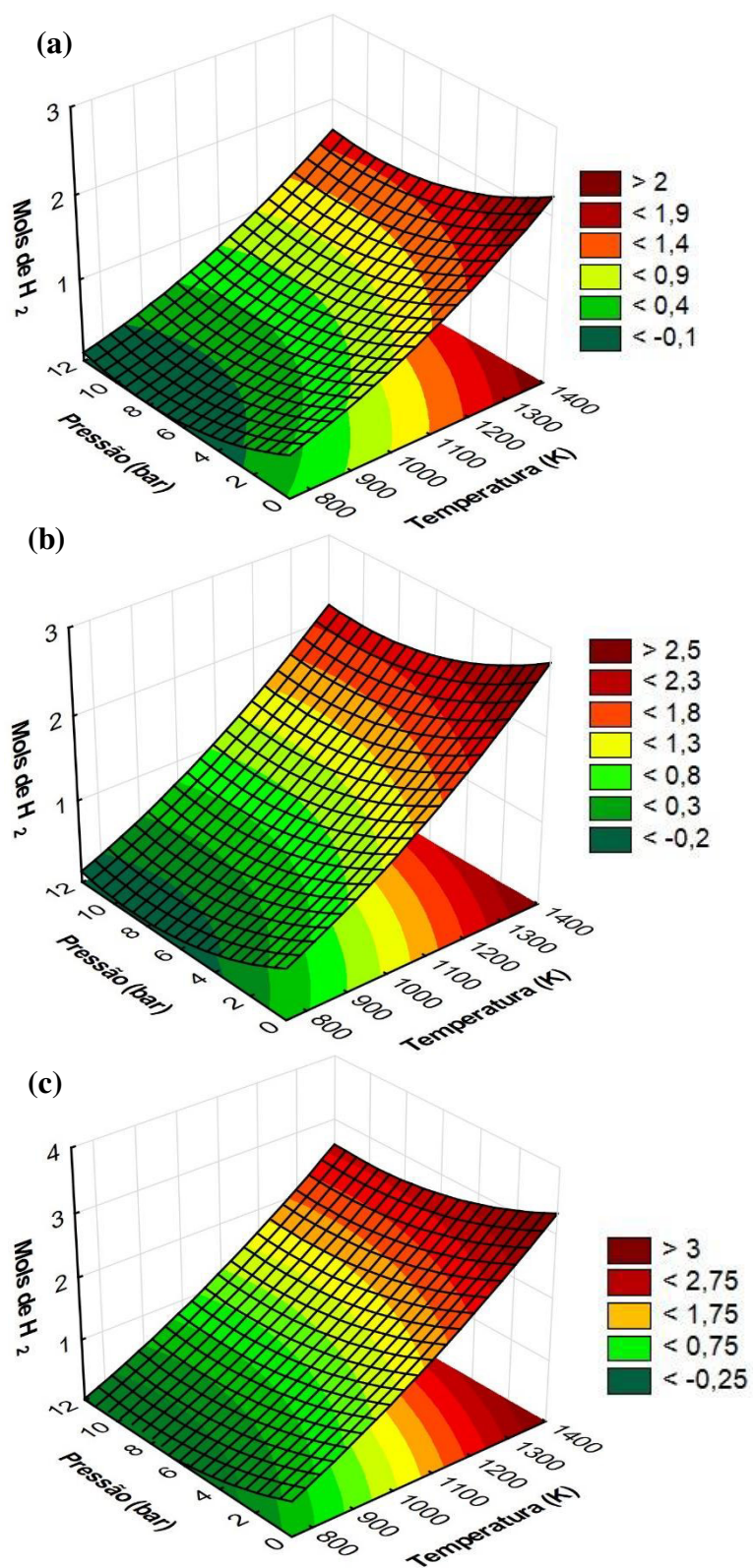
Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 7- Formação de gás de síntese às razões molares de metano/H<sub>2</sub>O de (a) 1,0/1,0, (b) 1,0/2,0 e (c) 1,0/3,0.



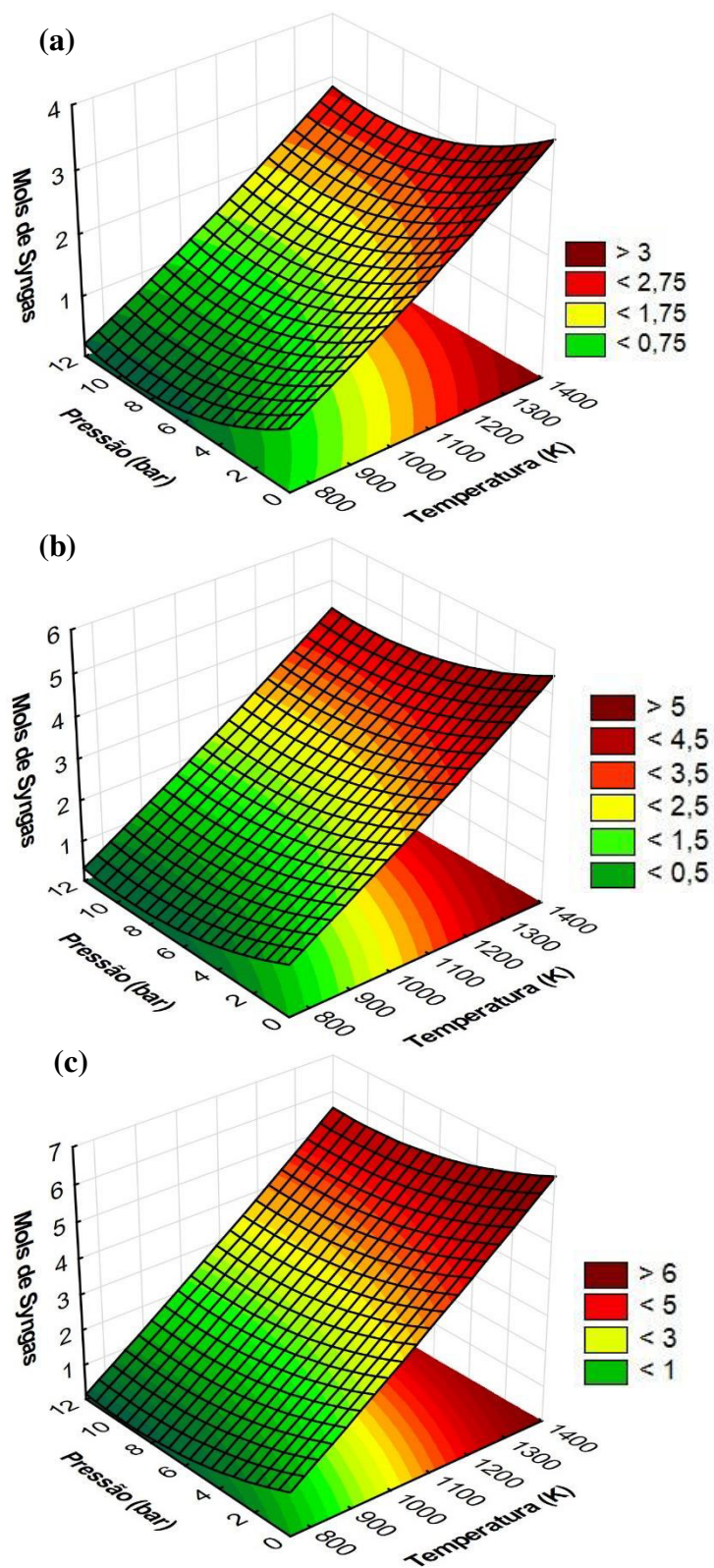
Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 8- Formação de hidrogênio às razões molares de entrada (metano/CO<sub>2</sub>) de (a) 1,0/0,5, (b) 1,0/1,0 e (c) 1,0/1,5.



Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 9- Formação de gás de síntese às razões molares de entrada (metano/CO<sub>2</sub>) de (a) 1,0/0,5, (b) 1,0/1,0 e (c) 1,0/1,5.



Fonte: Próprio autor (2019).

### 5.2.3 OXIDAÇÃO PARCIAL

Esse tipo de reforma apresenta um comportamento peculiar na produção de hidrogênio, pois, nas tecnologias anteriormente estudadas a formação desse produto segue uma tendência crescente com o aumento de temperatura e o oposto com a elevação da pressão, independente das razões molares de entrada. O mesmo ocorre para entrada de 1,0 mol de metano para 0,5 mol de oxigênio (figura 10a) ou 1,0 mol de O<sub>2</sub> (figura 10b). Entretanto, para razão molar de metano/O<sub>2</sub> de 1,0/1,5 (figura 10c) aparece uma curva acentuada, uma “sela”, onde há somente uma faixa estreita de temperatura e pressão para a produção máxima de H<sub>2</sub> (900-1300 K, 0-1 bar).

Quanto menor a entrada de oxigênio, maior foi a produção de hidrogênio, sendo que a maior quantidade deste foi registrada para entrada de 0,5 mol de oxigênio e 1,0 mol de metano, temperaturas acima de 1200 K e pressões menores que 4 bar. Esse mesmo comportamento foi descrito nos trabalhos de Freitas e Guirardello (2012)

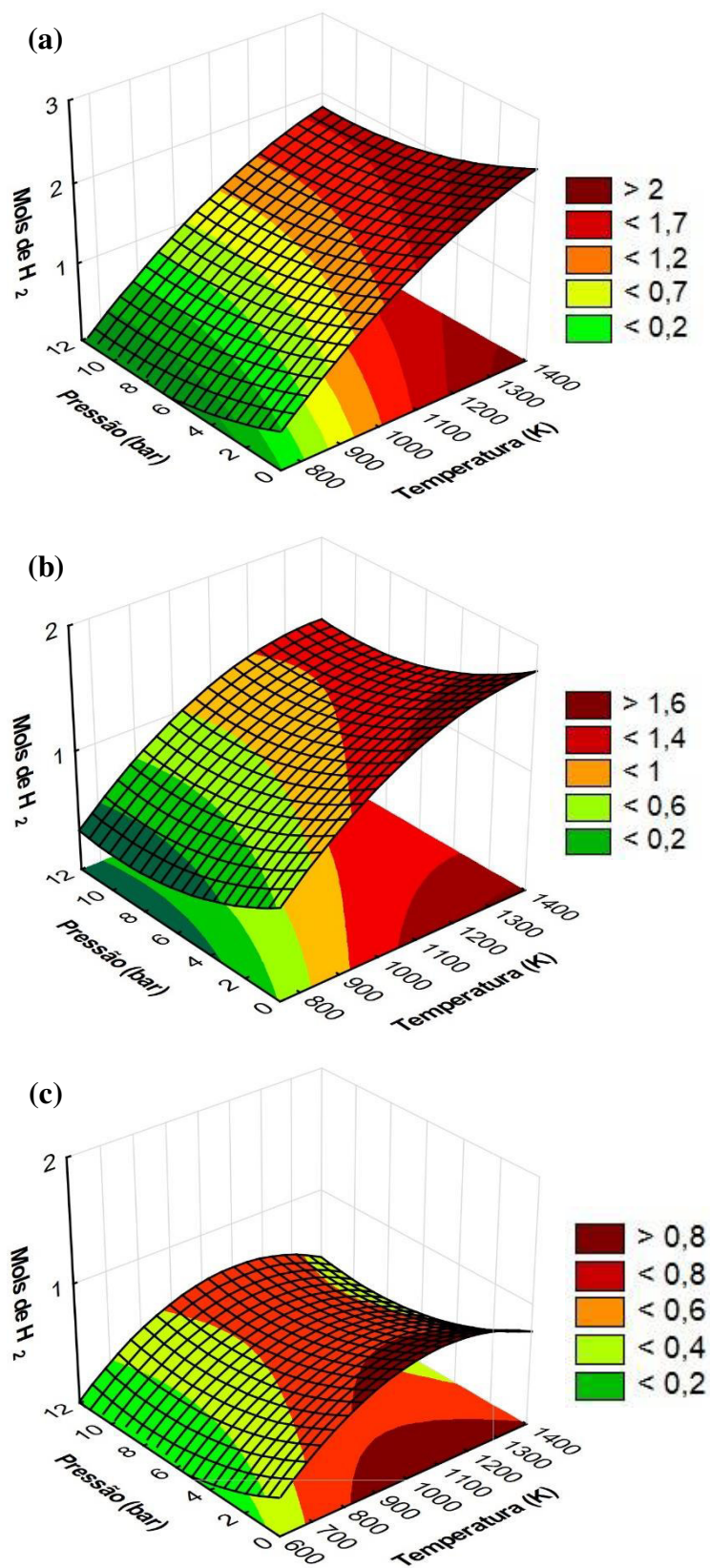
Nas figuras 11a, 11b e 11c são mostrados a produção de gás de síntese às razões molares de entrada de 1,0/0,5 (figura 11a), 1,0/1,0 (figura 11b), 1,0/1,5 (figura 11c) de metano/O<sub>2</sub>. A exemplo do comportamento verificado com o hidrogênio quanto menor a quantidade de O<sub>2</sub>, maior a temperatura e menor a pressão na entrada, levando a maiores quantidades de produtos observadas na saída. Esse comportamento também ocorreu no trabalho de Freitas e Guirardello (2012). Uma exceção é detectada na figura 11c, em que ocorre um ponto de “sela” no gráfico, indicando que o aumento de pressão gera uma zona em que a quantidade de gás de síntese decai e depois começa a aumentar.

Essa “sela” que aparece nos gráficos é devido ao aumento proporcional de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, o que favorece a reação de metanação do dióxido de carbono no sistema, resultando numa elevada produção de água e metano.

Dentre as reformas estudadas, essa é a única que fornece uma razão molar de H<sub>2</sub>/CO próximo de 2,0, o que é observável na temperatura de 1100 K, não importando a pressão ou a composição molar de entrada. Portanto, essa tecnologia é mais aplicável para a síntese de Fischer Tropsch.

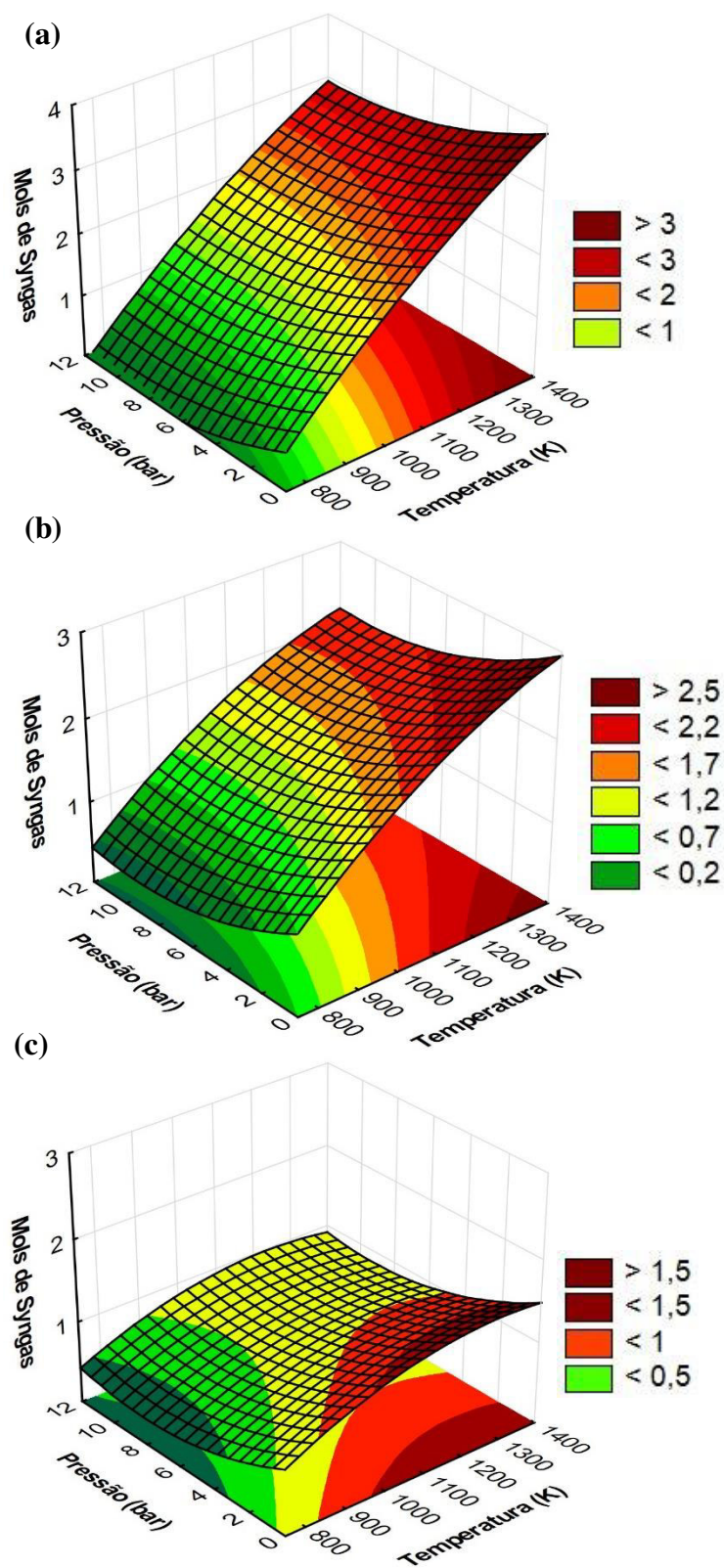
Também foram detectadas pequenas quantidades de metanol e etano (menos de 1%) como subprodutos. Os dados obtidos nas simulações podem ser consultados nos Apêndices A, B e C.

Figura 10- Formação de hidrogênio às razões molares de metano/O<sub>2</sub> de (a) 1,0/0,5, (b) 1,0/1,0 e (c) 1,0/1,5.



Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 11- Formação de gás de síntese às razões molares de metano/O<sub>2</sub> de (a) 1,0/0,5, (b) 1,0/1,0 e (c) 1,0/1,5.



Fonte: Próprio autor (2019).

### 5.3 Comparação entre as tecnologias

A tabela 5 mostra as melhores condições de produção de hidrogênio nas três tecnologias dentro das condições analisadas obtidas nas simulações.

Tabela 5: Melhores condições para a produção de H<sub>2</sub> nas condições analisadas

Processo	Pressão (bar)	Temperatura (K)	Razão molar	Fração molar	
				H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> +CO
Reforma a vapor do metano	3	1173	1/1 (CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O)	71,76	95,0
Reforma seca do metano	6	1309	1/1 (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> )	47,83	97,3
Oxidação parcial do metano	3	1173	1/0,5 (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> )	63,1	95,1

Fonte: Próprio autor (2019).

Ao analisar a tabela 5 nota-se que com exceção da reforma seca do metano, as melhores condições para a produção de H<sub>2</sub> foram a 1173 K (que foi a segunda maior temperatura utilizada nas simulações) e pressão de 3 bar (que foi a segunda menor medida de pressão utilizada), corroborando o que foi discutido na seção anterior de que a produção desse gás é maior na medida que aumenta a temperatura e decresce a pressão e que ambos os parâmetros agem em conjunto no sistema.

A maior fração molar de hidrogênio obtido foi na reforma a vapor (com uma razão molar de metano/água de 1,0/1,0 na alimentação) devido a menor formação de subprodutos e a conversão dos reagentes ser próxima de 100%. Interessante notar que, ao comparar esses dados com a figura 7 é possível perceber que a quantidade de hidrogênio aumenta de acordo com a quantidade de água na alimentação, porém a conversão não acompanha esse aumento, diminuindo a fração molar de H<sub>2</sub> na saída.

As melhores condições obtidas para a formação de gás de síntese são mostradas na tabela 6. Com exceção da reforma seca, nota-se que para as demais essas condições são as mesmas apresentadas na tabela 5.

Analisando a tabela 6 percebe-se que as três reformas proporcionaram uma maior fração molar de gás de síntese próxima de 100%, o que facilita a separação desse gás dos



subprodutos formados. A reforma a vapor e a reforma seca apresentaram a maior razão molar de H<sub>2</sub>/CO, com a SMR obtendo uma razão próxima de 3 e a POM uma razão em torno de 2,5. 34

Em relação à reforma seca, ela foi a que obteve a maior fração molar de gás de síntese em relação aos produtos formado (97,3%) e também a menor razão de H<sub>2</sub>/CO (0,97), o que era esperado, já que essa reforma favorece a produção de monóxido de carbono.

Tabela 6: Melhores condições para a produção de gás de síntese nas condições analisadas

Processo	Pressão (bar)	Temperatura (K)	Razão molar	Fração molar	
				H <sub>2</sub> +CO	H <sub>2</sub> /CO
Reforma a vapor do metano	3	1173	1/1 (CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O)	95,0	3,09
Reforma seca do metano	6	1309	1/1 (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> )	97,3	0,97
Oxidação parcial do metano	3	1173	1/0,5 (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> )	94,9	2,49

Fonte: Próprio autor (2019).

## 6 CONCLUSÃO

Através da análise termodinâmica utilizando a mínima energia de Gibbs aliada à metodologia de superfície de respostas avaliou-se as reformas a vapor, seca e oxidação parcial com êxito, obtendo resultados coerentes aos informados na literatura, com isso, verifica a influência da variação dos parâmetros do sistema (temperatura, pressão e composição de alimentação).

A validação do modelo utilizado apresentou uma boa concordância com os resultados obtidos de diferentes trabalhos encontrados na literatura, com um erro relativo médio de 21%.

De forma geral, quer na reforma a vapor quer na reforma seca a quantidade de hidrogênio e gás de síntese aumentaram conforme a temperatura era aumentada e a pressão era diminuída. A produção desses gases na oxidação parcial também apresentou o mesmo comportamento visto nas outras reformas, porém, com excesso de oxigênio há somente uma pequena faixa de produção máxima desses compostos que, para a formação do hidrogênio é de 800 a 1400 K e pressão de 0 a 2 bar, já para a formação de gás de síntese é de 950-1400 K e 0-2 bar.

Para a reforma a vapor e oxidação parcial do metano os pontos ótimos de produção de H<sub>2</sub> e syngas foram a 1173 K e 3 bar, já para a reforma seca foi de 1309 K (maior temperatura utilizada nas simulações) e 6 bar.

O modelo proposto demonstrou ser uma alternativa interessante para realizar análises de sistemas nas condições estudadas, pois apresenta boa capacidade de predição e, implementando no software GAMS utilizando o solver CONOPT apresenta tempo computacional menor que 1 s.

## REFERÊNCIAS

ABAD, A. Chemical looping for hydrogen production. In: FENELL, Paul; ANTHONY, Ben. **Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Capture**, p. 327-374, 2015.

ABADIE, J.; CARPENTER, J. Generalization of the Wolfe reduced gradient method to the case of nonlinear constraints. **Optimization ed.** New York: In: R. Fletcher Academic Press, 1969.

ABBAS, S. Z.; DUPONT, V.; MAHMUD, T. Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in an adiabatic packed bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 2889-2903, 2017.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. A comparative thermodynamic and experimental analysis on Hydrogen production by steam reforming of glicerol. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 2306-2310, 2007.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; TO, S.D.F.; BRICKA, R.M.; STEELE, P.H.; HARYANTO, A. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1220-1226, 2008.

ARCHER, Earnest R. Mito da motivação. In: BERGAMINI, Cecília; CODA, Roberto (Org.). **Psicodinâmica da vida organizacional: motivação e liderança**. 2.ed. São Paulo: Atlas, 1997. p.23-46.

ARGUN H.; KARGI, F.; KAPDAN, I. K.; OZTEKIN, R. Biohydrogen production by dark fermentation of wheat powder solution: Effects of C/N and C/P ratio on hydrogen yield and formation rate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 1813-1819, 2008.

ARMELLINI, V. A. D. **Modelagem Matemática e Simulação Computacional do Processo de Absorção de CO<sub>2</sub> em Módulos de Membrana**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

AZWAR, M.Y.; HUSSAIN, M. A.; ABDUL-WAHAB, A. K. Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 158-173, 2014.

BASU, Prabir. Production of Synthetic Fuels and Chemicals from Biomass. In: \_\_\_\_\_. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. 3. ed. Academic Press, 2018. p. 415-443.

BEJ, B.; PRADHAN, N. C.; NEOGI, S. Production of Hydrogen by steam reforming of methane over alumina supported nano-NiO/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Catalysis Today**, v. 207, p. 28-35, 2013.

BROOKE, A. et al. **GAMS: a user's guide**. In GAMS Development Corp.: Washington DC, 1998.

CASTILLO, J.; GROSSMANN, I.E. Computation of phase and chemical equilibria. **Computers & Chemical Engineering**, v. 5, p. 99-108, 1981.

CHU, B.; ZHANG, N.; ZHAI, X.; CHEN, X.; CHENG, Y. Improved catalytic performance of Ni catalysts for steam methane reforming in a micro-channel reactor. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, p. 593-600, 2014.

DAL SANTO, V.; MONDELLI, C.; DE GRANDI, V.; GALLO, A.; RECCHIA, S.; SORDELLI, L.; PSARO, R. Supported Rh catalysts for methane partial oxidation prepared by OM-CVD of Rh(acac)(CO<sub>2</sub>)

DIGLIO, G.; BARESCHINO, P.; MANCUSI, E.; PEPE, F. Chemical Looping Reforming: Impact on the Performances Due to Carbon Fouling on Catalyst. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 38, p. 229-234, 2016.

DING, H.; XU, Y.; LUO, C.; WANG, Q.; SHEN, C.; XU, J.; ZHANG, L. A novel composite perovskite-based material for chemical-looping steam reforming to hydrogen and syngas. **Energy Conversion and Management**, v. 171, p. 12-19, 2018.

DRUD, A. CONOPT: A GRG code for large sparse dynamic nonlinear optimization problems. **Mathematical Programming**, v. 31, p. 153-191, 1985.

EDGAR, M T. F. H; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. **Optimization of chemical processes**. 2. Ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

FREITAS, A. C. D. F. **Análise termodinâmica de transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global**. 2015. 345 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Oxidative reforming of methane for hydrogen and synthesis gas production: Thermodynamic equilibrium analysis. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, p. 571-58, 2012.

FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic Analysis of Supercritical Water Gasification of Microalgae Biomass for Hydrogen and Syngas Production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 553-558, 2013.

GÁLVEZ, M. E.; ALBARAZI, A.; COSTA, P. Enhanced catalytic stability through non-conventional synthesis of Ni/SBA-15 for methane dry reforming at low temperatures. **Applied Catalysis A: General**, 2014.

GHONEIM, S. A.; EL-SALAMONY, R. A.; EL-TEMTAMY, S. A. Review on Innovative Catalytic Reforming of Natural Gas to Syngas. **World Journal of Engineering and Technology**, v. 4, p. 116-139, 2016.

HONG, X.; WANG, Y. Partial oxidation of methane to syngas catalyzed by a nickel nanowire catalyst. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, p. 98-103, 2009.

HANGOS, K.; CAMERON, I. **Process modeling and model analysis**. Vol. 4, London, Academic Press, 2001.

HINKLEY, J.; AGRAFIOTIS, C. Solar Thermal Energy and Its Conversion to Solar Fuels via Thermochemical Processes. In: KHALILPOUR, K. R. **Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs**, 2019, p. 247-286.

JABBOUR, K.; HASSAN, N. E.; CASALE, S.; ESTEPHANE, J.; ZAKHEM, H. E. Promotional effect of Ru on the activity and stability of Co/SBA-15 catalysts in dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 7780-7787, 2014.

JIANG, Qiying; FARAJI, Sedigheh; SLADE, David A.; STAGG-WILLIAMS, Susan M. A Review of Mixed Ionic and Electronic Conducting Ceramic Membranes as Oxygen Sources for High-Temperature Reactors. In: OYAMA, S. Ted; STAGG-WILLIAMS, Susan M. **Membrane Science and Technology**. Elsevier, v. 14, 2011. p. 235-273.

JIN, M.; LEE, C.; LEE, D.; LEE, S.; PARK, J.; OH, D.; HWANG, K.; LEE, K.; PARK, J. Microchannel methane steam reformers with improved heat transfer efficiency and their long-term stability. **Fuel**, v. 176, p. 86-92, 2016.

KIM, C.; HAN, J.; KIM, S.; LEE, B.; LIM, H.; LEE, K.; RYI, S. Hydrogen production by steam methane reforming in a membrane reactor equipped with a Pd composite membrane deposited on a porous stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-9, 2017.

LEE, C.; LEE, S.; LEE, D.; RYI, S.; PARK, J.; KIM, S. Hydrogen Production from Methane Steam Reforming in Combustion Heat Assisted Novel Microchannel Reactor with Catalytic Stacking. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14049-14054, 2013.

LUBITZ, W.; TUMMAS, B. Hydrogen: An Overview. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 3900-3903, 2007.

MOGHTADERI, B. Review of the Recent Chemical Looping Process Developments for Novel Energy and Fuel Applications. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 15-40, 2012.

MUHICH, C. L.; EHRHART, B. D.; AL-SHANKITI, I.; WARD, B. J.; MUSGRAVEL C. B.; WEIMER A. W. A review and perspective of efficient hydrogen generation via solar thermal water splitting. **WIREs Energy and Environment**, v. 5, p. 261-287, 2016.

NAIR, M. M.; KALIAGUINE, S.; KLEITZ, F. Nanocast  $\text{LaNiO}_3$  Perovskites as Precursors for the Preparation of Carbon-Resistant Dry Reforming Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 3837-3846, 2014.

OMEREGBE, O.; DANH, H. T.; NGUYEN-HUY, C.; SETIABUDI, H. D.; ABIDIN, S.Z.; TRUONG, Q. D.; VO, D. N. Syngas production from methane dry reforming over Ni/SBA-15 catalyst: Effect of operating parameters. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-12, 2017.

ÖZDEMİR, H.; ÖKSÜZÖMER, M. A. F.; GÜRKAYNAK, M. A. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio and carbon deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 12147-12160, 2010.

PRAUSNITZ, J. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

PITZER, K.S.; CURL, R.L. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. III Empirical equation of the second virial coefficient. **Journal of American Chemical Society**, v.79, p. 2369-2370, 1957.

RADL, S. et al. Closure Development for Multi-Scale Fluidized Bed Reactor Models: A CLR Case Study. In: FRIEDL, A. et al. **Computer Aided Process Engineering**, v. 43, p. 247-252, 2018.

RAFIEE, A.; KHALILPOUR, K. R. Renewable Hybridization of Oil and Gas Supply Chains. In: KHALILPOUR, K. R. **Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs**, 2019, p. 331-372.

ROSENFELD, Paul E.; FENG, Lydia G. H. The Petroleum Industry. In: \_\_\_\_\_. **Risks of Hazardous Wastes**. William Andrew Publishing, 2011. p. 57-71.

ROSTRUP-NIESEN, J. R.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J. K. Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO<sub>2</sub> Reforming. **Advances in Catalysis**, v. 47, p. 65-139, 2002.

SALHI, N.; BOULAHOUACHE, A.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A.; RABIA, C. Steam reforming of methane to syngas over NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 11433-11439, 2011.

SHARMA, A.; ARYA, S. K. Hydrogen from algal biomass: A review of production process. **Biotechnology Reports**, v. 15, p. 63-69, 2017.

SHEU, E. J.; MOKHEIMER, E. M. A.; GHONIEM, A. F. A review of solar methane reforming systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-27, 2015.

TRINDADE JR., V. N. **Aplicação do método da minimização da Energia de Gibbs no cálculo de equilíbrio químico e de fases em sistemas eletrolíticos**. 2011. 195 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

TSONOPOULOS, C. An empirical correlation of second virial coefficients. **American Institute of Chemical Engineering Journal**, v. 20, p. 263-272, 1974.

VASUDEVA, K.; MITRA, M.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S. C. Steam Reforming of ethanol for Hydrogen production: Thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, p. 13-28, 1996.

VOZNIUK, Olena et al. Spinel Mixed Oxides for Chemical-Loop Reforming: From Solid State to Potential Application. In: DELMON, B. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 2019, p. 281-302.

WANG, N.; YU, X.; SHEN, K.; CHU, W.; QIAN, W. Synthesis, characterization and catalytic performance of MgO-coated Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming to syngas and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 9718-9731, 2013.

WOLFBEISSER, A.; SOPHIPHUN, O.; BERNARDI, J.; WITTAYAKUN, J.; FÖTTINGER, K.; RUPPRECHTER, G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, v. 277, p. 234-245, 2016.

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.

YU, M.; ZHU, Y.; LU, Y.; TONG, G.; ZHU, K.; ZHOU, X. The promoting role of Ag in Ni-CeO<sub>2</sub> catalyzed CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> dry reforming reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 43-56, 2015.



**APÊNDICE A- RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO QUÍMICO DA REFORMA A VAPOR DO METANO**

<b>T (K)</b>	<b>P (bar)</b>	<b>H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> (mol/mol)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (mol)</b>	<b>H<sub>2</sub> (mol)</b>	<b>CH<sub>4</sub> (mol)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (mol)</b>	<b>CO (mol)</b>	<b>metanol (mol)</b>	<b>etano (mol)</b>	<b>propano (mol)</b>
773	3	1	0,72	0,58	0,85	0,13	0,02	6,93E-08	1,00E-05	0,00E+00
773	3	3	2,42	1,18	0,70	0,28	0,03	9,40E-08	4,95E-06	0,00E+00
773	9	1	0,81	0,38	0,90	0,09	0,01	1,25E-07	3,00E-05	0,00E+00
773	9	3	2,61	0,78	0,80	0,19	0,01	1,75E-07	9,81E-06	0,00E+00
1173	3	1	0,08	2,73	0,10	0,02	0,89	1,01E-07	1,90E-06	0,00E+00
1173	3	3	1,71	3,29	0,00	0,29	0,70	4,63E-08	0,00E+00	0,00E+00
1173	9	1	0,18	2,37	0,22	0,04	0,73	6,53E-07	1,00E-05	0,00E+00
1173	9	3	1,73	3,23	0,02	0,29	0,69	4,06E-07	6,90E-08	0,00E+00
636,641	6	2	1,89	0,21	0,95	0,05	0,00	0,00E+00	4,77E-06	0,00E+00
1309,36	6	2	0,87	3,13	0,00	0,13	0,86	9,79E-08	0,00E+00	0,00E+00
973	0,95462	2	0,79	3,07	0,07	0,28	0,65	5,28E-08	1,87E-07	0,00E+00
973	11,0454	2	1,25	1,71	0,52	0,26	0,22	1,13E-06	2,00E-05	0,00E+00
973	6	0,31821	0,07	0,69	0,78	0,03	0,19	2,34E-07	1,10E-04	2,10E-08
973	6	3,681793	2,43	2,83	0,21	0,46	0,33	5,44E-07	1,89E-06	0,00E+00
973	6	2	1,12	2,09	0,40	0,28	0,32	6,41E-07	9,17E-06	0,00E+00
973	6	2	1,12	2,09	0,40	0,28	0,32	6,41E-07	9,17E-06	0,00E+00

**APÊNDICE B- RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO QUÍMICO DA REFORMA SECA DO METANO**

<b>T (K)</b>	<b>P (bar)</b>	<b>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (mol/mol)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (mol)</b>	<b>H<sub>2</sub> (mol)</b>	<b>CH<sub>4</sub> (mol)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (mol)</b>	<b>CO (mol)</b>	<b>metanol (mol)</b>	<b>etano (mol)</b>	<b>propano (mol)</b>
773	3	0,5	0,04	0,09	0,94	0,40	0,17	2,64E-08	1,20E-04	6,15E-08
773	3	1,5	0,10	0,13	0,88	1,29	0,33	4,24E-08	7,00E-05	2,20E-08
773	9	0,5	0,03	0,05	0,96	0,43	0,11	4,53E-08	2,40E-04	2,57E-07
773	9	1,5	0,08	0,07	0,93	1,35	0,22	7,03E-08	1,60E-04	1,07E-07
1173	3	0,5	0,00	0,99	0,50	0,00	1,00	3,40E-08	1,50E-04	1,33E-08
1173	3	1,5	0,25	1,72	0,01	0,26	2,23	7,28E-08	5,58E-08	0,00E+00
1173	9	0,5	0,01	0,94	0,52	0,01	0,96	2,83E-07	1,70E-04	1,76E-08
1173	9	1,5	0,28	1,56	0,08	0,30	2,12	5,49E-07	2,36E-06	0,00E+00
636,6414	6	1,0	0,01	0,01	0,99	0,98	0,03	0,00E+00	1,70E-04	2,10E-07
1309,359	6	1,0	0,03	1,86	0,05	0,02	1,93	1,28E-07	1,85E-06	0,00E+00
973	0,954622	1,0	0,09	1,38	0,26	0,17	1,57	5,16E-08	6,00E-06	0,00E+00
973	11,04538	1,0	0,18	0,48	0,67	0,50	0,83	7,40E-07	1,10E-04	2,87E-08
973	6	0,159104	0,01	0,27	0,86	0,01	0,28	7,84E-08	3,40E-04	2,02E-07
973	6	1,840896	0,32	0,82	0,43	0,95	1,46	5,05E-07	3,00E-05	0,00E+00
973	6	1,0	0,17	0,66	0,58	0,42	1,00	4,45E-07	6,00E-05	0,00E+00
973	6	1,0	0,17	0,66	0,58	0,42	1,00	4,45E-07	6,00E-05	0,00E+00

**APÊNDICE C- RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO QUÍMICO DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO**

<b>T (K)</b>	<b>P (bar)</b>	<b>O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (mol/mol)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (mol)</b>	<b>H<sub>2</sub> (mol)</b>	<b>CH<sub>4</sub> (mol)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (mol)</b>	<b>CO (mol)</b>	<b>metanol (mol)</b>	<b>etano (mol)</b>	<b>propano (mol)</b>
773	3	0,5	0,38	0,27	0,67	0,29	0,04	6,07E-08	2,00E-05	0,00E+00
773	3	1,5	1,34	0,35	0,15	0,81	0,04	3,74E-08	7,90E-07	0,00E+00
773	9	0,5	0,43	0,17	0,70	0,28	0,02	1,17E-07	4,00E-05	0,00E+00
773	9	1,5	1,40	0,22	0,19	0,79	0,02	8,06E-08	2,00E-06	0,00E+00
1173	3	0,5	0,05	1,80	0,07	0,02	0,91	7,99E-08	1,68E-06	0,00E+00
1173	3	1,5	1,37	0,63	0,00	0,63	0,37	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1173	9	0,5	0,12	1,54	0,17	0,05	0,78	5,21E-07	1,00E-05	0,00E+00
1173	9	1,5	1,37	0,63	0,00	0,63	0,37	3,16E-08	0,00E+00	0,00E+00
636,6414	6	1,0	0,97	0,06	0,48	0,51	0,00	0,00E+00	4,50E-06	0,00E+00
1309,359	6	1,0	0,75	1,25	0,00	0,25	0,75	3,68E-08	0,00E+00	0,00E+00
973	0,954622	1,0	0,60	1,36	0,02	0,41	0,57	2,32E-08	2,87E-08	0,00E+00
973	11,04538	1,0	0,76	0,76	0,24	0,47	0,29	7,19E-07	9,02E-06	0,00E+00
973	6	0,159104	0,04	0,47	0,75	0,03	0,22	1,76E-07	1,40E-04	4,14E-08
973	6	1,840896	1,76	0,24	0,00	0,92	0,08	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
973	6	1,0	0,71	0,95	0,17	0,46	0,37	3,84E-07	3,68E-06	0,00E+00
973	6	1,0	0,71	0,95	0,17	0,46	0,37	3,84E-07	3,68E-06	0,00E+00

**ANEXO A- ALGUMAS PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS  
OBSERVADOS NAS SIMULAÇÕES**

**Capacidades caloríficas dos gases**

Equação:  $Cp^g/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$  (T em Kelvins)

Composto	Fórmula	T <sub>máx</sub> (K)	A	10 <sup>3</sup> B	10 <sup>6</sup> C	10 <sup>-5</sup> D
Água	H <sub>2</sub> O	2000	3,470	1,450	-	0,121
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	2000	5,457	1,045	-	-
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1500	1,131	19,225	-5,561	-
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	3000	3,249	0,422	-	0,083
Metano	CH <sub>4</sub>	1500	1,702	9,081	-2,164	-1,157
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	1500	2,211	12,216	-3,450	-
Monóxido de carbono	CO	2500	3,376	0,557	-	-0,031
Oxigênio	O <sub>2</sub>	2000	3,639	0,506	-	-0,227
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1500	1,213	28,785	-8,824	-

**Entalpia e Energia de Gibbs de formação a 298,15 K (J/mol)**

Composto	Fórmula	Estado	$\Delta H^{\circ}_{f 298}$	$\Delta G^{\circ}_{f 298}$
Água	H <sub>2</sub> O	(g)	-241.818	1,450
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	(g)	-393.509	1,045
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	(g)	-83.820	19,225
Metano	CH <sub>4</sub>	(g)	-74.520	-50460
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	(g)	-200.660	-161.960
Monóxido de carbono	CO	(g)	-110.525	-137.169
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(g)	-104.680	-24.290

### Propriedades críticas

Composto	Fórmula	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (m <sup>3</sup> /kmol)	$\omega$ (-)
Água	H <sub>2</sub> O	647,3	220,0	0,056	0,348
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	304,2	73,9	0,094	0,420
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305,4	48,2	0,148	0,105
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	33,0	13,0	0,064	0,000
Metano	CH <sub>4</sub>	191,1	45,8	0,099	0,013
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	512,6	80,1	0,116	0,559
Monóxido de carbono	CO	133,0	35,0	0,093	0,041
Oxigênio	O <sub>2</sub>	154,6	50,4	0,073	0,022
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369,9	42,0	0,200	0,152

Fonte dos dados:

DIPPR, DIADWM Public v. 1.2. Design Institute for physical property data. Information and data evaluation manager, 2000.

POLLING, B. P.; O'CONNEL, J. M.; PRAUSNITZ, P.J. **The properties of gases and liquids**. 5 ed. New York: McGraw Hill, 2000.

REID, R. P.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The properties of gases and liquids**. 4 ed. New York: McGraw Hill, 1987.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M.M. **Introdução a termodinâmica da engenharia química**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.