



ÍTALO CUNHA GOMES

**UM ESTUDO TERMODINÂMICO SOBRE AS ROTAS DE
VALORAÇÃO DO METANO UTILIZANDO O SOFTWARE
EXCEL**

São Luís
2022

ÍTALO CUNHA GOMES

**UM ESTUDO TERMODINÂMICO SOBRE AS ROTAS DE
VALORAÇÃO DO METANO UTILIZANDO O SOFTWARE
EXCEL**

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
2022

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

Gomes, Ítalo Cunha.
Um estudo termodinâmico sobre as rotas de valoração do metano utilizando o software Excel / Ítalo Cunha Gomes. 2022.
54 f.

Orientador(a): Antônio Carlos Daltro de Freitas.
Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Energia de Gibbs. 2. Microsoft Excel. 3. Reforma a vapor. 4. Rotas de valoração do metano. I. Freitas, Antônio Carlos Daltro de. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. VALTER NUNES TRINDADE JÚNIOR
DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE DA SILVA LEITE COELHO
DEEQ/CCET/UFMA

15 de julho de 2022

DADOS CURRICULARES**Ítalo Cunha Gomes**

NASCIMENTO	23/10/1998 – SÃO LUIS / MA
FILIAÇÃO	Orenilde de Jesus Cunha Gomes Ricardo Luiz Lemos Gomes
2017/2022	Curso de Graduação Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo apoio incansável e pelo amor incondicional, principais responsáveis por essa conquista.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela graça de realizar este trabalho.

Ao meu orientador Prof^o. Dr. Antônio Carlos Daltro Freitas e ao Prof^o. Dr. Romildo Martins Sampaio por não pouparem esforços em me ensinar. Agradeço pelo respeito e companheirismo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, meu irmão, minha namorada, tios e tias, que sempre estiveram presentes com muito carinho e amizade para me incentivar e apoiar em todos os momentos.

À minha avó Maria por todo suporte e cuidado ao longo destes cinco anos.

“O segredo para uma vida melhor não é precisar de mais coisas; é se importar com menos, e apenas com o que é verdadeiro, imediato e importante.”

Mark Manson

GOMES, I. C. **Um estudo termodinâmico sobre as rotas de valoração do metano usando o software Excel**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

RESUMO

O presente estudo foca na modelagem e no desenvolvimento de uma planilha para avaliar a valoração termoquímica do gás metano através da reforma a vapor do metano, visando determinar as melhores condições de reação para a produção de hidrogênio a partir de processos de reforma a vapor do metano. Para tanto, foi utilizada a metodologia de minimização da energia de Gibbs global do sistema a pressão constante como meio para a determinação das composições de equilíbrio dos sistemas estudados implementadas na forma de uma programação não linear no software Microsoft EXCEL 2019®, sendo resolvida com auxílio do algoritmo de gradiente reduzido generalizado (GRG) do EXCEL. A fim de validar o funcionamento do modelo e da planilha em diferentes situações, foram realizados testes e validações para três sistemas distintos: reforma oxidativa do metano, reforma a vapor do metanol e reforma a vapor do glicerol. A reação de reforma a vapor do metano foi avaliada neste trabalho em três razões molares ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$) diferentes na alimentação, variando de 1:0,5 até 1:1,5; e também, em temperaturas diferentes em uma faixa de 600 K a 1100 K. A comparação entre os valores preditos pelas simulações conduzidas na planilha e aqueles obtidos na literatura mostra erros relativos percentuais de 8% para a reforma oxidativa do metano, 2% para a reforma a vapor do metanol e de aproximadamente 40% para a reforma a vapor do glicerol, o que indica boa adequação da ferramenta desenvolvida e do modelo termodinâmico proposto como uma ferramenta de análise termodinâmica de sistemas reacionais, considerando as variações entre os modelos estudados e o desenvolvido no presente trabalho. As melhores condições operacionais para o processo de reforma a vapor do metano encontradas foram: temperaturas em torno de 900 K e H_2O em excesso na alimentação.

Palavras-chave: Rotas de valoração do Metano. Reforma a vapor. Energia de Gibbs. Microsoft EXCEL.

GOMES, I. C. **A thermodynamic study of methane valuation routes using Microsoft Excel.** 2022. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

ABSTRACT

The present study focuses on the modeling and development of a spreadsheet to evaluate the thermochemical valuation of methane gas reforming, aiming to determine the best reaction conditions for hydrogen production from methane steam reforming processes. For that, the methodology of minimization of the global Gibbs energy of the system at constant pressure was used as a means to determine the equilibrium compositions of the studied systems implemented in the form of a non-linear programming in the Microsoft EXCEL 2019 ® software, being solved with the aid of of the EXCEL generalized reduced gradient (GRG) algorithm. In order to validate the functioning of the model and the spreadsheet in different situations, tests and validations were carried out for three different systems: oxidative reforming of methane, steam reforming of methanol and steam reforming of glycerol. The steam reforming reaction of methane was evaluated in this work at three different molar ratios ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$) in the feed, ranging from 1:0.5 to 1:1.5; and also at different temperatures in a range from 600 K to 1100 K. The comparison between the values predicted by the simulations carried out in the spreadsheet and those obtained in the literature shows percentage relative error of 8% for the oxidative reform of methane, 2% for the steam reforming of methanol and approximately 40% for the steam reforming of glycerol, which indicates a good suitability of the developed tool and the proposed thermodynamic model as a tool for the thermodynamic analysis of reaction systems, considering the variations between the models studied and the developed in the present work. The best operating conditions for the methane steam reforming process found were: temperatures around 900 K and excess H_2O in the feed.

Keywords: Methane valuation routes. Steam reforming. Gibbs energy. Microsoft EXCEL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea	09
Figura 2. Esquema de reforma a vapor do metano.....	11
Figura 3. Parâmetros do solver utilizados na planilha.....	17
Figura 4. Print da planilha desenvolvida para a valoração do metano.....	18
Figura 5. (a) Número de mols de H ₂ obtidos para uma razão molar de alimentação 0,5; (b) Número de mols de H ₂ obtidos para uma razão molar de alimentação 1,0.....	20
Figura 6. (a) Número de mols de CO obtidos para uma razão molar de alimentação 0,5; (b) Número de mols de CO obtidos para uma razão molar de alimentação 1,0.....	21
Figura 7. (a) Conversão de metanol para uma razão molar de alimentação 0; (b) Conversão de metanol para uma razão molar de alimentação 0,5; (c) Conversão de metanol para uma razão molar de alimentação 1,0; (d) Conversão de metanol para uma razão molar de alimentação 1,5.	
Figura 8. (a) Número de mols de H ₂ gerados pelo processo de reforma a vapor do glicerol para uma razão molar de alimentação (H ₂ O/ C ₃ H ₈ O ₃) de 3:1; (b) Número de mols de H ₂ gerados pelo processo de reforma a vapor do glicerol para uma razão molar de alimentação (H ₂ O/ C ₃ H ₈ O ₃) de 6:1.....	23
Figura 9. Número de mols de H ₂ produzidos. Valores simulados sem considerar a formação de coque a pressão de 1 atm para a reação de reforma a vapor do metano.....	25

SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO	i
	DADOS CURRICULARES	ii
	DEDICATÓRIA	iii
	AGRADECIMENTOS	iv
	EPÍGRAFE	v
	RESUMO	vi
	ABSTRACT	vii
	LISTA DE FIGURAS	viii
	SUMÁRIO	ix
1	INTRODUÇÃO	01
2	OBJETIVOS	04
2.1	OBJETIVOS GERAIS	04
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	04
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1	BIOMASSA NO CENÁRIO NACIONAL	05
3.2	BIOMASSA PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	06
3.3	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	07
3.4	DIFERENTES PROCESSOS DE REFORMA.....	08
3.4.1	Reforma Oxidativa	08
3.4.2	Reforma Autotérmica	09
3.4.3	Reforma Seca	10
3.4.4	Reforma a vapor	10
3.5	REFORMA A VAPOR DO METANO	11
3.6	EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES	12
3.7	MODELO DE MÍNIMA ENERGIA DE GIBBS	13
3.8	SIMULAÇÃO DE PROCESSOS EM SOFTWARES COMERCIAIS	14

4	METODOLOGIA.....	15
4.1	FORMULAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO	15
4.2	DESENVOLVIMENTO DA PLANILHA	17
4.3	ANÁLISES TERMODINÂMICAS REALIZADAS	19
4.3.1	Validação do modelo	19
4.3.2	Análise termodinâmica do processo de reforma a vapor do metano	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1	VALIDAÇÃO DO MODELO	21
5.1.1	Sistema 1	21
5.1.2	Sistema 2	23
5.1.3	Sistema 3	24
5.2	ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR DO METANO	25
5.3	SITUAÇÕES E PROBLEMAS ENCONTRADOS NO DESENVOLVIMENTO DA PLANILHA	27
6	CONCLUSÃO.....	29
7	REFERÊNCIAS.....	31
	ANEXO 1	36
	APÊNDICE 1	38
	APÊNDICE 2	39
	APÊNDICE 3	40
	APÊNDICE 4	41

1 INTRODUÇÃO

A energia sempre foi reconhecida como a base do desenvolvimento das civilizações ao redor do mundo e as questões energéticas mundiais sempre são alvo de mudanças e adaptações de acordo com a situação econômica, política e climática. Como exemplo, pode-se citar o processo de modernização após a Revolução Industrial ocorrida no final do século XIX. Nas últimas décadas, fez-se necessária uma reestruturação na cadeia energética dos países devido, principalmente, à crise do petróleo e a necessidade de tornar os processos de produção de energia mais sustentáveis e renováveis.

Um dos temas mais recorrentes quando se trata de sustentabilidade é a constante busca por fontes alternativas de energia. Nesse contexto, a utilização do biogás obtido de biomassa para a geração de energia ocupa lugar de destaque por ser uma fonte limpa e sua aplicação poder diminuir a poluição atmosférica e as mudanças climáticas, reduzindo assim, a dependência dos combustíveis fósseis e, evidentemente, diversificando a matriz energética.

Pensando em médio e longo prazo, a exaustão de fontes não renováveis e as pressões ambientalistas poderão acarretar maior aproveitamento energético da biomassa como fonte alternativa. Atualmente, a biomassa vem sendo cada vez mais utilizada na geração de eletricidade, principalmente em sistemas de cogeração e no suprimento de eletricidade para demandas isoladas da rede elétrica (ANEEL, 2004).

As reações de reforma de hidrocarbonetos leves, especialmente o gás natural, são reações químicas de elevada importância e representam etapas chave para a produção em larga escala de hidrogênio, para uso em reações de hidrogenação ou em células a combustível, ou de gás de síntese para aplicação na produção de amônia, metanol ou ainda para a síntese de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch. Dentre os diversos constituintes do gás natural, o metano se destaca como o principal componente (FREITAS, 2012).

O gás metano é reconhecido por suas propriedades energéticas e pode ser facilmente encontrado em aterros sanitários. Um dos efeitos negativos do metano para o meio ambiente é a sua contribuição para o desequilíbrio do efeito estufa, colaborando com o aquecimento global e o seu potencial de agressão à saúde humana, podendo causar asfixia, paradas cardíacas e danos ao sistema nervoso. O metano não integra o grupo de poluentes que servem como indicadores da qualidade do ar, porém, faz parte do grupo dos poluentes climáticos de vida curta e quanto às alterações climáticas, impacta 20 vezes mais que o CO₂ (ECYCLE, 2014).

Um exemplo de utilização do gás metano como fonte energia é a Usina Termelétrica Bandeirantes em São Paulo, que fornece energia para cerca de 700 mil habitantes e gera créditos de carbono vendidos para pessoas e empresas reduzirem sua produção de gases-estufa (NASCIMENTO, 2019).

Atualmente, o processo mais utilizado e com maior aplicabilidade industrial é a reforma a vapor do metano (reação entre CH_4 e H_2O), tanto para a geração de hidrogênio quanto para a produção de gás de síntese. No entanto, outras rotas vêm sendo estudadas como alternativas à reforma a vapor como: reforma oxidativa, reforma autotérmica e a reforma seca (FREITAS, 2012).

Dessa forma, são necessários mais estudos acerca da utilização e das possíveis rotas de valoração do metano, de forma que seja possível o aprimoramento dos processos já existentes e desenvolvimento de novos processos. Para melhor entender esses processos, pode-se utilizar a determinação do equilíbrio químico e de fases desses tipos de sistema, com múltiplos componentes em múltiplas fases. Para este fim, o método da minimização da energia de Gibbs a temperaturas e pressões constantes surge como uma metodologia interessante para determinar as composições de equilíbrio do sistema, por não estar associado com os dispendiosos experimentos necessários para a devida compreensão e entendimento dos processos de reforma do metano.

É de conhecimento geral que tais análises termodinâmicas são, geralmente, realizadas em softwares mais robustos como GAMS e ASPEN, que por sua vez, são pagos e caros. Como estes softwares normalmente representam dispêndios consideráveis para as empresas que adquirem uma licença de uso, sua seleção adequada passa a ser um dos fatores chave no sucesso dos projetos de simulação a serem futuramente desenvolvidos. Assim sendo, esta seleção deverá ser feita cada vez mais com base em critérios objetivos, levando em conta não apenas as características dos produtos, mas também os custos envolvidos e a praticidade. Nesse contexto, o EXCEL surge como uma alternativa viável e de fácil acesso para a condução desse tipo de análise por ser uma ferramenta de uso cotidiano de engenheiros e estudantes de engenharia

O presente trabalho tem como objetivo central a elaboração de uma planilha usando o software Microsoft EXCEL para avaliar rotas de transformação e valoração do metano. A planilha será elaborada de forma a facilitar a aplicação e o entendimento das informações do comportamento termodinâmico da reação. O software Microsoft EXCEL, foi o escolhido para esse desenvolvimento por se tratar de uma ferramenta amplamente difundida e de fácil acesso.

Com os resultados desse trabalho espera-se contribuir com a indústria no que diz respeito à inserção do Microsoft EXCEL 2019 ® como uma opção para a otimização de sistemas reativos. Além disso, espera-se contribuir com a sociedade, fornecendo informações sobre uma forma de cálculo de uma situação de equilíbrio termodinâmico utilizando a ferramenta citada, que é simples, altamente difundida e possibilita acesso amplo a engenheiros e estudantes de engenharia.

2 OBJETIVOS

O desenvolvimento deste trabalho fornecerá informações importantes acerca da utilização e das rotas de valoração do metano, uma vez que sua aplicação como fonte de energia tem destaque por ser uma alternativa limpa, o que possibilita diminuir a poluição atmosférica e mudanças climáticas decorrentes da emissão do gás, além de diversificar a matriz energética, utilizando para isso, o Microsoft EXCEL[®], software amplamente difundido e de fácil operação pelos usuários.

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo central a modelagem utilizando uma planilha Excel para avaliar a reação de reforma a vapor, visando a valoração do metano. A planilha será desenvolvida de forma a facilitar a aplicação e o entendimento das informações do comportamento termodinâmico da reação, utilizando para tanto a ferramenta Microsoft EXCEL e a sua extensão solver.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma planilha usando o Microsoft EXCEL e a extensão solver para avaliar o comportamento termodinâmico de reações de reforma utilizando a metodologia de mínima energia de Gibbs;
- Desenvolver um modelo matemático consistente para avaliar a conversão de metano (CH_4) em hidrogênio (H_2) por meio da reação de reforma a vapor do metano;
- Validar o modelo desenvolvido e a planilha em Microsoft EXCEL através de dados experimentais publicados na literatura para diferentes processos de reforma;
- Investigar as melhores condições operacionais (temperatura e composição de alimentação) para maximizar a conversão de metano ao longo da reação de reforma a vapor;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMASSA NO CENÁRIO NACIONAL

O Brasil é o terceiro maior gerador de energia renovável do mundo e desponta como a nação com o maior potencial de produção bioenergética (AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA, 2019). A matriz energética brasileira utiliza 43,5% de biomassa, enquanto a média mundial é de apenas 14%, e o sistema de cogeração, a partir da biomassa, é responsável por 8,2% da energia elétrica consumida no Brasil. Em escala mundial, a média é de 2,3% (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019). Tais índices apontam uma posição de destaque do país no cenário mundial, sendo assim, a tabela 1 apresenta alguns dados referentes aos produtos energéticos da biomassa que colocam o Brasil em posição de destaque.

Tabela 1. Principais resultados referentes aos produtos energéticos da biomassa – Brasil, em 2018.

PRINCIPAIS RESULTADOS REFERENTES AOS PRODUTOS ENERGÉTICOS DA BIOMASSA – Brasil, em 2018	
Valor de produção	R\$ 84 bilhões
Intensidade energética (Uso para cada R\$ 1.000,00 de PIB)	11,7 tep/R\$
Eletricidade gerada	54.382 GWh
Gasto per capita das famílias	R\$ 433,8 por habitante
Participação no gasto das famílias - energéticos da biomassa / total dos produtos energéticos	34,5%

Fonte: Censoagro – IBGE (2018).

Em 2018, o produto energético da biomassa que mais foi utilizado para geração de eletricidade foi a biomassa da cana (62,2%), da lixo (27,0%) e da lenha (4,7%). Em média, entre 2015 e 2018, do uso energético dos produtos da biomassa para geração de eletricidade foi de 9,4 milhões de tep, com crescimento médio de 2,6% no período (CENSOAGRO, 2017).

Estima-se que até 2050, 90 % da população mundial viverá nos países em desenvolvimento, causando a elevação da demanda global por energia e incentivando a busca por fontes energéticas alternativas. Trata-se de um cenário propício para o Brasil, pois sua produção de biomassa agrícola tem sido crescente nos últimos anos, de modo que o país tem

potencial para prover uma fonte sustentável e viável economicamente de energia (biomassa, serragem, etc.) para utilização própria, ao mesmo tempo em que pode ajudar outros países a atingir suas metas de redução de gases de efeito estufa (REVISTA IPT, 2017).

Pode-se classificar a obtenção da energia da biomassa em tradicional, que é obtida por meio de combustão direta de madeira, resíduos agrícolas, resíduos de animais e urbanos, empregada na secagem e produção de carvão; e moderna, obtida por meio de tecnologias avançadas de conversão, para uso na geração de eletricidade ou na produção de biocombustíveis (GOLDEMBERG; COELHO, 2004).

3.2 BIOMASSA PARA GERAÇÃO DE H₂

Tendo em vista a busca pelo desenvolvimento de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente e a utilização de fontes renováveis, o gás hidrogênio (H₂) surge como uma importante alternativa para a geração de energia. Na indústria é utilizado na síntese de hidrocarbonetos; na produção de amônia e metanol; na indústria alimentícia e farmacéutica; na produção de fibras óticas; na síntese de polímeros; na dessulfurização de gasolina, diesel, gás natural e no refino de petróleo (hidrocraqueamento). Há também forte interesse neste gás, por parte da indústria automobilística no desenvolvimento de carros movidos a células de combustível em que o hidrogênio é convertido em eletricidade (BURNS *et al.*, 2002).

Hoje em dia, o hidrogênio tem despertado grande interesse como um produto puro e fonte verde de energia porque pode ser produzido a partir de hidrocarbonetos e fontes naturais orgânicas, como biogás, energia solar e pode ser utilizado para geração de energia elétrica por meio de células de combustível com alta eficiência. Em comparação com os combustíveis fósseis (por exemplo, carvão e petróleo), o hidrogênio apresenta uma série de vantagens como menor custo, não emissão de gases de efeito estufa e alta eficiência. Portanto, é adequado para uso como um combustível limpo em meios de transporte (WANG *et al.*, 2014).

A principal fonte de obtenção de H₂ em grande escala é através da reação de reforma a vapor do metano que produz gás de síntese, composto por uma mistura de H₂ e CO. A reforma a vapor é um processo que utiliza uma etapa catalítica (catalisadores) e consiste na conversão da mistura vapor d'água e um combustível primário em um gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono). Este método possui como vantagem a redução do monóxido de carbono e por consequência, um alto rendimento em hidrogênio (IPEN, 2018). Essa reação é caracterizada pelo aquecimento do gás natural, cujo principal componente é o metano, em um reator catalítico na presença de vapor de água (DUNN, 2002).

As principais vantagens e desvantagens associadas à utilização do hidrogênio a partir da biomassa são apresentadas no quadro a seguir.

Quadro 1. Vantagens e desvantagens associadas a transformação de biomassa.

Vantagens
Diminui os níveis de emissão de CO ₂
A conversão de resíduos agroindustriais agrega valor a processos agroindustriais
Fonte renovável com potencial para substituir os combustíveis fósseis
Diminuição de custos na eliminação de resíduos urbanos
Desvantagens
Sazonalidade e altos custos de tratamento
Limitações de processo: pressões elevadas e corrosão

Fonte: (Kirtay, 2011)

3.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível convertem o hidrogênio em energia pela via eletroquímica e prometem ser uma alternativa altamente viável para a geração de energia devido a sua elevada eficiência energética e aos seus baixíssimos níveis de poluição (SEO *et al.*, 2002).

Seja para uso como combustível em sistemas de transporte ou para uso na geração de energia elétrica são utilizadas células a combustível. As células a combustível convertem o hidrogênio em energia pela via eletroquímica, apresentando elevada eficiência energética e baixíssimos níveis de poluição (CARRETTE e FRIEDRICH, 2001).

Inúmeros tipos de células a combustível vêm sendo produzidas, como exemplo tem-se as células poliméricas PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell), que possuem tamanho reduzido e têm sido muito estudadas para utilização em veículos (CIPITÍ *et al.*, 2008; WENDT *et al.*, 2000).

Diversos autores já trataram sobre a utilização das células de combustível. Dijkema (1966) sugeriu que células de combustível poderiam ser operadas na indústria química produzindo hidrogênio como subproduto. Defendeu também a “trigeração”, combinando células de combustível com outros processos químicos.

O princípio de funcionamento de uma célula de combustível se baseia essencialmente em baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, geralmente hidrogênio (WENDT *et al.*, 2000). Na primeira etapa, o hidrogênio é oxidado a prótons:



No eletrodo oposto, normalmente de difusão gasosa, tem-se:



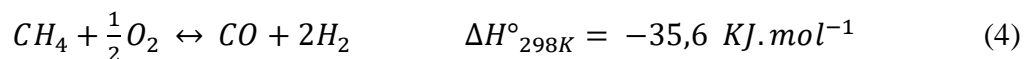
Por conseguinte, tem-se a reação global que é acompanhada de liberação de calor:



3.4 DIFERENTES PROCESSOS DE REFORMA

3.4.1 Reforma Oxidativa

Na reforma oxidativa, metano é aquecido na presença de uma quantidade limitada de oxigênio puro em um reformador (CHAUBEY *et al.*, 2013). A reação, mostrada na equação 4, é exotérmica e é considerada uma reação mais rápida que a reforma a vapor (PEÑA *et al.*, 1996).



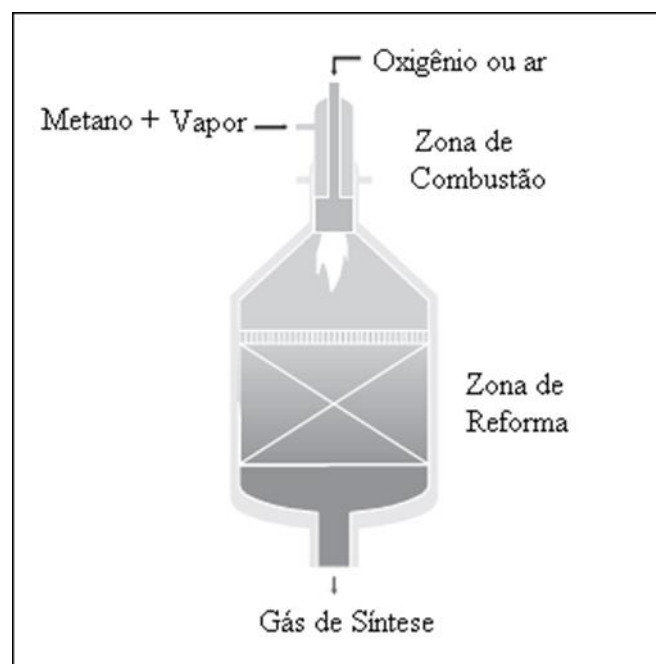
Verifica-se que não há necessidade de reforço energético adicional, pois, ocorre a liberação de grandes quantidades de energia e altas temperaturas são observadas ao fim do processo. Temperaturas próximas de 1000 °C são reportadas como comuns de ocorrer para esse processo (AHMED; KRUMPELT, 2001).

3.4.2 Reforma Autotérmica

A Reforma Autotérmica é a combinação de reforma a vapor com o processo de oxidação parcial. Esse é um processo autônomo em que a conversão de hidrocarbonetos é realizada em um único reator (CHAUBEY *et al.*, 2013). Este processo é considerado como a principal opção para produção de gás de síntese em grande escala e quando aplicado ao gás natural inclui as etapas de dessulfurização, pré-reforma adiabática, reforma e recuperação de calor (AASBERG-PETERSEN *et al.*, 2003).

O reformador autotérmico não requer fonte externa de calor ou trocadores de calor indiretos. Isso torna os reformadores autotérmicos mais simples e mais compactos do que os reformadores a vapor e é provável que eles tenham menor custo de investimento (OGDEN, 2001). Para produção de hidrogênio, esse processo necessita de uma unidade de separação de oxigênio, a qual é considerada complexa e cara. Sem essa unidade, o hidrogênio estará diluído com nitrogênio, o que diminui a eficiência de células de combustível (HOLLADAY *et al.*, 2004). A Figura 1 mostra um esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea.

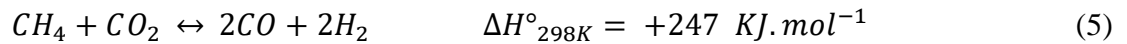
Figura 1. Esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea.



Fonte: (AASBERG-PETERSEN *et al.*, 2003).

3.4.3 Reforma Seca

A reforma Seca, também conhecida como reforma com CO₂, ocorre pela reação entre o metano e o dióxido de carbono, produzindo gás de síntese. A reação é apresentada na equação 5. Este processo se tornou muito relevante do ponto de vista ambiental e pode ser considerado como uma alternativa viável para a reforma a vapor, uma vez que utiliza dois gases que contribuem para o aumento do efeito estufa (CH₄ e CO₂) (ALVES et al., 2013; OYAMA *et al.*, 2012).



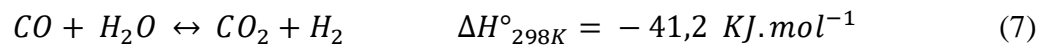
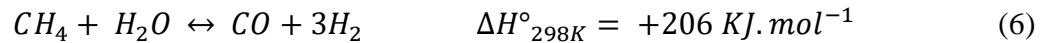
No entanto, em relação à reforma a vapor, a reforma seca apresenta uma significativa desvantagem: o maior risco de desativação do catalisador pela formação de coque, devido ao maior teor carbonáceo na superfície catalítica (DAMYANOVA *et al.*, 2011).

3.4.4 Reforma a vapor

A reforma a vapor consiste, basicamente, de um processo em que o metano reage com vapor de água para produzir monóxido de carbono e hidrogênio, por um processo endotérmico que requer temperaturas próximas de 900 ° C, como demonstra a equação 6 (ZHAI *et al.*, 2011; ROH *et al.*, 2012). Na sequência, o monóxido de carbono formado reage com o vapor de água, para gerar mais hidrogênio (equação 7). Apesar da equação 7, conhecida como reação de deslocamento gás-água, ser exotérmica, as duas reações ocorrem simultaneamente (ALVAREZ-GALVAN *et al.*, 2011). Este processo, por ser o objeto de estudo desse trabalho, será melhor detalhado no tópico seguinte.

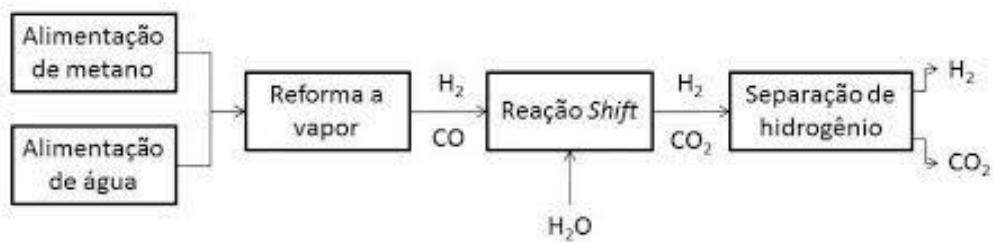
3.5 REFORMA A VAPOR DO METANO

A reforma a vapor do metano é a rota mais comum na indústria para a produção de H_2 ou gás de síntese (CRACIUM *et al.*, 2002). As reações estudadas neste trabalho foram reportadas por Froment e Xu (1989), para a reforma a vapor do metano (Equação 6), reação de deslocamento gás-água (reação *water gas shift*, Equação 7) e metanação (Equação 8).



A figura 2 apresenta um esquema do processo de reforma a vapor do metano.

Figura 2. Esquema de reforma a vapor do metano.



Fonte: LEVALLEY, 2014 (modificado).

Observando a estequiometria pode-se inferir que seja necessário somente um mol de água por mol de metano. Entretanto, a fim de evitar a deposição de carbono sobre o catalisador, deve-se utilizar vapor em excesso (ARMOR, 1999; ROH *et al.*, 2012).

Um problema recorrente está na escolha do catalisador. Catalisadores com alta estabilidade, como aqueles a base de metais nobres, como platina ou paládio, por exemplo, são mais eficientes contra a formação do coque, porém, apresentam um custo bem mais elevado (HOU *et al.*, 2006). Por conta do elevado custo destes catalisadores, o catalisador mais utilizado comercialmente é o de níquel.

3.6 EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES

O conceito de equilíbrio termodinâmico está relacionado com a ausência de qualquer tendência para mudanças em escala macroscópica; em um sistema em equilíbrio todas as forças encontram-se equilibradas (SMITH *et al*, 2007).

As condições necessárias para a determinação do equilíbrio químico e de fases combinados podem ser formuladas através das seguintes relações (Sandler, 1999):

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^{\pi} \quad (9)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \dots = P^{\pi} \quad (10)$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots = \mu_i^{\pi} \quad i=1, \dots, NC \quad (11)$$

Onde $\alpha, \beta, \dots, \pi$ são as fases do sistema e i representa as diferentes espécies químicas presentes, NC representa o número de componentes presentes nesse sistema. A equação 9 representa o equilíbrio térmico do sistema, a equação 10 representa o equilíbrio mecânico do sistema e a equação 11 representa o equilíbrio químico do sistema. O potencial químico (μ) é a força motriz responsável pela transferência de massa entre as fases que buscam o equilíbrio.

Essas condições embora necessárias, não são suficientes para garantir o equilíbrio. Uma condição suficiente para o equilíbrio é dada pela energia de Gibbs, e essa, deve assumir o mínimo em relação a todas as modificações possíveis no sistema, sob condições de pressão e temperatura constantes (FREITAS, 2012). Assim pode-se escrever:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (12)$$

O cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados em sistemas multicomponentes e multifásicos é extremamente útil na previsão da formação de fases e suas composições em várias operações e processos da indústria química. Baseado no princípio de que o mínimo da energia de Gibbs fornece condição necessária e suficiente para determinação do equilíbrio, esse tipo de problema pode ser formulado como um problema de otimização, formulado como uma minimização direta da energia de Gibbs total do sistema (SOUZA *et al.*, 2006).

A vantagem da abordagem da determinação dos problemas de equilíbrio como problemas de minimização da energia de Gibbs, reside na obtenção da solução do problema em uma única etapa, não sendo necessárias suposições do número de fases. A priori, apenas deve-se permitir um número potencial de fases, e caso essa fase não venha a existir para a condição de mínimo da energia de Gibbs determinada, o número de mols total dessa fase será igual a zero (FREITAS, 2012).

3.7 MODELO DE MÍNIMA ENERGIA DE GIBBS

A formulação do problema do equilíbrio de fases, com ou sem reação química, formulado como um problema de minimização da energia de Gibbs total do sistema, a pressão e temperatura constantes, pode ser escrito da seguinte forma (SANDLER, 1999):

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \left[\mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i^k}{f_i^0} \right] \quad (13)$$

Onde o índice i representa as diferentes espécies químicas presentes e o índice k representa as diferentes fases presentes.

O sistema, em sua condição de mínimo da energia de Gibbs, deve respeitar ainda determinadas restrições, sendo elas:

- I. Não negatividade do número de mols:

$$n_i^k \geq 0, i = 1, \dots, NC, k = 1, \dots, NF \quad (14)$$

Onde NC é o número de componentes presentes no sistema e NF é o número de fases formadas nas condições de pressão e de temperatura estipuladas.

- II. Conservação do número de mols:

Para sistemas que se encontram apenas em equilíbrio de fases, sem reação química, sabe-se que o número de mols do componente i inicial deve estar distribuído entre as fases formadas.

$$\sum_{k=1}^{NF} n_i^k = n_i^0, i = 1, \dots, NC \quad (15)$$

Onde n_i^0 é o número de mols total do componente i no sistema.

III. Conservação de átomos:

Para sistemas que se encontram em equilíbrio químico e de fases combinados, a equação para o balanço atômico é dada por:

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} (\sum_{k=1}^{NF} n_i^k) = \sum_{m=1}^{NE} a_{mi} n_i^0, m = 1, \dots, NE \quad (16)$$

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

A partir da abordagem de Castillo e Grossmann (1981) no caso de uma mistura com possíveis fases sólidas, líquidas e gasosa, é proposta uma formulação geral do equilíbrio químico e de fases como um problema de otimização:

$$G(T, P, n_i^S, n_i^L, n_i^G) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^G(T, P, y_i) \cdot n_i^G + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^L(T, P, x_i) \cdot n_i^L + \mu_i^S \cdot n_i^S \quad (17)$$

Os sistemas analisados, segundo Freitas (2012), podem ser considerados com um comportamento próximo ao da idealidade, por estarem em condições de pressão baixa ou moderada e a temperaturas elevadas, pode-se considerar que a fase gasosa possui comportamento quase ideal, o que leva a coeficientes de fugacidade próximos da unidade e da mesma forma, a consideração de idealidade é assumida para a fase líquida, assim, os coeficientes de atividade também foram igualados a unidade (FREITAS, 2012).

3.8. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS EM SOFTWARES COMERCIAIS

O algoritmo GRG, aliado ao software GAMS foi utilizado para a solução desse tipo de problema em alguns trabalhos com excelentes resultados como os obtidos por Freitas e Guirardello (2012) para a reforma oxidativa do metano e em Freitas e Guirardello (2014) para a reação de reforma seca do metano, e suas combinações com a reforma a vapor e a reforma oxidativa.

A reação de reforma autotérmica do metano visando a produção de H_2 foi avaliada por Seo et al. (2002), para isso eles utilizaram o software ASPEN PLUS. Em ambos os casos, foram utilizados softwares comerciais, com alto custo de aquisição. Nesse trabalho, foi desenvolvida uma planilha para cálculo de equilíbrio químico e de fases combinados, usando a metodologia de minimização da energia de Gibbs total do sistema, utilizando para isso, o software Microsoft EXCEL 2019®, mais difundido e utilizado por profissionais e estudantes de engenharia.

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada para a realização das simulações foi a minimização da energia de Gibbs global do sistema considerando condições de pressão e temperatura constantes. Para o devido funcionamento do método termodinâmico implementado, foi utilizado o balanço de átomos respeitando a restrição de não negatividade do número de mols de cada um dos componentes, em cada uma das possíveis fases. Para esse tipo de modelagem é possível considerar a formação das fases gasosa, líquida e sólida ao longo da reação.

É importante destacar que a modelagem desenvolvida nesse trabalho não leva em consideração a formação da fase sólida, que para esse tipo de sistema visa representar a formação do coque ($C_{(s)}$) nos processos de reforma estudados.

Com isto, busca-se dois fatores:

1) verificar o efeito da eliminação da formação deste composto por meio de efeitos catalíticos no sistema. Embora esse efeito catalítico pareça simples, é também um dos mais interessantes, uma vez que a deposição de coque é um dos principais responsáveis pela redução de rendimento na reação, decorrente da desativação prematura do catalisador;

2) trazer uma maior simplicidade ao modelo termodinâmico que está sendo inicialmente desenvolvido e implementado na planilha de avaliação termodinâmica desenvolvida.

4.1.FORMULAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO

O modelo foi desenvolvido a partir da abordagem de Castillo e Grossmann (1981) envolvendo uma mistura com possíveis formações de fases sólidas, líquidas e gasosa, em que, respeitando as restrições da conservação atômica (equação 16) e não negatividade do número de mols (equação 14), que são necessárias para a adequação do método de minimização da energia de Gibbs a realidade física dos sistemas reacionais, é proposta uma formulação geral do equilíbrio químico e de fases como um problema de otimização considerando que há formação de apenas fase gasosa.

$$G(T, P, n_i^s, n_i^l, n_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^g(T, P) \cdot n_i^g \quad (18)$$

O desenvolvimento do modelo é apresentado a seguir.

A equação para a capacidade calorífica selecionada é dada por:

$$Cp_i = Cpa_i + Cpb_i \cdot T + Cpc_i \cdot T^2 + \frac{Cpd_i}{T^2} \quad (19)$$

Sabe-se que:

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T}\right)_P = Cp_i \quad (20)$$

Dessa expressão, é possível escrever:

$$H_i = H_i^0 + \int_{T_0}^T Cp_i dT \quad (21)$$

onde H_i^0 é a entalpia padrão de formação do componente i no estado de referência.

Resolvendo a integral, utilizando a equação de Cp anteriormente apresentada, obtém-se:

$$H_i = H_i^0 + Cpa_i(T - T_0) + \frac{Cpb_i}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{Cpc_i}{3}(T^3 - T_0^3) - Cpd_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (22)$$

Sabe-se também que:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{RT}\right)_P = -\frac{\bar{H}_i}{RT^2} \quad (23)$$

Reorganizando e simplificando:

$$\frac{\mu_i(P,T)}{T} = \frac{\mu_i(P_0,T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\bar{H}_i(P_0,T)}{T^2} dT \quad (24)$$

A partir da identidade $\mu_i = G_i$, pode-se escrever:

$$\frac{G_i(P,T)}{T} = \frac{G_i(P_0,T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{H_i(P_0,T)}{T^2} dT \quad (25)$$

Substituindo a integral calculada para H_i , obtém-se:

$$G_i(P,T) = \left(\frac{T}{T_0}\right) G_i(P_0,T_0) + T \cdot \int_{T_0}^T \frac{H_i^0 + Cpa_i(T - T_0) + \frac{Cpb_i}{2}(T^2 - T_0^2) - \frac{Cpc_i}{3}(T^3 - T_0^3) - Cpd_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}{T^2} dT \quad (26)$$

Resolvendo a integral descrita na equação (26) e adotando:

$$G_i(P_0, T_0) = \Delta G_{fi}^0 \text{ e } H_i(P_0, T_0) = \Delta H_{fi}^0$$

$$G_i(P, T) = \left(\frac{T}{T_0}\right) \Delta G_{fi}^0 + \left(1 + \frac{T}{T_0}\right) \Delta H_{fi}^0 - Cp a_i \left(T \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - T + T_0\right) - \frac{Cp b_i}{2} (T^2 - 2TT_0 + T_0^2) - \frac{Cp c_i}{3} (T^3 - 3T_0^2 T + 2T_0^3) + Cp d_i \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) + \frac{1}{T_0} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (27)$$

Considerando que não há a presença de componentes na fase líquida por conta das altas temperaturas e comportamento próximo da idealidade, e também não há formação de coque. É possível escrever a equação (17) na forma:

$$G(T, P, n_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^g(T, P, y_i) \cdot n_i^g \quad (28)$$

De (27) e (28), tem-se que:

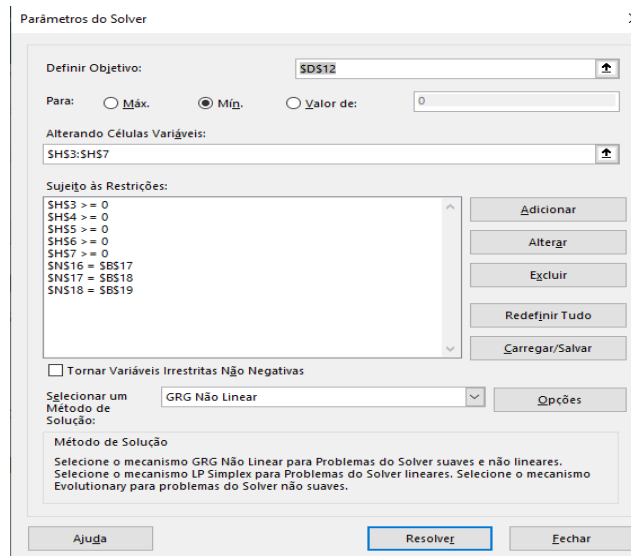
$$G(T, P, n_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} G_i(T, P) \cdot n_i^g \quad (29)$$

4.2. DESENVOLVIMENTO DA PLANILHA

Para o desenvolvimento da planilha no software EXCEL 2019 ®, foi necessário observar inicialmente quais os compostos envolvidos nos processos simulados e realizar um levantamento dos dados termodinâmicos de cada um, como os coeficientes para a equação de capacidade calorífica (Cp), entalpias e energias de Gibbs a 298 K na literatura específica, esses dados estão compilados na Tabela A.1 do Anexo 1. A partir disso, foi possível construir um banco de dados para auxiliar nas simulações dos processos a serem validados e simulados nesse trabalho.

Em seguida, foi preciso estabelecer algumas condições respeitando as restrições da conservação atômica (equação 16) e não negatividade do número de mols (equação 14), que são necessárias para a adequação do método de minimização da energia de Gibbs a realidade física dos problemas. Para isso, tais condições devem ser inseridas nos parâmetros do solver como apresentado na Figura 3.

Figura 3. Parâmetros do solver utilizados na planilha.



Fonte: Elaboração própria.

A função objetivo ($\$D\12) é a energia de Gibbs total do sistema que deve ser levada a um valor mínimo por meio do algoritmo GRG não linear do Excel, alternando as células dos números de mols dos componentes no equilíbrio ($\$H\$3:\$H\7). As restrições do método de minimização de energia de Gibbs são inseridos manualmente. A não negatividade do número de mols é implementada tornando as células dos números de mols no equilíbrio ($\$H\$3:\$H\7) maiores ou iguais a zero. O balanço de átomos é introduzido comparando o número de átomos de cada elemento no início do processo com o número de átomos no final do processo ($\$N\$16=\$B\17 ; $\$N\$17=\$B\18 ; $\$N\$18=\$B\19), sendo que para garantir o balanço esses números de átomos devem ser iguais.

A Figura 4 traz a imagem da planilha desenvolvida para a valoração do metano utilizando a reação de reforma a vapor, a partir da metodologia de minimização da energia de Gibbs global do sistema. Após inserir a rotina, baseada no modelo matemático desenvolvido, no software EXCEL é necessário fornecer a temperatura desejada para analisar termodinamicamente a quantidade de cada um dos componentes do processo. Através do algoritmo GRG do Excel, pode-se otimizar o processo alternando os números de mols dos componentes envolvidos de forma a determinar as composições de equilíbrio dos mesmos tornando o valor da energia de Gibbs do sistema mínima.

Figura 4. Imagem da planilha desenvolvida para a valoração do metano.

Composto	Mols iniciais	C	H	O
CH ₄	1	1	4	0
H ₂ O	1	0	2	1
CO	0,2	1	0	1
CO ₂	0,2	1	0	2
H ₂	0,2	0	2	0

Composto	n _i ⁰ (mols)	G _i (J/mol)
CH ₄	0,0000	-1,49E+04
H ₂ O	0,0000	-2,15E+05
CO	1,2000	-2,15E+05
CO ₂	0,2000	-4,22E+05
H ₂	3,2000	-1,46E+04

$$G_i(P, T) = \left(\frac{T}{T_0}\right) \Delta G_i^0 + \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \Delta H_i^0 - C_{p,i} \left(T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - T + T_0 \right) - \frac{C_{p,i} b_i}{2} (T^2 - 2T_0 T + T_0^2) - \frac{C_{p,i} c_i}{3} (T^3 - 3T_0^2 T + 2T_0^3) + C_{p,i} d_i \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) + \frac{1}{T_0} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

$$G(T, P, n_i^0) = -3,89E+05 \text{ J}$$

$$G(T, P, n_i^0, n_j^0, n_k^0) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^0(T, P, y_i) n_i^0 + \sum_{j=1}^{NC} \mu_j^0(T, P, x_j) n_j^0 + \mu_k^0 n_k^0$$

Elemento	BALANÇO DE ÁTOMOS - INICIAL	BALANÇO DE ÁTOMOS - FINAL
C	1,4	1,4
H	6,4	6,4
O	1,6	1,6

Composto	C	H	O	N
CH ₄	1	4	0	0
H ₂ O	0	2	1	0
CO	1	0	1	0
CO ₂	1	0	2	0
H ₂	0	2	0	0

Fonte: Elaboração própria.

4.3. ANÁLISES TERMODINÂMICAS REALIZADAS

4.3.1. Validação do modelo

Os processos considerados para a validação da planilha desenvolvida em Microsoft EXCEL foram: oxidação parcial do metano, reforma a vapor do metanol e reforma a vapor do glicerol. A descrição dos compostos considerados como possíveis de se formar em cada um dos estudos de caso considerados são apresentadas na Tabela A.1 do Anexo 1 com suas respectivas propriedades termodinâmicas. As reações foram validadas nas seguintes condições:

- Para o sistema 1 - representado pelo processo de oxidação parcial do metano, as reações foram avaliadas em duas razões molares (O₂/CH₄), 0,5/1,0 e 1,0/1,0. As simulações foram realizadas a pressão de 1 atm e em diferentes temperaturas, variando de 600 K a 1600 K. Os dados simulados foram comparados posteriormente com os dados obtidos por Freitas e Guirardello (2012) a fim de observar a adequação do modelo ao processo.
- Para o sistema 2 - representado pelo processo de reforma a vapor do metanol. As reações foram avaliadas para diferentes razões molares na alimentação (0 – 1,5/1,0) e pressão constante de 1 atm. As simulações não consideraram a formação do coque (carbono sólido) e foram realizadas em diferentes temperaturas, variando de 350 K a 600 K. Para verificar a validação do modelo, os dados simulados foram comparados com aqueles obtidos por Lwin et al. (2000).
- Para o sistema 3 - representado pelo processo de reforma a vapor do glicerol, teve suas reações analisadas para as razões molares (H₂O/ C₃H₈O₃) de 3:1 e 6:1 na faixa de temperatura de 800 K – 1000 K, pois nessa faixa não há formação de carbono sólido

(coque). A fim de verificar a validade dos dados, estes foram comparados com os obtidos por Adhikari et al. (2007).

A validade dos dados simulados em relação aos dados experimentais retirados da literatura será observada através dos erros relativos percentuais, calculados a partir da seguinte relação:

$$Erro (\%) = \frac{n_{calc} - n_{exp}}{n_{exp}} \cdot 100\% \quad (30)$$

4.3.2. Análise termodinâmica do processo de reforma a vapor do metano

Após a devida validação, a planilha construída foi aplicada em uma análise de comportamento de equilíbrio químico e de fases combinados para o processo de reforma a vapor do metano. Sabendo que a minimização da energia de Gibbs necessita da definição dos compostos que podem se formar no sistema reacional ao longo do processo. Neste trabalho, nas reações de reforma do metano a serem analisadas, foi considerada a presença dos seguintes compostos químicos: CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂, O₂. Os dados de energia de formação e de coeficientes para a equação de capacidade calorífica (*C_p*) dos compostos selecionados, são apresentados na Tabela A.1 do Anexo 1.

A reação de reforma a vapor foi avaliada neste trabalho em 3 razões molares CH₄/H₂O diferentes na alimentação, variando de 1:0,5 até 1:1,5. Foram avaliadas temperaturas diferentes em uma faixa de 600 K a 1100 K. Para a resolução do problema de equilíbrio químico e de fases combinados formulados como um problema de minimização da energia de Gibbs foi utilizado o algoritmo GRG contido no software MICROSOFT EXCEL 2019 ®.

Importante destacar que não foi feita comparação direta entre os dados simulados e aqueles obtidos em outros trabalhos da literatura para o processo de reforma a vapor do metano. O objetivo é observar o comportamento termodinâmico das simulações e se esta condiz com o comportamento observado em outros trabalhos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

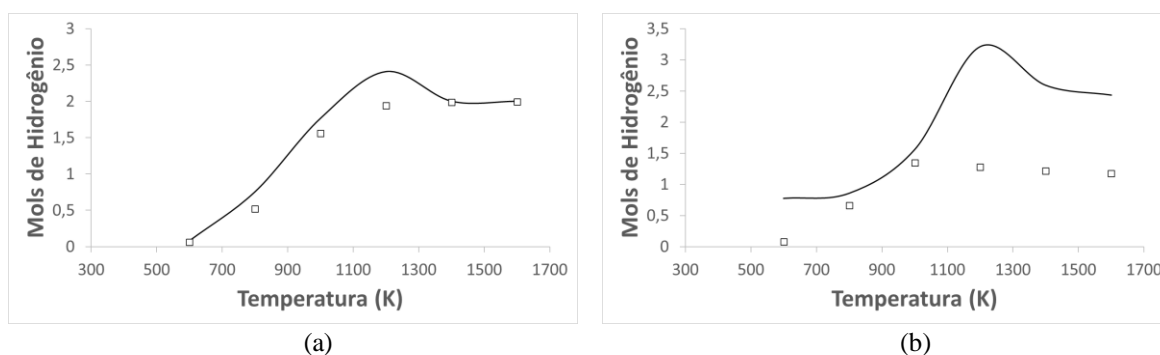
5.1. VALIDAÇÃO DO MODELO

5.1.1. Sistema 1

Primeiramente, foi realizada a simulação para o processo de oxidação parcial do metano, ou seja, para a reforma oxidativa do metano.

A Figura 5 apresenta os resultados do número de mols de H_2 obtidos a partir das simulações realizadas para o processo de oxidação parcial do metano com uma pressão constante de 1 atm e para razões molares (O_2/CH_4) de 0,5/1,0 e 1,0/1,0, respectivamente. Pela análise das figuras pode-se verificar que o modelo obteve um menor erro para uma menor concentração de O_2 na alimentação.

Figura 5. (a) Número de mols de H_2 obtidos para uma razão molar de alimentação 0,5; (b) Número de mols de H_2 obtidos para uma razão molar de alimentação 1,0. Símbolos: valores obtidos nas simulações para número de mols de hidrogênio obtidos pelo processo de oxidação parcial do metano (\wedge), dados da literatura para o número de mols de hidrogênio (\blacksquare) Freitas e Guirardello (2012).

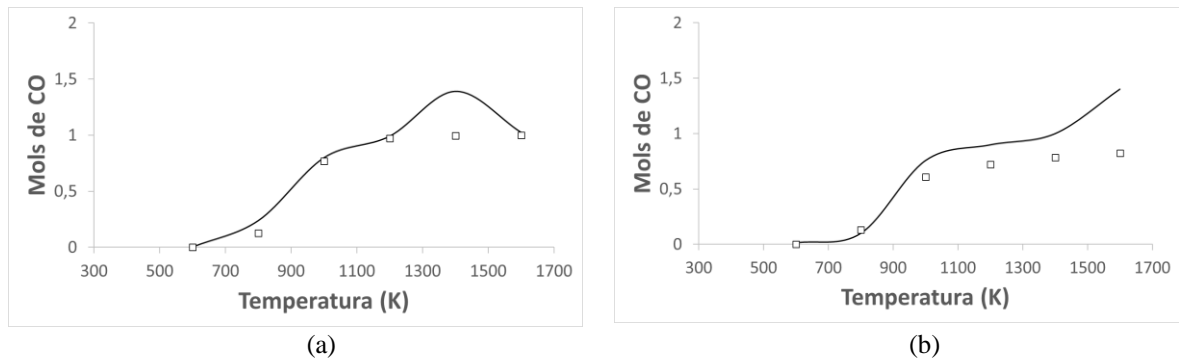


Fonte: Elaboração própria.

A Figura 5(b) apresentou erro de 27%, isto se deve ao fato de que o trabalho de Freitas e Guirardello (2012) considera a formação de coque, assim o caminho de decomposição do metano que sempre é relevante para a produção de H_2 está sendo desconsiderado. No entanto, mesmo sem considerar a formação do coque nas simulações aqui realizadas, a análise dos erros relativos percentuais aponta para uma boa adequação do modelo ao sistema da Figura 5(a) com erro de 8%.

A Figura 6 traz o número de mols de CO produzidos através da reação de oxidação parcial do metano para razões molares (O_2/CH_4) de 0,5/1,0 e 1,0/1,0, respectivamente. Observa-se nas figuras que há uma tendência de aumento do número de mols de CO com a elevação da razão molar de alimentação.

Figura 6. (a) Número de mols de CO obtidos para uma razão molar de alimentação 0,5; (b) Número de mols de CO obtidos para uma razão molar de alimentação 1,0. Símbolos: valores obtidos nas simulações para número de mols de CO obtidos pelo processo de oxidação parcial do metano (∇), dados da literatura para o número de mols de CO (\blacksquare) Freitas e Guirardello (2012).



Fonte: Elaboração própria.

Os dados simulados foram comparados com os dados obtidos por Freitas e Guirardello (2012) e estão disponíveis nas Tabelas A.1.1 e A.1.2 do Apêndice 1.

Pela análise das figuras e dos dados, é possível verificar que o sistema apresentou menores erros para baixas razões molares (O_2/CH_4), ou seja, menores quantidades de O_2 na alimentação, apresentando erro de aproximadamente 8% entre os dados simulados e os obtidos experimentalmente por Freitas e Guirardello para o número de mols de H_2 (2012). Os erros relativos percentuais são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Erros relativos percentuais entre os dados simulados e os dados experimentais de Freitas e Guirardello (2012) para o processo de oxidação parcial do metano.

	H_2 (0,5/1,0)	H_2 (1,0/1,0)	CO (0,5/1,0)	CO (1,0/1,0)
Erro (%)	8%	27%	4,80%	10%

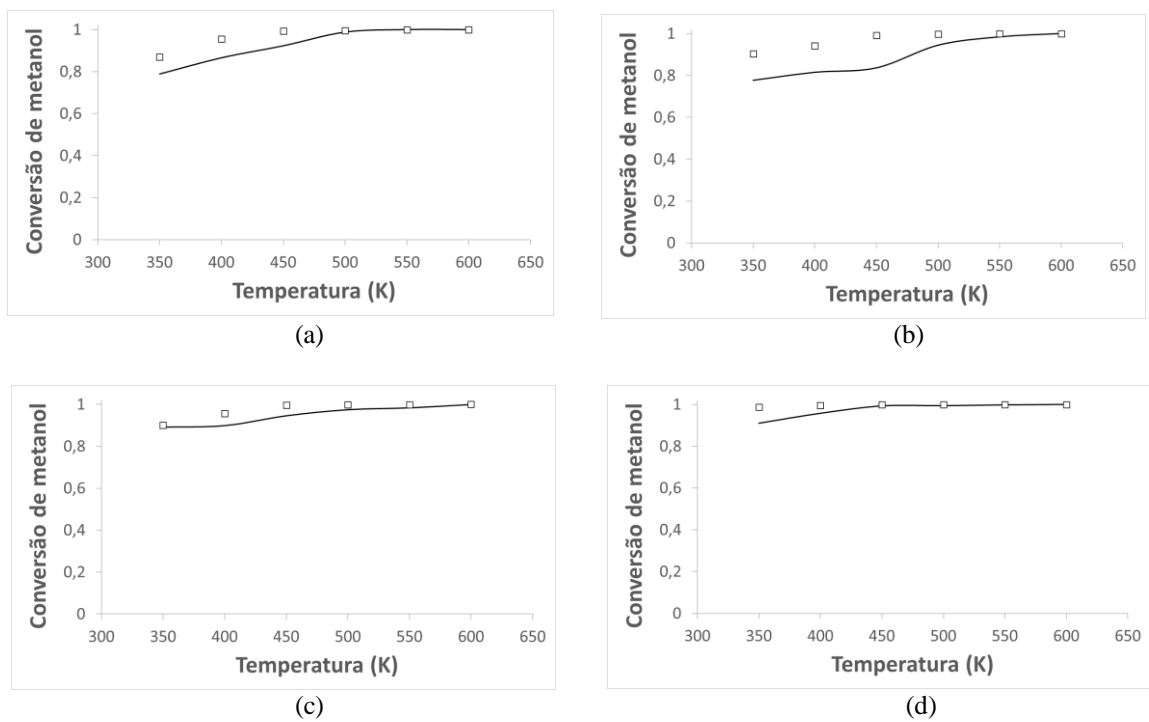
Fonte: Elaboração própria.

5.1.2. Sistema 2

O segundo teste realizado foi para o processo de reforma a vapor do metanol.

A Figura 7 apresentam os resultados da conversão de metanol obtidos a partir das simulações realizadas para o processo de reforma a vapor do metanol com uma pressão constante de 1 atm e para razões molares variando na faixa (0 – 1,5/1,0).

Figura 7. (a) Conversão de metanol para uma razão molar de alimentação 0; (b) Conversão de metanol para uma razão molar de alimentação 0,5; (c) Conversão de metanol para uma razão molar de alimentação 1,0; (d) Conversão de metanol para uma razão molar de alimentação 1,5. Símbolos: valores obtidos nas simulações para a conversão de metanol pela reforma a vapor do metanol (∇), dados experimentais para a conversão de metanol (\square) Lwin et al. (2000).



Fonte: Elaboração própria.

Pode-se notar que este processo é simulado a temperaturas mais baixas do que as usuais. A análise termodinâmica apresentada por Lwin et al. (2000) traz um argumento significativo para encorajar o desenvolvimento de catalisadores com maior seletividade de H_2 a temperaturas relativamente baixas, representando redução de custos com energia.

Os dados simulados foram comparados com aqueles obtidos pela análise termodinâmica de Lwin et al. (2000) e se mostraram adequados. Tais dados estão disponíveis na Tabela A.2.1 do Apêndice 2.

Pela análise das figuras e dos dados, é possível verificar que o modelo respondeu de acordo com os dados experimentais em todas as razões molares, apresentando, inclusive, um erro relativo percentual de 1,1% para a razão de alimentação 1,5 entre os dados simulados e aqueles retirados de Lwin et al. (2000). Os erros podem ser observados na tabela a seguir.

Tabela 3. Erros relativos percentuais médios entre os dados simulados e os dados experimentais de Lwin et al. (2000) para o processo de reforma a vapor do metanol.

	R=0	R=0,5	R=1,0	R=1,5
Erro (%)	2,1%	4,0%	1,3%	1,1%

Legenda: R, razão molar na alimentação.

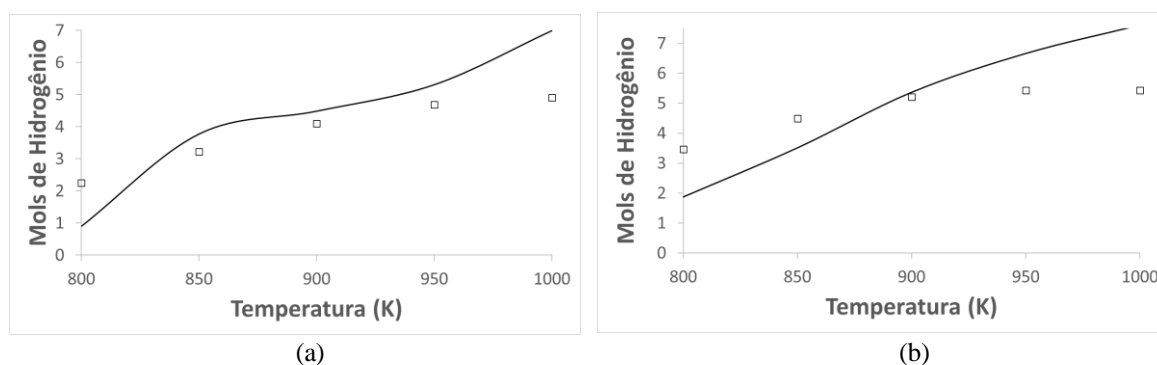
Fonte: Elaboração própria.

5.1.3. Sistema 3

O último teste realizado foi para o processo de reforma a vapor do glicerol.

A figura 8 apresenta os resultados do número de mols de hidrogênio obtidos pelas simulações realizadas para o processo de reforma a vapor do glicerol a pressão de 1 atm.

Figura 8. (a) Número de mols de H₂ gerados pelo processo de reforma a vapor do glicerol para uma razão molar de alimentação (H₂O/ C₃H₈O₃) de 3:1; (b) Número de mols de H₂ gerados pelo processo de reforma a vapor do glicerol para uma razão molar de alimentação (H₂O/ C₃H₈O₃) de 6:1. Símbolos: valores obtidos nas simulações para o número de mols de H₂ (∧), dados da literatura para o número de mols de H₂ (■) Adhikari et al. (2007).



Fonte: Elaboração própria.

Pela análise das figuras, observa-se um aumento do número de mols de hidrogênio produzido à medida em que a temperatura aumenta. Também pode-se perceber que houve uma adequação do modelo ao processo em regiões intermediárias, em torno de 900 K, enquanto que apresentou desvios significativos nas demais temperaturas.

Os dados simulados foram comparados com aqueles obtidos pela análise termodinâmica de Adhikari et al. (2007) e se mostraram adequados. Tais dados estão disponíveis na Tabela A.3.1 do Apêndice 3.

Pela análise das figuras, é possível verificar que houve uma aproximação do modelo ao sistema em temperaturas próximas a 900 K, além desse valor, um grande erro relativo percentual foi verificado por conta do alto valor do número de mols de hidrogênio formados nas simulações, chegando a erros de 40%. A investigação desse comportamento mostrou que o modelo apresenta maiores erros quando as razões molares na alimentação são superiores a 3 e a temperatura se aproxima de 800 K e 1000 K.

Através de testes realizados, observou-se que à medida em que a razão molar de alimentação era diminuída, os erros também diminuía. Desta forma, pode-se concluir que o modelo nas condições citadas no parágrafo anterior se torna dependente das estimativas iniciais possivelmente por conta de uma dificuldade de convergência do algoritmo GRG nessas condições.

Para os estudos de caso realizados, o modelo teve um resultado satisfatório, principalmente para a reforma a vapor do metanol, apresentando erros relativos percentuais de aproximadamente 1,0%. Também vale destacar que o modelo apresentou uma tendência a melhor se adaptar a sistemas com baixas razões molares, ou seja, com valores iniciais de número de mols mais próximos na alimentação, enquanto que para altas razões molares, apresentou uma tendência a se distanciar da literatura para temperaturas muito altas.

5.2. ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR DO METANO

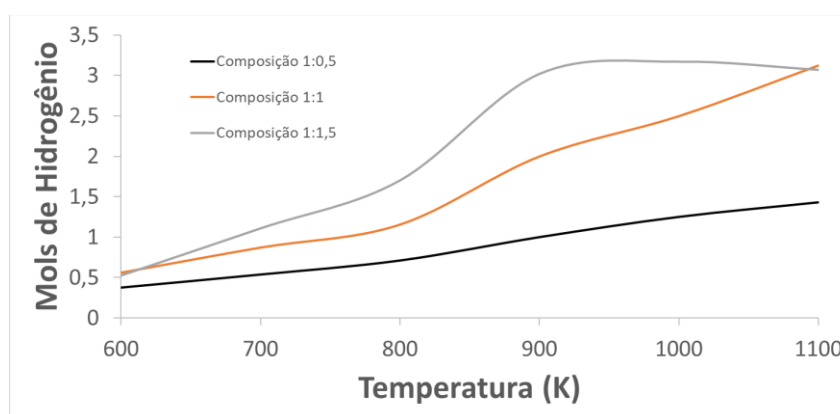
Após a validação dos dados, a planilha construída foi adaptada para realizar a análise da reação de reforma a vapor do metano, considerando efeitos de temperatura e de composição de alimentação.

A Figura 9 apresenta os resultados obtidos com as simulações realizadas para o processo de reforma a vapor do metano no que se refere ao número de mols de H_2 produzido

ao longo dessa reação. Os resultados são apresentados em função da razão molar $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ na alimentação e da temperatura do sistema. Todas as simulações foram realizadas a pressão de 1 atm e considerando a não formação de $\text{C}_{(s)}$ no sistema, aqui é importante ressaltar que alguns catalisadores conseguem impor esse comportamento aos sistemas reacionais de reforma, exemplos desse comportamento são descritos em Choudary e Mondal (2006).

De forma geral, pode-se perceber que o aumento da temperatura acarreta um aumento na quantidade de hidrogênio produzido ao longo do processo de reforma a vapor do metano, desta forma, maiores temperaturas favorecem a produção de H_2 . Tal fato está de acordo com as simulações realizadas para os três sistemas anteriores (utilizados para a validação da planilha elaborada).

Figura 9. Número de mols de H_2 produzidos. Valores simulados sem considerar a formação de coque a pressão de 1 atm para a reação de reforma a vapor do metano.

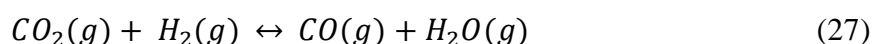


Fonte: Elaboração própria.

Analisando os resultados obtidos da simulação com excesso de metano (composição 1:0,5), percebe-se que a produção de hidrogênio ocorre de maneira quase linear, enquanto nas demais composições houve maior variação do número de mols de hidrogênio produzido ao longo da reação.

Um ponto que merece destaque é o fato de que mais hidrogênio é produzido quando há água em excesso na alimentação da reação (composição 1:1,5). Isso ocorre por conta da adição de água ao sistema, uma vez que a adição de água favorece a produção de hidrogênio, decorrente da maior disponibilidade de átomos de hidrogênio no sistema reacional e pelo deslocamento de equilíbrio que acontece na reação de *water gas shift*.

Como pode ser visto na Figura 9, o número de mols de hidrogênio produzido alcança um valor máximo em 900 K na composição de 1:1,5 e após essa temperatura há uma diminuição do número de mols de hidrogênio. Tal ocorrência pode ser explicada com base nas considerações de Semelsberger e Borup (2006) e na equação 7 em sentido reverso, como apresentada abaixo.



Segundo os autores, por volta de 950 K, H₂ e CO₂ têm seu número de mols diminuído ao mesmo tempo e de forma proporcional, ou seja, o equilíbrio é deslocado por conta da grande quantidade de H₂ e CO₂ no sistema a 900 K, favorecendo a produção de monóxido de carbono e água. Desta forma, ocorre uma diminuição no número de mols de hidrogênio no sistema.

Das informações já mencionadas pode-se concluir quais são as melhores condições operacionais para o processo de reforma a vapor do metano: pressão atmosférica, temperaturas em torno de 900 K e H₂O em excesso na alimentação. Utilizar água em excesso é uma boa alternativa para aumentar a quantidade de hidrogênio produzida, desde que haja uma forma eficiente de extraí-la dos produtos formados. Quanto a temperatura, deve-se utilizar temperaturas em torno de 900 K, com o cuidado para não aumentar muito além desse valor a fim de evitar que a o hidrogênio produzido seja consumido em reações paralelas.

Com base nos dados e resultados apresentados, é possível observar a importância da construção da planilha proposta, uma vez que permite a análise o comportamento termodinâmico de diferentes sistemas, proporcionando àqueles que a utilizem determinar quais as melhores condições para seu processo e também testar outras condições com a finalidade de otimizar o processo.

5.3. SITUAÇÕES E PROBLEMAS ENCONTRADOS NO DESENVOLVIMENTO DA PLANILHA

A implementação do modelo na planilha EXCEL apresentou algumas situações, desafios e entraves que tiveram de ser contornadas ao longo do desenvolvimento desse trabalho. Primeiramente, por não se tratar de um software específico para realizar as análises termodinâmicas propostas, todas as condições precisaram ser introduzidas manualmente, desde o balanço de átomos à construção do banco de dados com as propriedades termodinâmicas dos compostos, inserção e cálculos relacionados com a imposição das restrições necessárias ao

modelo, bem como todos as variáveis técnicas e de cálculo necessárias para a resolução de modelo de mínima energia de Gibbs. Quando se fala em ambiente EXCEL, esse é um problema significativo, dado o formato de escrita das equações e a dimensão das mesmas.

Após implementação, o principal problema enfrentado foi presença de mínimos locais nos valores simulados, essas regiões de mínimos foram comuns a todos os estudos de caso e para a análise termodinâmica realizada para a reação de reforma a vapor do metano. Como solução para esse problema, foi necessário somar 1×10^{-8} às células com o número de mols iniciais de cada um dos compostos, para que a estimativa inicial fosse diferente de zero no passo inicial do algoritmo, isso é abaixo do limite de detecção do método GRG no EXCEL que é de 10^{-5} e auxilia o programa a pular o ponto de zero, que era o principal fator associado com os mínimos locais como resposta.

Outro problema encontrado diz respeito aos grandes erros apresentados entre os dados simulados e os dados da literatura quando se tem elevadas razões molares a temperaturas próximas de 1000 K. Tal situação é contornada utilizando razões molares na alimentação inferiores a 3, nenhuma razão específica foi observada para justificar esse comportamento, mas possivelmente, pode-se ter uma região de dificuldade de convergência no método GRG atualmente implementado no EXCEL.

6 CONCLUSÃO

Com os resultados precedentes, o foco do trabalho se concentrou na valoração do hidrogênio obtido na reforma a vapor do metano por meio do método de minimização da energia de Gibbs. Para a realização da valoração foi desenvolvida uma planilha utilizando o Microsoft EXCEL e sua extensão solver para avaliar o comportamento das reações de reforma testadas.

O modelo desenvolvido com base em fundamentos e relações termodinâmicas se mostrou satisfatório, mesmo que sendo mais consistente para algumas abordagens, uma vez que foi testado para diferentes sistemas e teve seus resultados comparados com dados experimentais obtidos na literatura para os mesmos processos de reforma. A comparação com os dados experimentais permitiu verificar que a metodologia de cálculo realizada se encontra de acordo com metodologias similares obtidas na literatura com erro relativo percentual de 8% para a reforma oxidativa do metano, 2% para a reforma a vapor do metanol e de aproximadamente 40% para a reforma a vapor do glicerol.

Além disso, as análises realizadas possibilitaram investigar quais as melhores condições operacionais para conduzir a reação de reforma a vapor do metano, observando que a produção de hidrogênio é maximizada em temperaturas próximas de 900 K, pressão atmosférica e com água em excesso na alimentação.

As simulações realizadas impossibilitando a formação de coque representam uma situação importante no aspecto industrial dos processos de reforma, pois o desenvolvimento de catalisadores que promovam esse tipo de efeito é interessante, pois além de evitar a formação do coque pode elevar a produção de outro produto de interesse formado durante o processo, diminuindo dessa forma custos operacionais.

A metodologia de minimização da energia de Gibbs, aplicada ao cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para a reação de reforma a vapor do metano, mostrou-se eficaz e de amigável aplicação no software Microsoft EXCEL 2019, apresentando robustez e baixos tempos computacionais (inferiores a 5 segundos) em todos os casos analisados. No entanto, aqui é importante salientar que o emprego da metodologia de minimização da energia de Gibbs utilizando o software EXCEL ainda apresenta alguns desvios e entraves quando comparado com as metodologias similares em softwares já consolidados na literatura, principalmente por conta da maior robustez dos softwares utilizados nas simulações e por problemas numéricos enfrentados pelo algoritmo GRG no solver EXCEL.

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se otimizar o modelo expandindo a equação da capacidade calorífica (equação 15) para mais termos. Também seria interessante adequar o modelo para considerar a formação do $C_{(s)}$ para observar a influência do mesmo sobre o sistema e utilizar equações de estado para representar a não idealidade da fase vapor nas reações de reforma estudadas.

7 REFERÊNCIAS

AASBERG-PETERSEN, K.; CHRISTENSEN, T. S.; NIELSEN, C. S.; DYBKJAER, I. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 83, n. 1-3, p. 253- 261, 2003.

ADHIKIRI, S; FERNADO, S; GWALTNEY, S. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. **International Journal of hydrogen energy**. (2007) 2875 – 2880.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). Biomassa para geração de energia elétrica. 2004. Disponível em: <<https://www.gov.br/aneel/pt-br>>. Acesso em: 19 de junho de 2021.

AHMED S, KRUMPELT. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 26 (2001) 291-301.

ALVAREZ-GALVAN, M. C; MOTA, N.; OJEDA, M.; ROJAS, S., NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Direct methane conversion routes to chemicals and fuels. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 171, n. 1, p. 15-23, 2011.

ALVES, H. J.; BLEY JUNIOR, C.; NIKLEVICZ, R. R. ; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A-General**, Amsterdam, v. 176, n. 2, p. 159-176, 1999.

BURNS, L. D.; MCCORMICK, J. B.; BORRONI-BIRD, C. E. Um futuro limpo. **Scientific American Brazil**, v. 2, n. 6, p. 1–9, 2002.

CARRETTE, L., K. A. FRIEDRICH, E U. Stimming. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. Fuel Cells, 1 (2001) 5-39.

CENSOAGRO. Em 2018, o Brasil gerou R\$ 84 bilhões em produtos energéticos da biomassa. Agência de notícias do IBGE. 2018. Disponível em: <<https://censoagro2017.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/32473-em-2018-o-brasil-gerou-r-84-bilhoes-em-produtos-energeticos-da-biomassa>>. Acesso em: 25 de dezembro 2021.

CHAUBEY, R.; SAHU, S.; JAMES, O. O.; MAITY, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 23, p. 443-462, 2013.

CIPITÍ, F., PINO, L., VITA, A., LAGANÀ, M., RECUPERO, V. Performance of a 5 kWe fuel processor for polymer electrolyte fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33 (2008) 31973203

DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; FIERRO, J. L. G. Biogas reforming over bimetallic PdNi catalysts supported on phosphorus-modified alumina. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 36, n. 17, p. 10635-10647, 2011.

DUNN, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. **International Journal of Hydrogen Energy**, 27 (2002) 235-264

ECYCLE. **O que é gás metano, quais suas aplicações?**. 2014. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/metano/>>. Acesso em: 19 de junho de 2021.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço Energético Nacional 2019**. Rio de Janeiro: EPE, p. 62.

FREITAS, A.C.D. **Análise Termodinâmica da Transformação de Biomassa em Combustíveis Utilizando Técnicas de Otimização Global** 2015. 342 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

FREITAS, A.C.D. **Análise Termodinâmica de Processos de Reforma do Metano e da Síntese Fischer-Tropsch**. 2012. 344 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

FREITAS, A. C. D; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic analysis of methane reforming with CO₂, CO₂ + H₂O, CO₂ + O₂ and CO₂ + air for hydrogen and synthesis gas production. **Journal of CO₂ utilization**. (2014) 30 – 38.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T. Renewable energy – traditional biomass vs. modern biomass. **Energy Policy**, v. 32, p. 711-714, 2004.

HOLLADAY, J. D.; WANG, Y.; JONES, E. Review of developments in portable hydrogen production using microreactor technology. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 104, n. 10, p. 4767-4790, 2004.

INSTITUTO DE PESQUISA ENERGÉTICA E NUCLEAR (IPEN). Produção de hidrogênio.

2018. Disponível: <https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=504&campo=1426>. Acesso em: 14 de outubro de 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. IEA Bioenergy. Disponível em: <[Bioenergy | International Collaboration in Bioenergy \(ieabioenergy.com\)](https://www.iea-bioenergy.com/)>. Acesso em: 15 outubro de 2021.

KIRTAY, E. Recent advances in production of hydrogen from biomass. **Energy Conversion and Management**, 52 (2011) 1778-1789.

LEVALLEY, Trevor L.; RICHARD, Anthony R.; FAN, Maohong. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 39, n. 30, p.16983-17000, out. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.041

LWIN. Y; DAUD. W; MOHAMAD. A; YAAKOB. Z. Hydrogen production from steam + methanol reforming: thermodynamic analysis. **International Journal of hydrogen energy**. (2000) 47 – 53.

MORAES. L; MASSOLA. C; SACCOCCIO. E; SILVA. D; GUIMARÃES. Y. Brazilian scenario of production and use of densified biomass. **Revista IPT**. Volume 1, n.4. 2017.

NASCIMENTO. M; FREIRE. E; DANTAS. F; GIASANTE. M. Estado da arte dos aterros de resíduos sólidos urbanos que aproveitam o biogás para geração de energia elétrica e biometano no Brasil. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* [online]. 2019, v. 24, n. 1 [Acessado 6 Julho 2022], pp. 143-155. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1413-41522019171125>>. Epub 01 Abr 2019. ISSN 1809-4457. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522019171125>.

OGDEN, J. M. Review of small stationary reformers for hydrogen production. Golden: [International Energy Agency], 2001. **Report to the International Energy Agency**. Disponível em: <https://www.princeton.edu/pei/energy/publications/texts/Ogden_01_Review_of_small_stationary_reformers_for_hydrogen.pdf>. Acesso em: 12 de outubro 2021.

OYAMA, S. T.; HACARLIOGLU, P.; GU, Y.; LEE, D. Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 37, n. 13, p. 10444-10450, 2012.

PEÑA, M. A.; GÓMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Applied Catalysis A: General, Amsterdam**, v. 144, n. 1-2, p. 7-57, 1996.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. Manual de Engenharia Química - 5a Edição, Guanabara Dois, 1986.

ROH, H.-S.; EUM, I.-H.; JEONG, D.-W. Low temperature steam reforming of methane over Ni-Ce(1-x)Zr(x)O₂ catalysts under severe conditions. **Renewable Energy**, Oxford, v. 42, p. 212-216, 2012.

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

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

SHU, J. et al. **Canadian Journal Chemical Engineering**, v. 69, p. 1036, 1991.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M., **Introdução à termodinâmica da engenharia química**, 5a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, RJ, 2007.

SOUZA, A. T., CARDOZO-FILHO, L., WOLFF, F., GUIRARDELLO, R. Application of interval analysis for Gibbs and Helmholtz free energy global minimization in phase stability analysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 23 (2006) 117-124

VASANT R.CHOUDHARY; KARTICK C.MONDAL. CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite- type mixed metal-oxide catalyst. **Applied Energy**, 83, 1024-1032, 2006.

WANG F, SHUAI Y, WANG Z, LENG Y, TAN H. Thermal and chemical reactionperformance analyses of steam methane reforming in porous media solarthermochemical reactor. **Int Journal Hydrogen Energy** 2014;39:718–30.

WENDT, H., GOTZ, M., LINARDI, M. **Tecnologia de células a combustível**. Química Nova, 23 (4) (2000) 538-546.

ZHAI, X.; DING, S.; LIU, Z.; JIN, Y.; CHENG, Y. Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 36, n. 1, p. 482-489, 2011.

ZHU, Q.; ZHAO, X.; DENG, Y. Advances in the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Journal of Natural Gas Chemistry**, Dalian, v. 13, n. 4, p. 191-203, 2004.

ANEXOS

ANEXO 1. DADOS TERMODINÂMICOS DOS COMPOSTOS

Tabela A.1. Dados de C_p , energia de Gibbs de formação e entalpia de formação (J/mol) utilizados para as reações de reforma.

Composto	C_{pa}	C_{pb}	C_{pc}	C_{pd}	ΔH°_{f298}	ΔG°_{f298}
CH ₄	1,42E+01	7,55E-02	-1,80E-05	0,00E+00	-7,45E+04	-5,05E+04
H ₂ O	2,88E+01	1,21E-02	0,00E+00	1,01E+05	-2,42E+05	-2,29E+05
CO	2,81E+01	4,63E-03	0,00E+00	-2,58E+04	-1,11E+05	-1,37E+05
CO ₂	4,54E+01	8,69E-03	0,00E+00	-9,62E+05	-3,94E+05	-3,94E+05
H ₂	2,70E+01	3,51E-03	0,00E+00	6,90E+04	0,00E+00	0,00E+00
C ₃ H ₈ O ₃	7,00E+01	3,67E-01	0,00E+00	-7,80E+04	-5,85E+05	-4,24E+05
CH ₃ OH	3,26E+02	7,31E+02	1,59E+01	4,46E+02	-2,01E+05	-1,62E+05
HCOOCH ₃	3,34E+02	1,14E+03	1,05E+01	5,82E+02	-4,33E+05	-3,75E+05
CH ₃ OCH ₃	4,28E+02	1,20E+03	1,33E+01	6,44E+02	-2,35E+05	-1,68E+05
HCHO	2,77E+02	4,12E+02	1,55E+01	2,33E+02	-1,09E+05	-1,03E+05
HCOOH	2,81E+02	6,31E+02	9,91E+00	2,64E+02	-3,79E+05	-3,51E+05

$C_p = C_{pa} + C_{pb} \cdot T + C_{pc} \cdot T^2 + C_{pd} \cdot T^3$. Os dados já estão multiplicados pela Constante Universal dos gases $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$. (SMITH et al., 2007; PERRY e CHILTON, 1986).

APÊNDICES

APÊNDICE 1. DADOS OBTIDOS NAS SIMULAÇÕES PARA A REFORMA OXIDATIVA DO METANO

Tabela A.1.1. Resultados obtidos para o número de mols de H₂ produzidos pelo processo de reforma oxidativa do metano.

Temperatura (K)	Razão Molar	
	0,5	1
600	0,0834	0,7770
800	0,7560	0,8585
1000	1,7660	1,5598
1200	2,4076	3,2112
1400	2,0005	2,5901
1600	2,0001	2,4333

Tabela A.1.2. Resultados obtidos para o número de mols de CO produzidos pelo processo de reforma oxidativa do metano.

Temperatura (K)	Razão Molar	
	0,5	1
600	0,0022	0,0129
800	0,2377	0,0991
1000	0,7981	0,7569
1200	0,9901	0,8975
1400	1,3902	0,9999
1600	1,0240	1,4001

APÊNDICE 2. DADOS OBTIDOS NAS SIMULAÇÕES PARA A REFORMA A VAPOR DO METANOL

Tabela A.2.1. Resultados obtidos para a conversão de metanol no processo de reforma a vapor do metanol.

Temperatura (K)	Razão Molar			
	0	0,5	1,0	1,5
350	0,7890	0,7773	0,8920	0,9112
400	0,8660	0,8154	0,8995	0,9585
450	0,9230	0,8369	0,9462	0,9931
500	0,9881	0,9440	0,9754	0,9946
550	1,0003	0,9840	0,9844	0,9980
600	1,0003	1,0010	1,0001	1,0021

APÊNDICE 3. DADOS OBTIDOS NAS SIMULAÇÕES PARA A REFORMA A VAPOR DO GLICEROL.

Tabela A.3.1. Resultados obtidos para número de mols de H₂ produzidos pelo processo de reforma a vapor do glicerol.

Temperatura (K)	Razão Molar	
	3:1	6:1
800	0,8981	1,8711
850	3,7763	3,5121
900	4,4875	5,3677
950	5,3147	6,6644
1000	7,0012	7,6133

APÊNDICE 4. DADOS OBTIDOS NAS SIMULAÇÕES PARA A REFORMA A VAPOR DO METANO.

Tabela A.4.1. Resultados obtidos para número de mols de H₂ produzidos pelo processo de reforma a vapor do metano.

Temperatura (K)	Razão Molar		
	1:0,5	1:1	1:1,5
600	0,3771	0,5622	0,5255
700	0,5383	0,8728	1,1086
800	0,7112	1,1569	1,7017
900	0,9999	1,9999	3,0188
1000	1,2499	2,4989	3,1702
1100	1,4292	3,1249	3,0699