



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química

Julles Mitoura dos Santos Junior

**ABORDAGEM TERMODINÂMICA DA DECOMPOSIÇÃO
TÉRMICA DO METANO PARA A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

Campinas
2022

Julles Mitoura dos Santos Junior

**ABORDAGEM TERMODINÂMICA DA DECOMPOSIÇÃO
TÉRMICA DO METANO PARA A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Reginaldo Guirardello

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO JULLES MITOURA DOS SANTOS JUNIOR, E ORIENTADA PELO PROFESSOR DR. REGINALDO GUIRARDELLO.

Campinas
2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Santos Junior, Jules Mitoura dos, 1996-
Sa59a Abordagem termodinâmica da decomposição térmica do metano para a produção de hidrogênio / Jules Mitoura dos Santos Junior. – Campinas, SP :[s.n.], 2022.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Metano. 2. Craqueamento. 3. Hidrogênio. 4. Entropia. 5. Energia livre de Gibbs. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Thermodynamic approach of the thermal decomposition of methane for hydrogen production

Palavras-chave em inglês:

Methane

Cracking

Hydrogen

Entropy

Gibbs free energy

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Luís Fernando Mercier Franco

Roberto Carlos Pontes Bittencourt

Data de defesa: 04-02-2022

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-0891-996>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1719915038191232>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por **JULLES MITOURA DOS SANTOS JUNIOR** e aprovada em 04 de fevereiro de 2022 pela Comissão Examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello - Presidente e Orientador

FEQ / UNICAMP

Videoconferência

Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco

FEQ/ UNICAMP

Videoconferência

Dr. Roberto Carlos Pontes Bittencourt

Petrobras – CENPES

Videoconferência

A ATA da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA / Sistema de Fluxo de Dissertação / Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico este texto a minha mãezinha, quem me acompanha e guia meus passos desde o primeiro dia.

Dedico ao meu avô João, que fez de mim o seu maior fã.

Dedico a minha avó Graça, quem sempre me incentivou a ser melhor e me fez entender que a humildade é a maior virtude do homem.

Dedico a minha Maria, minha namorada, com quem quero compartilhar todos os momentos da vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao meu bom Deus, pelo simples e pelo complexo, por todos os detalhes da vida, pelo dom da vida e por ter me iluminado nessa jornada.

Ao meu querido avô que se foi, mas deixou o melhor da vida para todos nós. Agradeço por ter sido o melhor homem que conheci na vida, por ter me acolhido quando mais precisei. Mais que filho, virei fã.

Aos meus queridos pais, exemplos de garra e honestidade.

A minha família por ser meu porto seguro, meu aconchego.

Aos meus irmãos, os mais certos nas horas incertas.

A minha vó Maria por ter me incentivado a estudar desde pequeno. Por todo incentivo e amor.

A minha tia Silvana que me recebeu como seu filho e todos os dias da minha vida se fez presente.

Aos meus professores Reginaldo Guirardello e Antônio Carlos Daltro de Freitas por todo suporte ao longo dessa jornada.

A minha Maria, por ser a pessoa mais próxima mesmo que longe. Por me proporcionar os melhores sentimentos. Por ser a pessoa com quem posso contar todos os dias. Por ser a pessoa que quero para todos os dias.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico – CNPQ, através do financiamento de bolsa de número de processo 130572/2020-9. Pelo suporte financeiro, agradeço ao CNPQ por ter tornado possível o desenvolvimento deste projeto.

“O sentido da vida, é o que você quiser que ele seja. Nós somos o universo contemplado a si mesmo. ”

Stephen Hawking

RESUMO

Cerca de 49 % do hidrogênio produzido em escala industrial é obtido do processo de reforma a vapor do metano, este apresenta bons índices de formação de hidrogênio, no entanto, necessita de uma quantidade considerável de água e gera gases poluentes em índices elevados. De forma contrária a este processo, a rota de craqueamento térmico do metano forma somente hidrogênio e carbono sólido ao longo do processo. O hidrogênio gerado apresenta alto grau de pureza e o carbono sólido pode ser comercializado para outros fins industriais. Este trabalho busca caracterizar termodinamicamente a reação de craqueamento térmico do metano, simular o processo apresentando uma possível conformação operacional e realizar um estudo da viabilidade econômica deste processo com base nas variáveis relevantes para esta discussão. São utilizadas metodologias baseadas na minimização da energia de Gibbs e maximização da entropia, simulando condições operacionais de reatores isotérmicos e adiabáticos, respectivamente. Os problemas de equilíbrio químico e de fases combinados foram resolvidos no *software* GAMS 23.9.5, com auxílio do *solver* CONOPT3. Visando ótimos índices de formação de hidrogênio, o processo deve operar a altas pressões e baixas temperaturas, como é esperado devido a estequiometria da reação e a endotermicidade da mesma. Quando operando em reatores adiabáticos, acréscimos de hidrogênio na alimentação junto ao metano tendem a maximizar a decomposição do metano, reduzindo o efeito endotérmico do processo. Para quando condicionado a um reator adiabático, fixando a razão CH_4/H_2 em 1:10 na alimentação do processo a 1600 K, variando a pressão do sistema de 50 para 1 bar, a conversão de metano varia de 0 a 94,62 %, indicando assim a possibilidade de promover a reação por efeito de despressurização, esta podendo ser promovida por uma válvula isentrópica. Para o estudo completo da planta e análise econômica, foi utilizado o *software* Aspen Plus 8.8. Tendo em vista a alta demanda térmica do processo, foi necessário o uso de temperaturas inferiores às verificadas utilizando as metodologias termodinâmicas. Operando a 1300 K com um reciclo do metano não reagido, foram obtidos índices de conversão de metano próximos a 61 %, resultado que concorda com literaturas anteriores. Com o objetivo de otimizar o processo e torna-lo mais viável possível, este deve processar gás natural e todos os produtos de carbono devem ser comercializados. O processo simulado apresentou custo total de U\$ 5.617.818 com *payback* previsto para 2 anos.

Palavras-chave: craqueamento do metano, hidrogênio, minimização da energia de Gibbs, maximização da entropia, AspenPlus.

ABSTRACT

About 49% of the hydrogen produced on an industrial scale is obtained from the steam reforming process of methane, this presents good rates of hydrogen formation, however, it needs a considerable amount of water and generates pollutant gases at high rates. In contrast to this process, the methane thermal cracking route forms only hydrogen and solid carbon throughout the process. The hydrogen generated has a degree of purity and solid carbon can be sold for other industrial purposes. This work seeks to thermodynamically characterize the thermal cracking reaction of methane, to simulate the process presenting a possible operational conformation, in addition to superficially discussing the economic feasibility of this process and the relevant variables for this discussion. Methods based on Gibbs energy minimization and entropy maximization are used, simulating operational conditions of isothermal and adiabatic reactors, respectively. The combined chemical and phase equilibrium problems were solved in the *software* GAMS 23.9.5, with the help of the CONOPT3 solver. Aiming at optimal rates of hydrogen formation, the process must operate at high pressures and low temperatures, as expected due to the reaction's stoichiometry and its endothermicity. When operating in adiabatic reactors, additions of hydrogen in the feed together with methane tend to maximize methane decomposition, reducing the endothermic effect of the process. For when conditioned to an adiabatic reactor, setting the CH_4/H_2 ratio at 1:10 in the process feed at 1600 K, varying the system pressure from 50 to 1 bar, the methane conversion varies from 0 to 94.62%, thus indicating the possibility of promoting the reaction by the depressurization effect, which can be promoted by an isentropic valve. To simulate the process, the *software* Aspen Plus 8.8 was used. In view of the high thermal demand of the process, it was necessary to use temperatures lower than those verified using thermodynamic methodologies. Operating at 1300 K with a recycle of unreacted methane, methane conversion rates close to 61% were obtained, a result that agrees with previous literature. In order to optimize the process and make it as viable as possible, it must process natural gas and all carbon products must be marketed. The simulated process had a total cost of US\$ 5.617.818 with payback expected for 2 years.

Keywords: methane cracking, hydrogen, Gibbs energy minimization, entropy maximization, AspenPlus.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2. 1: MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL.	27
FIGURA 2. 2: MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL.....	27
FIGURA 2. 3: DISTRIBUIÇÃO MUNDIAL DE RESERVAS DE PETRÓLEO PROVADAS EM 2019. 28	
FIGURA 2. 4: DISTRIBUIÇÃO MUNDIAL DE RESERVAS DE GÁS NATURAL PROVADAS EM 2020.	29
FIGURA 2. 5: PERFIL MUNDIAL DE EMISSÃO DE CO ₂	29
FIGURA 2. 6: POSSÍVEIS ROTAS DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO E USOS DESTES.	31
FIGURA 2. 7: PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR DISTINTAS FONTES.	31
FIGURA 2. 8: CONVERSÃO DE METANO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA A PRESSÃO AMBIENTE.	36
FIGURA 2. 9: COMPORTAMENTO CATALÍTICO DE CATALISADORES BASEADOS EM NÍQUEL, FERRO E CARBONO SÓLIDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	37
FIGURA 2. 10: CONFORMAÇÃO OPERACIONAL DE UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO UTILIZANDO CATALISADOR BASEADO EM CARBONO PARA O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO.....	38
FIGURA 2. 11: PERFIL DAS COMPOSIÇÕES DOS COMPONENTES AO LONGO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO OPERANDO A 1 BAR EM UM REATOR ISOTÉRMICO (A: GÁS NATURAL; B: METANO PURO).....	39
FIGURA 2. 12: CUSTO DE PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO PARA AS ROTAS DE GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO, REFORMA A VAPOR DO METANO, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA, ELETRÓLISE DA ÁGUA E CRAQUEAMENTO DO METANO.....	41
FIGURA 2. 13: DENSIDADES ENERGÉTICAS DO HIDROGÊNIO E GASOLINA.....	43
FIGURA 2. 14: USO DE HIDROGÊNIO POR SETORES.	44
FIGURA 2. 1: MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL.	27
FIGURA 2. 2: MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL.....	27
FIGURA 2. 3: DISTRIBUIÇÃO MUNDIAL DE RESERVAS DE PETRÓLEO PROVADAS EM 2019. 28	
FIGURA 2. 4: DISTRIBUIÇÃO MUNDIAL DE RESERVAS DE GÁS NATURAL PROVADAS EM 2020.	29
FIGURA 2. 5: PERFIL MUNDIAL DE EMISSÃO DE CO ₂	29
FIGURA 2. 6: POSSÍVEIS ROTAS DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO E USOS DESTES.	31
FIGURA 2. 7: PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR DISTINTAS FONTES.	31
FIGURA 2. 8: CONVERSÃO DE METANO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA A PRESSÃO AMBIENTE.	36
FIGURA 2. 9: COMPORTAMENTO CATALÍTICO DE CATALISADORES BASEADOS EM NÍQUEL, FERRO E CARBONO SÓLIDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	37
FIGURA 2. 10: CONFORMAÇÃO OPERACIONAL DE UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO UTILIZANDO CATALISADOR BASEADO EM CARBONO PARA O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO.....	38
FIGURA 2. 11: PERFIL DAS COMPOSIÇÕES DOS COMPONENTES AO LONGO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO OPERANDO A 1 BAR EM UM REATOR ISOTÉRMICO (A: GÁS NATURAL; B: METANO PURO).....	39
FIGURA 2. 12: CUSTO DE PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO PARA AS ROTAS DE GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO, REFORMA A VAPOR DO METANO, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA, ELETRÓLISE DA ÁGUA E CRAQUEAMENTO DO METANO.....	41
FIGURA 2. 13: DENSIDADES ENERGÉTICAS DO HIDROGÊNIO E GASOLINA.....	43
FIGURA 2. 14: USO DE HIDROGÊNIO POR SETORES.	44

FIGURA 3. 1: EXISTÊNCIA DE MÍNIMOS E MÁXIMOS DE UMA FUNÇÃO.....	50
FIGURA 3. 2: COMPORTAMENTO DE UMA FUNÇÃO EM UM SISTEMA DE UMA DIMENSÃO (A: FUNÇÃO CONVEXA; B: FUNÇÃO CÔNCAVA).....	50
FIGURA 3. 3: COMPORTAMENTO DE UMA FUNÇÃO EM UM SISTEMA DE BIDIMENSIONAL (A: FUNÇÃO CONVEXA; B: FUNÇÃO CÔNCAVA).....	51
FIGURA 4. 1: ETAPAS DE CÁLCULO DO MODELO DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS.	60
FIGURA 4. 2: ETAPAS DE CÁLCULO DO MODELO DE MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA.....	70
FIGURA 5. 1: CAPACIDADES CALORÍFICAS DOS COMPONENTES CONSIDERADOS DURANTE AS SIMULAÇÕES CALCULADOS UTILIZANDO A EQUAÇÃO E PARÂMETROS REPORTADOS POR SMITH ET AL. (2001) COMPRADAS A DADOS REPORTADOS POR CHASE (1998).	76
FIGURA 5. 2: COMPARATIVO DOS DADOS SIMULADOS PARA A CONVERSÃO DE METANO COM DADOS EXPERIMENTAIS REPORTADOS POR (●) RAKASS ET AL. (2006) E (○) SCHADEL ET AL. (2009).....	79
FIGURA 5. 3: COMPARATIVO DOS DADOS SIMULADOS PARA A CONVERSÃO DE METANO COM DADOS SIMULADOS REPORTADOS POR (○) ÁVILA ET AL. (2009).....	80
FIGURA 5. 4: COMPOSIÇÕES DE EQUILÍBRIO AO LONGO DAS REAÇÕES DE REFORMA A VAPOR DO METANO.	81
FIGURA 5. 5: EFEITOS DA PRESSÃO E DA RAZÃO H_2O/CH_4 SOBRE A FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO (A) E CARBONO SÓLIDO (B) AO LONGO DAS REAÇÕES DE REFORMA A VAPOR DO METANO A 1073 K.	82
FIGURA 5. 6: EFEITO DA FORMAÇÃO DE COQUE SOB A FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA A COMPOSIÇÃO COMPOSTA POR 1 MOL DE CH_4 COM 1 MOL DE H_2O A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	83
FIGURA 5. 7: CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO METANO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO E COMPOSIÇÃO FIXANDO A TEMPERATURA EM 1600 K (A) E VERIFICANDO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO E TEMPERATURA FIXANDO A ALIMENTAÇÃO EM 2 MOLS DE ÁGUA E 1 MOL DE METANO (B).	84
FIGURA 5. 8: EFEITO DA FORMAÇÃO DE COQUE SOB A TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA CONSIDERANDO A ALIMENTAÇÃO IGUAL A 1 MOL DE CH_4 COM 0.5 MOLS DE H_2O A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	85
FIGURA 5. 9: COMPORTAMENTO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO A 1 ATME RAZÃO DE O_2/CH_4 IGUAL A 0.5/1.	89
FIGURA 5. 10: COMPORTAMENTO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO A 1 ATM E RAZÃO DE Ar/CH_4 IGUAL A 0.5/1.	90
FIGURA 5. 11: EFEITO DA PRESSÃO SOBRE A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO COM ALIMENTAÇÃO FIXADA NA RAZÃO DE O_2/CH_4 IGUAL A 0.5/1.	91
FIGURA 5. 12: FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E CARBONO SÓLIDO EM FUNÇÃO DA RAZÃO O_2/CH_4 PARA A TEMPERATURA FIXADA EM 1600 K A 1 ATM.	93
FIGURA 5. 13: COMPARATIVO ENTRE RESULTADOS SIMULADOS DA RAZÃO MOLAR H_2/CO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA COM RESULTADOS REPORTADOS POR ÖZDEMİR ET AL. (2010) FIXANDO A RAZÃO MOLAR O_2/CH_4 IGUAL A 1/2 CONDICIONADO O SISTEMA A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	94

FIGURA 5. 14: COMPORTAMENTO TÉRMICO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA UTILIZANDO O ₂ (O ₂ /CH ₄ = 1/1) PURO E AR ATMOSFÉRICO (Ar/CH ₄ = 1/1) A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	97
FIGURA 5. 15: COMPORTAMENTO TÉRMICO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO EM FUNÇÃO DA RAZÃO O ₂ /CH ₄ PARA TEMPERATURA FIXADA EM 1600 K A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	97
FIGURA 5. 16: FRAÇÕES MOLARES DE HIDROGÊNIO NA FASE GASOSA NA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO OBTIDAS PELA METODOLOGIA DE MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA DE GIBBS EM COMPARAÇÃO COM OS DADOS SIMULADOS DE ABÁNADES ET AL. (2016).	100
FIGURA 5. 17: CONVERSÃO DE HIDROGÊNIO E METANO NA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO OBTIDAS PELA METODOLOGIA DE MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA DE GIBBS EM COMPARAÇÃO COM OS DADOS SIMULADOS POR POIRIER ET AL. (1997).	101
FIGURA 5. 18: COMPARATIVO ENTRE DADOS DE EQUILÍBRIO OBTIDOS UTILIZANDO A EQUAÇÃO DO VIRIAL PARA O CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE E CONSIDERANDO A FASE GASOSA COMO IDEAL EM COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS REPORTADOS POR ABÁNADES ET AL. (2016).	102
FIGURA 5. 19: COMPORTAMENTO DO DESVIO MÉDIO PARCIAL ENTRE DADOS PREDITOS CONSIDERANDO A FASE GASOSA COMO IDEAL E NÃO IDEAL EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DO SISTEMA.	104
FIGURA 5. 20: COMPONENTES FORMADOS AO LONGO DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO DO METANO A 1 BAR PARA 1 MOL DE METANO NA ALIMENTAÇÃO.	104
FIGURA 5. 21: FRAÇÃO MOLAR DE HIDROGÊNIO EM FASE GASOSA AO LONGO DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO DO METANO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA CONDIÇÕES DISTINTAS DE PRESSÃO E ALIMENTAÇÃO DE METANO IGUAL A 1 MOL.	105
FIGURA 5. 22: COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO COM A PRESSÃO FIXANDO A ALIMENTAÇÃO EM 1 MOL DE METANO.	107
FIGURA 5. 23: COMPORTAMENTO TÉRMICO DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA INICIAL DO SISTEMA COM 1 MOL DE METANO NA ALIMENTAÇÃO.	108
FIGURA 5. 24: COMPARATIVO ENTRE OS PROCESSOS DE REFORMA VAPOR DO METANO, OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO E CRAQUEAMENTO DO METANO COM RESPEITO AOS PRINCIPAIS PRODUTOS FORMADOS AO LONGO DOS RESPECTIVOS PROCESSOS (A: FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO; B: FORMAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO; C: FORMAÇÃO DE CARBONO SÓLIDO).	111
FIGURA 6. 1: FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO AO LONGO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO CONDICIONADO A REATORES ISOTÉRMICO E ADIABÁTICOS CONSIDERANDO 1 MOL DE METANO NA ALIMENTAÇÃO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA..	116
FIGURA 6. 2: REATOR ADIABÁTICO DE CRAQUEAMENTO COM INSERÇÃO DE HIDROGÊNIO NA ALIMENTAÇÃO.	117
FIGURA 6. 3: CONVERSÃO DE METANO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA INICIAL E DA INSERÇÃO DE HIDROGÊNIO COM 1 MOL DE METANO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	118
FIGURA 6. 4: TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA INICIAL E DA INSERÇÃO DE HIDROGÊNIO COM 1 MOL DE METANO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	119
FIGURA 6. 5: EFEITOS COMBINADOS DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO COM A ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO NA ALIMENTAÇÃO SOBRE A CONVERSÃO DE METANO AO LONGO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO CONDICIONADO A UM REATOR	

ADIABÁTICO PARA TEMPERATURAS INICIAIS FIXADAS (A: 1000 K; B: 1200 K; C: 1500 K; D: 1600 K; E: 1700 K; F: 1900 K).	120
FIGURA 6. 6: SISTEMA DE AQUECIMENTO SEGUIDO DE DESPRESSURIZAÇÃO DA CORRENTE DE METANO SOMADA A HIDROGÊNIO.	123
FIGURA 6. 7: POSSÍVEL CONFIRMAÇÃO PARA O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO JUNTO DE RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS E SIMULAÇÕES UTILIZANDO A METODOLOGIA DE MAXIMIZAÇÃO DE ENTROPIA.	125
FIGURA 7. 1: CONVERSÃO DE METANO NA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO CALCULADOS PELA METODOLOGIA DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA E PELO SOFTWARE ASPENPLUS V10 A PRESSÃO ATMOSFÉRICA COM 1 MOL DE METANO NA ALIMENTAÇÃO.	129
FIGURA 7. 2: TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO CALCULADA PELA METODOLOGIA DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA E PELO SOFTWARE ASPENPLUS V10 A PRESSÃO ATMOSFÉRICA COM 1 MOL DE METANO NA ALIMENTAÇÃO.	130
FIGURA 7. 3: EFEITO DA ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO SOBRE A CONVERSÃO DE METANO AO LONGO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO EM UM REATOR DE GIBBS ADIABÁTICO COM 1 MOL DE METANO FIXADO NA ALIMENTAÇÃO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	131
FIGURA 7. 4: EFEITO DA ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO SOBRE A TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO AO LONGO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO EM UM REATOR DE GIBBS ADIABÁTICO COM 1 MOL DE METANO FIXADO NA ALIMENTAÇÃO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	132
FIGURA 7. 5: POTENCIAL CONFORMAÇÃO OPERACIONAL PARA O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO.....	133
FIGURA 7. 6: CONFORMAÇÃO INICIAL PARA O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO.	134
FIGURA 7. 7: EFEITO DA ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO NA ALIMENTAÇÃO DO SISTEMA SOBRE A CONVERSÃO DE METANO E DA TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA REACIONAL.	134
FIGURA 7. 8: CONFORMAÇÃO OPERACIONAL PARA O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO COM RECICLO DO METANO NÃO REAGIDO.	135
FIGURA 7. 9: EFEITO DA ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO NA ALIMENTAÇÃO E DA TEMPERATURA DO SISTEMA REACIONAL SOBRE A CONVERSÃO DE METANO E DA TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO (A: 1500 K; B: 1400 K; C: 1300 K; D: 1200 K).	137
FIGURA 8. 1: CONFORMAÇÃO OPERACIONAL PARA O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO COM REGENERAÇÃO DO METANO NÃO REAGIDO AO LONGO DO PROCESSO.....	140
FIGURA 8. 2: RESULTADO ANUAL PARA O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO CONSIDERANDO DISTINTAS POSSIBILIDADES DE PROJETO.	143
FIGURA 10. 1: WORLD ENERGY MATRIX WITH DATA FROM IEA, WORLD ENERGY OUTLOOK 2020.....	152
FIGURA 10. 2: CO ₂ EMISSIONS IN MILLION TONNES BASED ON DATA REPORTED BY BP, 2020.	152
FIGURA 10. 3: PROVED NATURAL GAS RESERVES IN THOUSAND MILLION BARRELS BASED ON DATA REPORTED BY BP, 2020.	153
FIGURA 10. 4: HYDROGEN PRODUCTION PROCESS BY METHANE CRACKING.....	154

FIGURA 10. 5: CONVERSION OF METHANE AND FORMATION OF HYDROGEN IN THE EQUILIBRIUM CONDITION AS A FUNCTION OF 1 ATM TEMPERATURE WITH 100 MOLES OF METHANE IN THE FEED.....	160
FIGURA 10. 6: MOLAR FRACTION OF HYDROGEN AS A FUNCTION OF TEMPERATURE FOR FIXED PRESSURES WITH 1 MOL OF METHANE IN THE FEED.....	161
FIGURA 10. 7: EFFECT OF HYDROGEN (A) AND NITROGEN (B) ADDITION ON THE METHANE CRACKING PROCESS AT 1 ATM.	162
FIGURA 10. 8: COMBINED EFFECTS OF NITROGEN ADDITION TO THE FEED WITH PRESSURE ON PROCESS BEHAVIOR.....	162
FIGURA 10. 9: THERMAL BEHAVIOR OF THE METHANE CRACKING PROCESS AS A FUNCTION OF INITIAL TEMPERATURE AND PRESSURE.	163
FIGURA 10. 10: EFFECT OF THE ADDITION OF HYDROGEN (A) AND NITROGEN (B) ON THE THERMAL BEHAVIOR OF THE METHANE CRACKING PROCESS AT 1 ATM.....	164
FIGURA 10. 11: EFFECT OF HYDROGEN ADDITION ON THE METHANE CRACKING PROCESS AT 1 ATM.	165
FIGURA 10. 12: COMBINED EFFECTS OF HYDROGEN ADDITION, TEMPERATURE AND PRESSURE ON METHANE CONVERSION THROUGHOUT THE PROCESS (A: 1200 K, B: 1400 K, C: 1600 K, D: 1800 K).	166
FIGURA 10. 13: THEORETICAL OPERATIONAL CONFORMATION WITH OPTIMAL ENTROPY MAXIMIZATION RESULTS.	167
FIGURA 10. 14: RATES OF HYDROGEN FORMATION AND CONSUMPTION FOR ENERGY GENERATION THROUGH HYDROGEN COMBUSTION (A) AND NET HYDROGEN (B).	168

LISTA DE TABELAS

TABELA 2. 1: PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR DISTINTAS FONTES.	32
TABELA 2. 2: VIAS DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO COM USO DE GÁS NATURAL.....	33
TABELA 2. 3: MERCADO GLOBAL E PREÇOS ESTIMADOS PARA OS PRODUTOS DE CARBONO SÓLIDO.	45
TABELA 5. 1: CARACTERÍSTICAS DAS ROTAS DE CONVERSÃO DO METANO EM HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE (SYNGAS).....	73
TABELA 5. 2: RESULTADOS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS VERIFICADAS DOS PROCESSOS DE CONVERSÃO DO METANO EM HIDROGÊNIO.....	76
TABELA 5. 3: COMPARATIVO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS UTILIZANDO A METODOLOGIA DE MAXIMIZAÇÃO ENTROPIA.	95
TABELA 5. 4: COMPARATIVO ENTRE DADOS DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO DO METANO CONSIDERANDO A FASE GASOSA COMO IDEAL E UTILIZANDO A EQUAÇÃO VIRIAL PARA O CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE (A: 1 BAR; B: 10 BAR; C: 20 BAR; D: 50 BAR).....	103
TABELA 5. 5: CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DAS ROTAS DE CONVERSÃO DO METANO.	110
TABELA 8. 1: POSSÍVEIS PROJETOS COM DESCRIÇÕES QUANTO A FONTE MATERIAL E AOS PRODUTOS COMERCIALIZADOS.	141
TABELA 8. 2: CUSTO MATERIAL PARA AS AVALIAÇÕES ECONÔMICAS DOS PROJETOS.....	142
TABELA 8. 3: AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO CARACTERIZADO PARA O PROCESSAMENTO DE 1 TON/HR DE GÁS NATURAL COM ADIÇÃO DE 10 TON/HR DE HIDROGÊNIO NA ALIMENTAÇÃO CONSIDERANDO A VENDA DE HIDROGÊNIO E CARBONO SÓLIDO.....	145
TABELA 10. 1: COST OF HYDROGEN PRODUCTION TECHNOLOGIES USING NATURAL GAS.	155
TABELA A 1: DADOS EXPERIMENTAIS REPORTADOS POR RAKASS ET AL. (2006) PARA O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO METANO COM USO DE CATALISADOR DE NÍQUEL.	186
TABELA A 2: DADOS EXPERIMENTAIS REPORTADOS POR SCHADEL ET AL. (2009) PARA O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO METANO COM USO DE CATALISADOR DE NÍQUEL.	186
TABELA A 3: DADOS SIMULADOS REPORTADOS POR AVILA ET AL., (2009) COM DADOS SIMULADOS UTILIZANDO A METODOLOGIA DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS REPORTADA NESTE TRABALHO FIXANDO A ALIMENTAÇÃO EM 1 MOL DE CH_4 COM 0.5 MOLS DE H_2 A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	187
TABELA A 4: EFEITO DA RAZÃO CH_4/H_2O SOBRE A FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E CARBONO SÓLIDO AO LONGO DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO METANO FIXANDO A TEMPERATURA EM 1073 K COM ALIMENTAÇÃO SENDO COMPOSTA POR 1 MOL DE CH_4 COM 1 MOL DE H_2O A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	187

TABELA A 5: EFEITO DA FORMAÇÃO DE COQUE SOBRE A FORMAÇÃO DE PRODUTOS AO LONGO DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO METANO COM ALIMENTAÇÃO COMPOSTA POR 1 MOL DE CH_4 COM 1 MOL DE H_2O A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	187
TABELA A 6: DADOS SIMULADOS UTILIZANDO A METODOLOGIA DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA COM ALIMENTAÇÃO COMPOSTA POR 1 MOL DE CH_4 COM 1 MOL DE H_2O A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	188
TABELA A 7: DADOS SIMULADOS UTILIZANDO A METODOLOGIA DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA COM ALIMENTAÇÃO COMPOSTA POR 1 MOL DE CH_4 COM 1 MOL DE H_2O , TEMPERATURA FIXADA EM 1600 K E PRESSÕES VARIANDO DE 1 A 10 BAR.	188
TABELA A 8: EFEITOS COMBINADOS DA PRESSÃO E RAZÃO DE CH_4/H_2 NA ALIMENTAÇÃO SOBRE A TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA.	188
TABELA A 9: EFEITO DA FORMAÇÃO DE COQUE SOBRE A TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO FIXANDO A ALIMENTAÇÃO EM 1 MOL DE METANO COM 0.5 MOLS DE ÁGUA A 1 BAR.	189
TABELA AA 1: PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS COMPONENTES CONSIDERADOS PARA AS SIMULAÇÕES DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO DO METANO.	205
TABELA AA 2: ENERGIAS DE GIBBS E ENTALPIAS DE FORMAÇÃO A 298,15 K DAS ESPÉCIES.	205
TABELA AA 3: CAPACIDADE CALORÍFICA DE GASES.	206
TABELA AA 4: CAPACIDADES CALORÍFICAS DE SÓLIDOS.	206
TABELA B 1: DADOS SIMULADOS UTILIZANDO A METODOLOGIA DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS FIXANDO A ALIMENTAÇÃO EM 1 MOL DE METANO COM 0.5 MOLS DE OXIGÊNIO A 1 BAR.	190
TABELA B 2: EFEITO DA RAZÃO DE O_2/CH_4 COMBINADO COM O EFEITO DA FORMAÇÃO DE CARBONO SÓLIDO SOBRE A FORMAÇÃO DE PRODUTOS AO LONGO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO FIXANDO A TEMPERATURA DO SISTEMA EM 1600 K A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	191
TABELA B 3: EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A RAZÃO H_2/CO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA.	191
TABELA B 4: EFEITOS COMBINADOS DA RAZÃO O_2/CH_4 E DA FORMAÇÃO DE COQUE SOBRE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO A 1 BAR.	192
TABELA B 5: EFEITOS DO AGENTE OXIDANTE SOBRE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO FIXANDO A ALIMENTAÇÃO EM 1 MOL DE METANO COM 0.5 MOLS DE OXIGÊNIO A 1 BAR.	193

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xv
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA AO LONGO DO MESTRADO	22
1.INTRODUÇÃO.....	24
1.1. Objetivo geral	25
1.2. Objetivos específicos	25
2.PRODUÇÃO TERMOQUÍMICA DE HIDROGÊNIO BASEADA NA CONVERSÃO DE COMBUSTÍVEIS DE ORIGEM FÓSSIL	26
2.1. Panorama mundial de petróleo e gás natural	27
2.2. Rotas alternativas para geração de energia partindo de combustíveis fósseis	30
2.3. Gás natural e metano.....	32
2.3.1. Processos de reforma.....	34
2.3.2. Processo de pirólise.....	36
2.4. Perspectivas gerais dos processos tradicionais de obtenção de hidrogênio	40
2.5. Perspectivas gerais do mercado de hidrogênio	42
2.6. Perspectivas sobre o mercado de carbono sólido.....	44
3.MÉTODOS MATEMÁTICOS PARA OTIMIZAÇÃO.....	47
3.1. Fundamentos de otimização.....	47
3.2. Programação não-linear	48
3.3. GAMS	51
3.4. Algoritmo gradiente reduzido generalizado (<i>GRG</i>).....	52
4.MODELAGEM TERMODINÂMICA	54
4.1. Equilíbrio termodinâmico	54

4.2. O equilíbrio escrito na como um problema de minimização da energia de Gibbs	56
4.2.1. Equação virial.....	61
4.2.2. Formação de componentes em fase sólida	66
4.3. O equilíbrio escrito como um problema de maximização de entropia	67
4.4. Consideração do efeito de catalisadores	70
5.ABORDAGEM TERMODINÂMICA DAS ROTAS DE CONVERSÃO DO METANO EM HIDROGÊNIO	72
5.1. Reforma a vapor do metano	77
5.1.1. Validação da metodologia de minimização da energia de Gibbs com dados experimentais e simulados	79
5.1.2. Composições de equilíbrio do processo de reforma a vapor do metano condicionado a um reator isotérmico: equilíbrio resolvido na forma de um problema de minimização da energia de Gibbs.....	81
5.1.3. Caracterização térmica do processo de reforma a vapor do metano condicionada a um reator adiabático: equilíbrio resolvido na forma de um problema de maximização de entropia	84
5.1.4. Conclusões acerca do processo de reforma a vapor do metano	86
5.2. Oxidação parcial do metano.....	88
5.2.1. Composições de equilíbrio do processo de oxidação parcial do metano condicionado a um reator isotérmico: equilíbrio resolvido na forma de um problema de minimização da energia de Gibbs.....	89
5.2.2. Validação da metodologia de maximização da entropia com dados experimentais	95
5.2.3. Caracterização térmica do processo de oxidação parcial do metano condicionado a um reator adiabático: equilíbrio resolvido na forma de um problema de maximização da entropia.....	96
5.2.4. Conclusões acerca do processo de oxidação parcial do metano	98
5.3. Craqueamento do térmico do metano	99

5.3.1. Composições de equilíbrio do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a um reator isotérmico: equilíbrio resolvido na forma de um problema de minimização da energia de Gibbs.....	100
5.3.2. Caracterização térmica do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a um reator adiabático: equilíbrio resolvido na forma de um problema de maximização da entropia.....	106
5.3.3. Conclusões acerca do processo de craqueamento térmico do metano.....	109
5.4. Comparativo entre as rotas de conversão de metano em hidrogênio.....	110
6. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO.....	115
6.1. Efeito da adição de hidrogênio na corrente de alimentação sobre o desenvolvimento da reação de craqueamento térmico do metano em reatores adiabáticos.....	117
7. ASPECTOS GERAIS DE SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO.....	127
8. ANÁLISE ECONÔMICA DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO.....	139
9. CONCLUSÕES GERAIS.....	146
10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	149
11. THERMODYNAMIC APPROACH OF METHANE CRACKING PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CO₂-FREE HYDROGEN.....	151
10.1. Introduction.....	151
10.2. Methodology.....	155
10.2.1. Equilibrium written as a nonlinear Gibbs energy minimization problem simulating isothermal reactor.....	156
10.2.2. Equilibrium written as a nonlinear entropy maximization problem simulating adiabatic reactor.....	157
10.2.3. Mathematical method for solving models.....	158
10.3. Results and discussions.....	159
10.3.1. About the validation of methodology.....	159

10.3.2. Behavior of the methane cracking process in an isothermal reactor (<i>minG</i>)	159
10.3.3. Behavior of the methane cracking process in an adiabatic reactor (<i>maxS</i>)	163
10.3.4. Optimization of the methane cracking process in adiabatic reactor	165
10.4. Conclusions	169
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170
APÊNDICE A – DADOS APRESENTADOS AO LONGO DA DISCUSSÃO DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO METANO	186
Apêndice A1 – Validação da metodologia de minimização da energia de Gibbs com dados experimentais reportados por Rakass et al. (2006) e Schadel et al. (2009), além dados simulados apresentados por Avila et al., (2009)	186
Apêndice A2 – Dados simulados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs descrita neste trabalho.	187
Apêndice A3 – Dados simulados utilizando a metodologia de maximização da entropia descrita neste trabalho com alimentação composta por 1 mol de CH_4 com 1 mol de H_2O a pressão atmosférica.	188
APÊNDICE B – DADOS APRESENTADOS AO LONGO DA DISCUSSÃO DO PROCESSO OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO	190
Apêndice B1 – Dados simulados para o processo de oxidação parcial do metano utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs.	190
Apêndice B – Dados simulados para o processo de oxidação parcial do metano utilizando a metodologia de maximização da entropia.	192
APÊNDICE C – DADOS APRESENTADOS AO LONGO DA DISCUSSÃO DO PROCESSO CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO	194
Apêndice C1 – Comparativo dos dados simulados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs reportada neste trabalho com dados simulados apresentados por Abánades et al. (2016) e Poirier et al. (1997).	194
Apêndice C2 – Dados calculados para a reação de craqueamento térmico do metano utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs.	195

Apêndice C3 – Dados calculados para a reação de craqueamento térmico do metano utilizando a metodologia de maximização da entropia.....	199
ANEXO A – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS COMPONENTES PUROS	205
Anexo A1 - Propriedades críticas dos componentes considerados ao durante as simulações.....	205
Anexo A2 – Energia de Gibbs de formação e entalpia de formação componentes considerados ao durante as simulações.....	205
Anexo A3 - Capacidade calorífica dos componentes em fase gasosa considerados ao durante as simulações.	206
Anexo A4 - Capacidade calorífica dos componentes em fase sólida.	206

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA AO LONGO DO MESTRADO

Optimization of glycerol gasification process in supercritical water using thermodynamic approach*Chemical Engineering Transactions*, volume 86 de 2021

Julles Mitoura dos Santos Junior, Annamaria Dória Souza Vidotti, Antônio Carlos Daltro de Freitas, Reginaldo Guirardello

Abstract: Glycerol is a byproduct of biodiesel production. An alternative to use of this byproduct is the gasification with supercritical water (SCWG) for hydrogen generation. This work aims to analyze the conditions that enhance the formation of hydrogen using the response surface methodology in combination with optimization techniques. The results of the reaction in the equilibrium condition were obtained using Gibbs energy minimization method for isothermic systems and entropy maximization method for adiabatic systems. The proposed thermodynamic models were solved using GAMS 23.9.5 software in combination with CONOPT3 solver. As a result of the simulations, the final compositions of the gaseous phase and the thermal behavior for the operational conditions of the reaction are presented. The reaction was characterized by the formation of hydrogen, evaluating the temperature between 586.64 and 1259 K, pressures in the range of 216.36 to 283.64 bar and the glycerol / water molar ratio varying from 0.032 to 0.368 in the feeding according to the planning experimental. Higher hydrogen formation was observed for isothermic reaction conditions, indicating that glycerol SCWG was an endothermic reaction, this fact is justified by the results of adiabatic reactors. Hydrogen formation is mainly influenced by the effects of temperature and glycerol composition, reaching the maximum hydrogen formation (2.29 moles) operating in an isothermal manner for high temperatures (1123 K) and high glycerol/water ratios in the feed (0.368). For both results, the pressure pressure on the amount of internal hydrogen was not statistically significant at 95%.

Thermodynamic analysis of the *C. vulgares* microalgae gasification process using supercritical water*Chemical Engineering Transactions*, aceito em novembro de 2021

Julles Mitoura dos Santos Junior, Jan Galvão, Annamaria Dória Souza Vidotti, Antônio Carlos Daltro de Freitas, Reginaldo Guirardello

Abstract: The current global energy matrix is heavily dependent on fossil sources, which implies high levels of pollutant emissions, which justifies the search for and investments in alternative sources. In this context, the use of hydrogen for energy generation is of great interest due to its high energy density and low emission of pollutants caused by its use. The biomass gasification process with supercritical water (SCWG) has as its main advantage the formation of high levels of hydrogen throughout the process. This work presents the verification of the SCWG of the microalgae *C. vulgares* using thermodynamic models based on the minimization of the Gibbs energy ($minG$) and the maximization of the entropy ($maxS$) of the system. Results closer to the experimental data reported in literature were obtained using the Peng-Robinson cubic equation to calculate the fugacity coefficients ($MRE = 0.511$), expected result due to the high temperature and pressure conditions, region where the cubics have better performance, this result was expected. The results obtained from the simulations indicate that increases in temperature favor the formation of hydrogen and that in the supercritical region, pressure is a parameter of little relevance to the reactional behavior for the conditions verified in this work. For temperatures below 1300 K, SCWG presents greater hydrogen formation when conditioned to adiabatic reactors, this result is expected due to the exothermic behavior of the reaction up to 1300 K. After this temperature, the system starts to behave in an endothermic mode. The increase *microalgae/water* ratio in the system feed reduces the molar composition of hydrogen in the products, because despite a greater formation of hydrogen moles, the other gases also start to be formed in greater quantities. In short, the optimal operating point for *C. vulgares* SCWG from the serial industrial point of view at low *microalgae/water* ratios in feed (0.2 mol/mol), temperatures close to 1300 K, autothermal behavior region, thus generating high rates of hydrogen formation (0.35 mols) and low levels of carbon monoxide, carbon dioxide and methane. Based on our main results, microalgae SCWG is an interesting route to obtain hydrogen with a high degree of purity.

Analysis of hydrogen production from glycerol gasification using supercritical and subcritical water

Chemical Engineering Transactions, aceito em novembro de 2021

Jan Galvão, Julles Mitoura dos Santos Junior, Annamaria Dória Souza Vidotti, Antônio Carlos Daltro de Freitas, Reginaldo Guirardello

Abstract: With the increasing consumption of fossil fuels, two major problems have been worrying the world: energy security and pollution caused by non-renewable fuels. When considering alternative sources of renewable energy, the potential of several biomasses is verified, which has been used in the production of biofuels such as hydrogen (H_2). This work will present an analysis on the conversion of glycerol into H_2 with gasification in supercritical (SCWG) and subcritical (*SbCWG*) water using the Gibbs energy minimization (*MinG*) and entropy maximization (*MaxS*) methods. These methodologies will be implemented in the Gams software and solved using the CONOPT 4 solver. The cubic Peng Robinson (*PR*) equation of state was used to evaluate the non-idealities of the phases. The *SCWG* results showed the most suitable regions to operate in adiabatic (below 900 K) or isothermal (above 900 K) conditions according to the endothermic character of the system. The increase in temperature favors the production of hydrogen while the increase in the initial composition of biomass is unfavorable. Pressure has no major influence on the system. The *SbCWG* did not show significant production of H_2 . However, when secondary reactions are inhibited, we observed relevant productions of H_2 . This highlights the need to use specific catalysts to favor the hydrogen reaction. With this work, we seek to contribute to a better thermodynamic understanding of the relevant effects by reactional pathways of biomass decomposition and sustainable production of H_2 .

Thermodynamic approach of methane decarbonization process for the production of CO_2 -free hydrogen

International Journal of Energy, submetido em fevereiro de 2022

Julles Mitoura dos Santos Junior, Jan Galvão Gomes, Antônio Carlos Daltro de Freitas, Reginaldo Guirardello

Abstract: Contrary to the steam reforming process of methane, the cracking process does not present pollutant gas emissions, forming only hydrogen with a high degree of purity and solid carbon that can be commercialized for other industrial purposes. This work aims to thermodynamically characterize the thermal cracking process of methane. Chemical and phase equilibrium calculations were performed using the Gibbs global energy minimization and entropy maximization methodologies. The equilibrium problems were written in the form of nonlinear programming and optimized with the software GAMS. High temperatures, low pressures and additions of hydrogen with methane in the process feed are the most relevant factors for methane conversion. The combined effects of adding hydrogen to the feed combined with a system of extreme pressure variation present a possibility for the process to occur so that the formation of solid carbon is not so harmful to the occurrence of this process.

Thermodynamic analysis for hydrogen production from the reaction of subcritical and supercritical gasification of the *C. Vulgaris* microalgae

International Journal of Energy, submetido em fevereiro de 2022

Jan Galvão Gomes, Julles Mitoura dos Santos Junior, Reginaldo Guirardello

Abstract: New technologies are essential for the efficient generation of biofuels. Thus, this work focuses on evaluating the best thermodynamic conditions, gasification efficiencies, and inhibition effects for the conversion of *Chlorella Vulgaris* microalgae into hydrogen (H_2). The conversion reaction was conducted in subcritical and supercritical water and modeling was developed as optimization problems in GAMS *software*. Chemical and phase equilibrium calculations were performed using Gibbs global energy minimization and entropy maximization methodologies. For reactions, high temperatures, low microalgae composition with a high H/C ratio are the most relevant factors for conversion. The inhibition effect was positive, improving hydrogen production, being more relevant in the subcritical condition. Analyses made with the addition of H_2 to the feed required a decrease in the endothermic effect, which also contributed to an increase the H_2 production without higher energy expenditures.

CAPÍTULO**1****INTRODUÇÃO**

Este capítulo apresenta uma breve introdução com respeito aos objetivos deste trabalho. São apresentados o contexto e a importância da verificação do processo de craqueamento térmico do metano com respeito às demais rotas de conversão do metano com o objetivo de produzir hidrogênio.

Na década de 70 foi dado início a busca por fontes renováveis de energia, esta sendo fomentada por países desenvolvidos motivada pela possível escassez de combustíveis de origem fóssil. Com a descoberta de novas fontes de combustíveis fósseis, no final da década de 80, os incentivos financeiros e o interesse por fontes renováveis de energia foram minimizados (Chynoweth *et al.*, 2001).

Atualmente há um forte interesse por fontes renováveis de energia e por rotas de conversão mais eficientes com baixos índices de emissão de poluente. Esta é motivada pela forte dependência dos combustíveis de origem fóssil e aos elevados índices de emissão de poluentes causados pelo uso convencional destas.

O atual modelo socioeconômico mundial apresenta forte dependência das fontes de energia provenientes de combustíveis fósseis, tais como o petróleo, carvão natural e gás natural. O processo de queima destes para a obtenção de energia apresenta altos índices de emissão de gases poluentes na atmosfera que agravam o efeito estufa (CO_2 , N_2O , CH_4 , $CFCs$ e outros). O CO_2 é apontado como principal gás intensificador do efeito estufa, pois a capacidade de armazenamento de CO_2 pelas plantas e algas diminui à medida que essa temperatura aumenta, prejudicando os ecossistemas (Reis, 2013).

O uso de combustíveis fósseis continuará sendo indispensável para as próximas décadas devido à alta disponibilidade destes. Dessa forma, é necessário buscar formas de utilização mais eficiente dos combustíveis fósseis, reduzindo os impactos ambientais causados por estes (Rubbia, 2016).

O hidrogênio é um dos vetores de energia que ocupa papel de destaque devido a suas características de alta densidade energética e aos baixíssimos níveis de emissão de poluentes durante a combustão, além disso, as células de hidrogênio são sistemas altamente eficientes para a geração de energia e ecologicamente corretos (Alberton *et al.*, 2007). Nesse contexto, o processo de decomposição térmica do metano, principal constituinte do gás natural, apresenta-se como uma alternativa viável para a produção de hidrogênio livre de CO_2 (Abánades *et al.*, 2016).

1.1. Objetivo geral

O objetivo principal desse trabalho é caracterizar a reação de craqueamento do metano visando a formação de hidrogênio. Será realizada uma análise termodinâmica do processo através das rotinas de minimização da energia de Gibbs (*minG*) e maximização da entropia (*maxS*), para o completo entendimento do comportamento reacional e térmico dessa rota. Além disso, o processo será simulado em sua totalidade, utilizando o *software Aspen Plus v10*, buscando verificar a possibilidade de aplicação em escala industrial deste processo.

1.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar as condições termodinamicamente favoráveis para a produção de hidrogênio a partir da decomposição térmica do metano na ausência de catalisadores utilizando modelos de *minG* e *maxS* no *software GAMS*;
- ✓ Verificar a rota de craqueamento térmico do metano com respeito as rotas de reforma a vapor e oxidação parcial do metano de forma comparativa;
- ✓ Simular o processo de craqueamento térmico do metano no *software Aspen Plus v10*;
- ✓ Apresentar a análise econômica do processo de craqueamento térmico do metano utilizando o *Aspen Economic Evaluation*.

CAPÍTULO

2

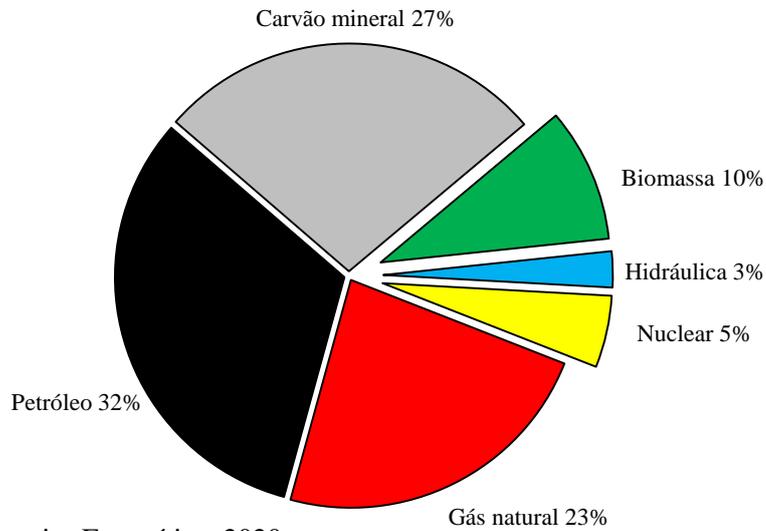
PRODUÇÃO TERMOQUÍMICA DE HIDROGÊNIO BASEADA NA CONVERSÃO DE COMBUSTÍVEIS DE ORIGEM FÓSSIL

Este capítulo apresenta um apanhado de informações acerca da produção e uso de hidrogênio obtido de processos de conversão de combustíveis fósseis. Serão apresentadas as principais rotas de conversão de fontes fósseis em hidrogênio utilizando o metano como substrato, componente majoritário do gás natural. Maior ênfase será dada ao processo de craqueamento térmico apresentando um comparativo entre estas metodologias com base em informações reportadas na literatura.

O relatório anual *World Energy Outlook*, da Agência Internacional de Energia, indica que a necessidade global de energia deve crescer mais de um terço até 2035. O aumento do consumo e da necessidade de energia implicam em aumento nos índices de emissão de gases do efeito estufa como CO_x , C_xH_y , NO_x , SO_x e outros (Olivier *et al.*, 2012), agravando mudanças climáticas e demais problemas que trariam consequências graves para os ecossistemas e para a vida humana de forma geral (Change, 2007; Ashik *et al.*, 2015). As Figura 2.1 e 2.2, apresentam o perfil atual da matriz energética mundial e nacional, respectivamente, com base em dados reportados no Balanço Energético apresentado pela Empresa de Pesquisa Energética (2020).

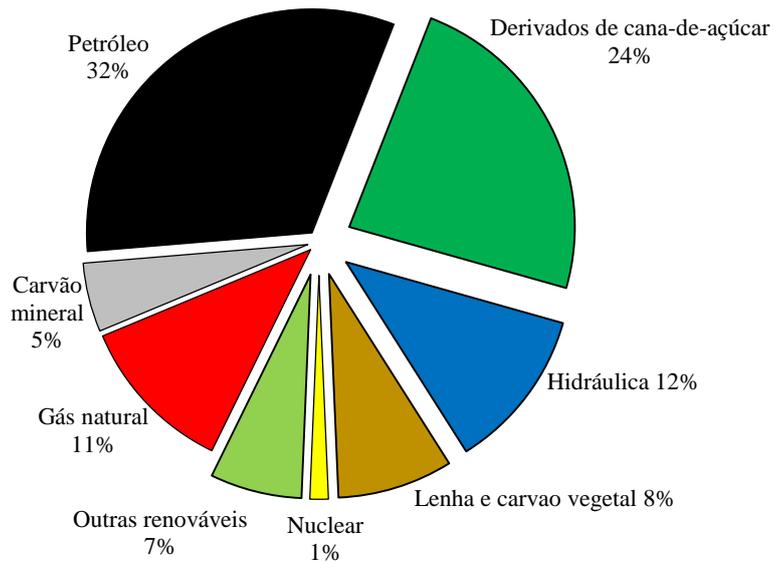
Os dados reportados pela Empresa de Pesquisa Energética indicam o esperado, o mundo apresenta forte dependência de fontes de energia de origem fóssil é cerca de 80% da matriz energética mundial é baseada em fontes fósseis. A nível nacional, a porcentagem de participação de combustíveis fósseis na matriz energética é ligeiramente menor, cerca de 50 %. A vasta quantidade de cana-de-açúcar aliada às iniciativas governamentais para o desenvolvimento de processos e uso desta, justificam o alto percentual desta na matriz energética nacional.

Figura 2. 1: Matriz energética mundial.



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2020

Figura 2. 2: Matriz energética nacional.



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2020

Tendo em vista a alta dependência das fontes fósseis para geração de energia, como reportado pela Empresa de Pesquisa Energética (2020), e as perspectiva de aumento do consumo de energia em um terço até 2035, implicam em aumentos consideráveis nos índices de emissão de poluentes e principalmente de CO_2 .

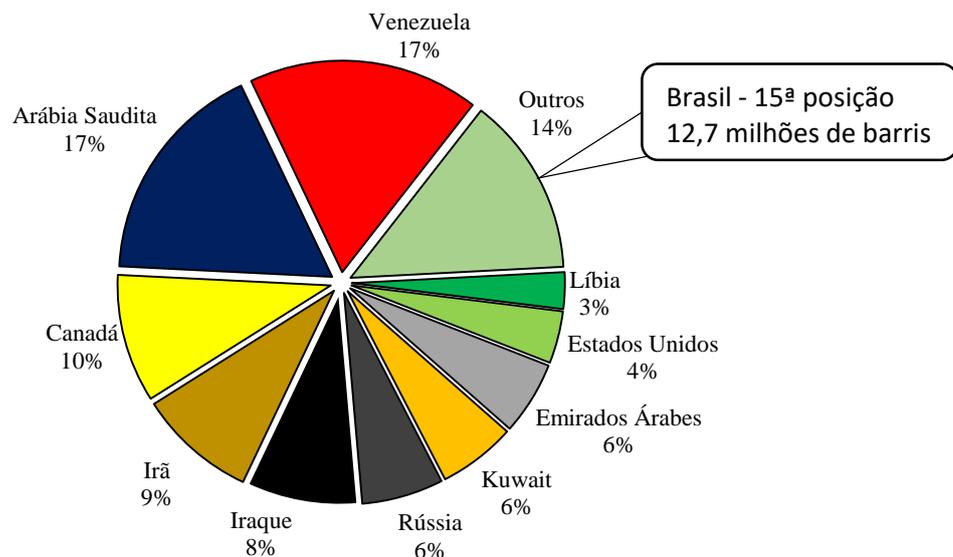
2.1. Panorama mundial de petróleo e gás natural

A indústria de petróleo e gás natural possui grande relevância na economia mundial. As crescentes preocupações ambientais com o aumento da concentração de

gases de efeito estufa e as consequências climáticas destes, têm reduzido a participação do petróleo e gás natural na matriz energética mundial. No entanto, esta é lenta a ponto de que seriam necessários aproximadamente 45 anos para reduzir 1/3 da participação do petróleo e gás natural na matriz energética mundial. Apesar disto, o consumo absoluto permanece em constante crescimento (Bezerra, 2020).

Em 2019, as reservas provadas de petróleo no mundo eram aproximadamente 1.7 trilhões de barris, apresentando queda de 0.1% comparando com resultados de 2018. Comportamento oposto apresentou as reservas de gás natural, com crescimento de 0.9% em comparação com dados de 2018, em 2019 eram 198.8 trilhões de m³ (Anp, 2020). As Figuras 2.3 e 2.4 apresentam a distribuição mundial e nacional de petróleo e gás, respectivamente.

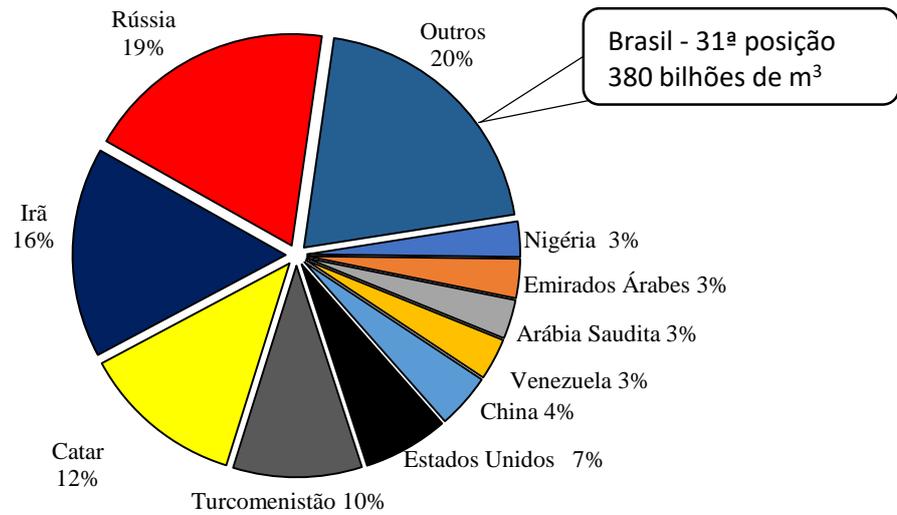
Figura 2. 3: Distribuição mundial de reservas de petróleo provadas em 2019.



Fonte: British Petroleum (2020)

Cerca de 86.3% e 80% das reservas de petróleo e gás natural, respectivamente, são concentradas em 10 diferentes países, dos quais a Arábia Saudita, Emirados Árabes Unidos, Estados Unidos, Irã, Rússia e Venezuela possuem participação majoritária. O Brasil, em 2019, possuía 12.7 milhões de barris de petróleo, ocupando a 15ª posição dentre os demais países. No cenário de gás natural, ocupava a 31ª posição com 380 bilhões de m³ de barris (Anp, 2020).

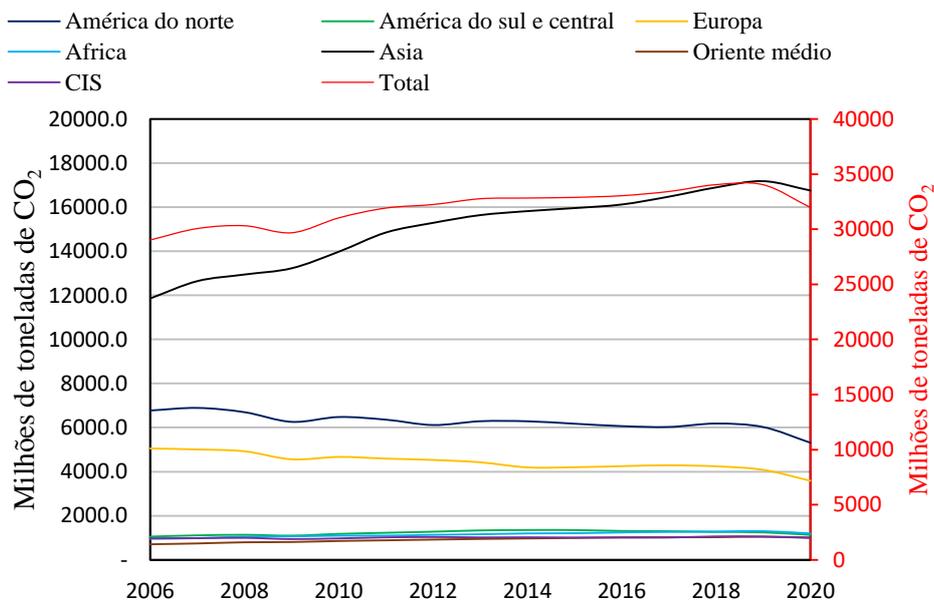
Figura 2. 4: Distribuição mundial de reservas de gás natural provadas em 2020.



Fonte: British Petroleum (2020)

Com respeito a produção de petróleo e gás natural, em 2019 eram de aproximadamente 95 mil barris por dia e 3989.3 bilhões de m³. Os números expressivos de produção de petróleo e gás natural estão diretamente relacionados com a demanda, e consequentemente, com a emissão de poluentes. A Figura 2.5 apresenta os índices de emissão de CO₂ em milhões de toneladas entre 2006 e 2020.

Figura 2. 5: Perfil mundial de emissão de CO₂.



Fonte: British Petroleum (2021)

Analisando as emissões totais de CO_2 , nota-se um perfil de constante crescimento ao longo dos anos. O perfil de consumo total apresenta uma leve redução próximo a 2020, este fato é justificado pela atual condição mundial, onde a pandemia do Covid-19 apresentou efeitos positivos sobre a redução de consumo de combustíveis fósseis, reduzindo assim o índice de emissão de poluentes.

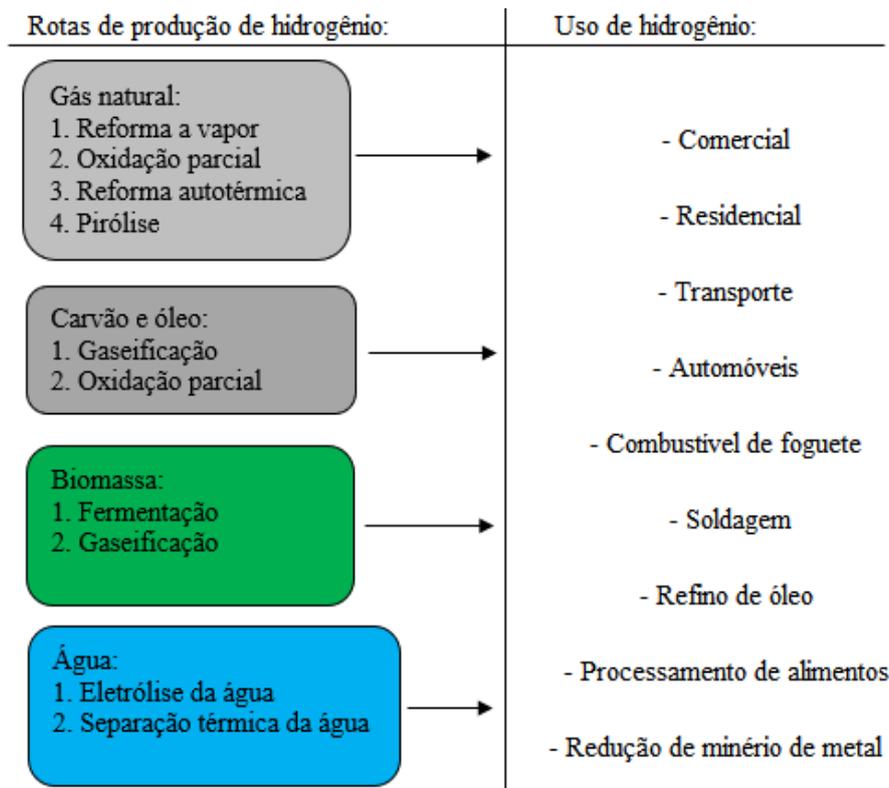
Os altos índices de emissão de poluentes junto da forte dependência dos combustíveis de origem fóssil apresentada pela matriz energética mundial, justificam os incentivos e as buscas por fontes alternativas de energia que apresentam baixo impacto ambiental. Em um primeiro momento, ao iniciar a discussão com respeito a esta temática, a primeira sugestão comumente apresentada é o uso de biomassa e outras fontes renováveis para a geração de energia, no entanto, seria interessante buscar rotas alternativas utilizando combustíveis de fontes fósseis para geração de energia com baixo impacto ambiental.

2.2. Rotas alternativas para geração de energia partindo de combustíveis fósseis

São conhecidas diversas fontes de energia isenta de poluentes, tais como eólica, solar e nuclear, no entanto, estas são pouco eficientes devido aos altos custos e questões de segurança. Dentro desse âmbito, o hidrogênio é considerado um combustível limpo, pois produz apenas água em sua combustão além de sua alta densidade energética (Stephens-Romero *et al.*, 2009; Serrano *et al.*, 2010). O hidrogênio gera até três vezes mais energia durante sua combustão (39,4 kWh/kg) em comparação com qualquer outro combustível com base na massa (13,1 kWh/kg) (Züttel, 2004). De forma mais clara, um quilograma de gás hidrogênio tem cerca de mesmo potencial energético que um galão de gasolina (Ashik *et al.*, 2015) indicando que o hidrogênio tem potencial para substituir as fontes de energia convencionais proveniente de fontes fósseis ou diminuir a dependência da matriz energética mundial destes tipos de fontes de energia.

O hidrogênio não é um combustível primário, dessa forma, este deve ser extraído de outras fontes que sejam abundantes e que o processo de extração ou conversão destas fontes (carvão, gás natural, nafta, petróleo pesado, biomassa, resíduos e outros) em hidrogênio sejam viáveis e não apresentem danos ao meio ambiente (Nasir Uddin *et al.*, 2013). A Figura 2.6 apresenta possíveis rotas para obtenção de hidrogênio bem como o uso destas.

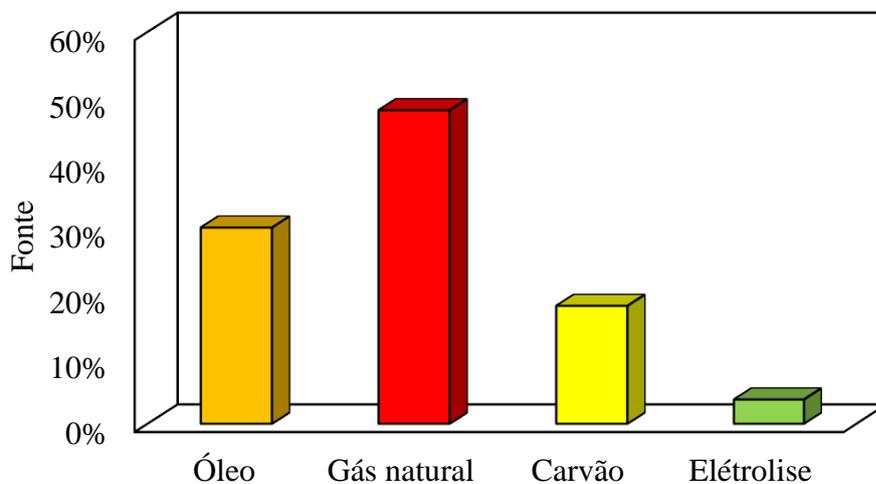
Figura 2. 6: Possíveis rotas de obtenção de hidrogênio e usos deste.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Cerca de 48% de todo hidrogênio gerado mundialmente são produzidos a partir de gás natural, 30% a partir de frações oriundas de petróleo, 18% através do uso de carvão e apenas 4% são gerados através da eletrólise da água conforme apresenta a Figura 2.7 (Ashik *et al.*, 2015).

Figura 2. 7: Produção de hidrogênio por distintas fontes.



Fonte: Adaptado de Ashik *et al.*, (2015)

2.3. Gás natural e metano

O gás natural é um combustível fóssil, não renovável, encontrado em reservatórios subterrâneos tanto em terra quanto em mar. É definido como sendo a parcela do petróleo que se encontra na fase gasosa ou em solução nas condições de reservatório e que permanece no estado gasoso nas condições atmosféricas (Braga *et al.*, 2005; Paro, 2005). É composto por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos leves, que é composto majoritariamente por metano, de 83 a 97% em volume dependendo da origem, dessa forma, suas propriedades físicas e químicas podem ser determinadas tomando como base apenas neste hidrocarboneto (Guéret *et al.*, 1997). Encontram-se também proporções bem menores de etano, propano e traços de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular.

A Tabela 2.1 apresenta a composição do gás natural de diversas origens em estados brasileiros. Nota-se que, os percentuais de metano em reservas no território brasileiro apresentam percentual menor que o indicado anteriormente, variando de 76,10 a 89,40 %.

Tabela 2. 1: Produção de hidrogênio por distintas fontes.

Origem	Composição em % volume					
	Metano CH ₄	Etano C ₂ H ₆	Propano C ₃ H ₈	C ₄ e maiores	CO ₂	N ₂
Rio de Janeiro	89,40	6,70	2,30	0,50	0,30	0,80
Bahia	88,60	9,20	0,40	-	0,70	1,20
Alagoas	76,90	10,10	5,80	1,70	1,20	2,00
Rio Grande do Norte	83,50	11,00	0,40	-	2,00	3,20
Espirito Santo	84,80	8,90	3,00	0,90	0,30	1,60
Ceará	76,10	8,00	7,00	4,30	1,10	1,50
Média	83,21	8,98	3,15	1,23	0,93	1,71

Fonte: Adaptado de Teixeira (2015)

Em suma, com base nas informações apresentadas neste tópico com respeito ao alto percentual de metano e altos índices de produção de gás natural em todo o território internacional e nacional, é válido afirmar que esta matéria prima apresenta potencial em aplicações industriais para demais fins, e para o caso em questão neste projeto, o processo de decomposição térmica do metano.

2.3. Processos baseados no uso de gás natural como substrato

A Tabela 2.2 apresenta vias de conversão do metano em hidrogênio incluindo as cinéticas e a faixa de temperatura dos processos térmicos.

Tabela 2. 2: Vias de obtenção de hidrogênio com uso de gás natural.

Fonte de hidrogênio	Tecnologia	Reações	Faixa de temperatura (°C)	Referência
Gás natural	Reforma a vapor (Eq. 2.1)	$C_n H_m + n H_2 O \leftrightarrow \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2 + n$ $CH_4 + H_2 O \leftrightarrow 3H_2 + CO$ $CO + H_2 O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	T > 1000	(Yenjaichon <i>et al.</i> , 2017)
	Oxidação parcial (Eq. 2.2)	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow 2H_2 + CO$	T > 1200	
	Craqueamento do gás natural (Eq. 2.3)	$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C_{(s)}$	T > 1000	(Hoffmann, 2012; Lee, 2015)

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Atualmente, cerca de 96% do hidrogênio é gerado a partir de combustíveis fósseis, sendo 49% gerado do processamento do gás natural, 29% de hidrocarbonetos líquidos, 18% de carvão e aproximadamente 4% é gerado a partir da eletrólise da água (De Valladares, 2017; Nikolaidis and Poullikkas, 2017).

Das rotas de produção de hidrogênio utilizando gás natural como substrato, pode-se destacar o processo de reforma a vapor do metano (Wang, 2008; Abbas and Daud, 2010). O processo de reforma a vapor é a principal rota de conversão do metano em hidrogênio. Apesar de eficiente, este processo apresenta altas emissões de CO_x (1 mol de CO_2 / mol de metano convertido) (Zhang and Amiridis, 1998). Uma alternativa em desenvolvimento ao processo de reforma a vapor é o processo de oxidação parcial do metano. O processo de conversão do metano em hidrogênio e gás de síntese pela rota de oxidação parcial do metano foi inicialmente estudado em 1929 (Enger *et al.*, 2008). No entanto, os processos de conversão do metano por meio da reforma a vapor e oxidação parcial do metano apresentam índices consideráveis emissão de gases CO_x . Em contrapartida, o processo de craqueamento térmico do metano, ou pirólise do metano, apresenta-se como uma técnica alternativa para a produção de hidrogênio sem emissão de CO_x . Trata-se de um processo moderadamente endotérmico onde o metano é convertido em carbono sólido e hidrogênio.

2.3.1. Processos de reforma

No processo de reforma de hidrocarbonetos, um componente gasoso rico em hidrocarbonetos é convertido em hidrogênio. A reforma de hidrocarbonetos pode ser classificada como reforma a vapor e reforma auto térmica (Aasberg-Petersen *et al.*, 2004).

O processo e reforma a vapor do é o processo mais abrangente para a geração de gás de síntese rico em hidrogênio a partir de hidrocarbonetos leves (Abdin *et al.*, 2020). Quando utilizando metano na alimentação, este é chamado de reforma a vapor do metano (SMR – *Methane steam reforming*).

O gás natural é endotermicamente convertido com vapor em uma corrente composta de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e carbono sólido, majoritariamente. Devido ao efeito endotérmico, a conversão de metano em produtos é favorecida com acréscimos de temperatura (Freitas, 2012).

Quando o gás natural utilizado apresenta concentrações de enxofre, deve-se purificar a corrente de alimentação tratando esta em uma unidade de dessulfurização para evitar a desativação dos catalisadores ao longo do processo (Aasberg-Petersen *et al.*, 2004). Outro problema constante ao longo do processo de reforma a vapor do metano é a deposição de coque no reator de reforma bem como nos catalisadores. Para sanar este problema, a razão de H_2O/CH_4 deve ser alta para evitar a formação de coque (Freitas, 2012).

O processo de reforma a vapor do metano é amplamente aplicado em escala industrial. Na China, parte majoritária do hidrogênio utilizado na síntese de amônia e metanol é obtido do processo de reforma a vapor do metano (Meng *et al.*, 2020).

A razão de H_2/CO do gás de síntese gerado do processo de reforma a vapor é superior a 3, no entanto, neste trabalho ambos os processos verificados serão caracterizados para a formação de hidrogênio com o objetivo de compara-los ao processo de craqueamento térmico do metano.

2.3.2. Oxidação Parcial

O processo de oxidação parcial (*POX*) ou oxidação parcial catalítica (*TPOX*), é caracterizado pela conversão da matéria-prima na presença de oxigênio em hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e carbono sólido, majoritariamente. A matéria-prima utilizada ao longo do processo de oxidação parcial pode ser metano ou hidrocarbonetos pesados, como resíduos do petróleo e carvão (Steinberg and Cheng, 1989; Al-Hamamre *et al.*, 2009).

Em comparação ao processo de reforma a vapor, mais *CO* é gerado ao longo do processo de oxidação parcial. Devido ao menor teor de *H:C* na alimentação do processo, mais H_2 é gerado ao longo do processo de reforma a vapor. Deve-se considerar que os custos de purificação do ar tornam estes processos extremamente intensivos em capital (Steinberg and Cheng, 1989).

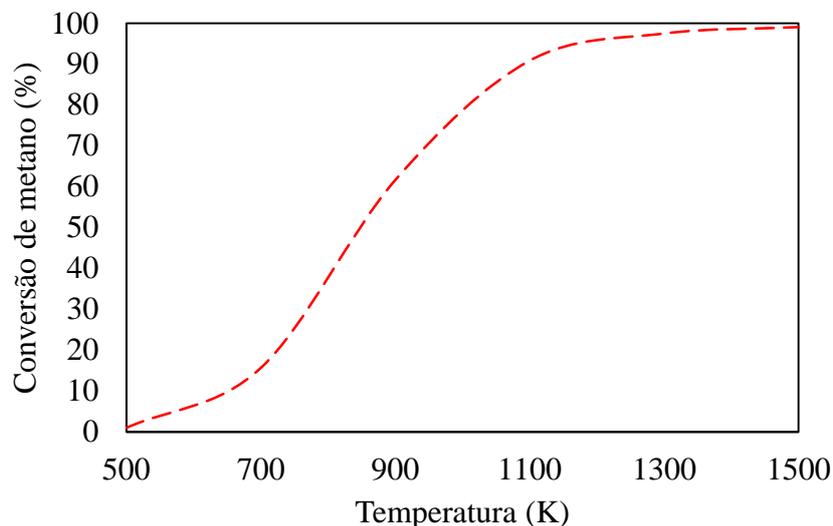
Devido a exotermicidade do processo de oxidação parcial, o gás de síntese produzido ao longo do processo possui razão H_2/CO próximo a 2 com pouco CO_2 . No entanto, torna-se difícil a tarefa de controlar a temperatura do reator (Tang *et al.*, 2015; Ma *et al.*, 2019). O uso de metano torna-se interessante para aplicação em processos de

oxidação parcial, apresentando eficiência térmica variando entre 60 – 75% (Holladay *et al.*, 2009).

2.3.2. Processo de pirólise

O processo de pirólise é por definição a decomposição de substâncias orgânicas na ausência de oxigênio (Lettieri and Al-Salem, 2011). O craqueamento térmico do metano é um caso de pirólise, esta ocorre a temperaturas acima de 1000 °C na ausência de catalisadores formando carbono sólido e hidrogênio (Stiegel and Ramezan, 2006; Abánades, 2015). A Figura 2.8 apresenta o perfil da conversão do metano em função da temperatura.

Figura 2. 8: Conversão de metano em função da temperatura a pressão ambiente.



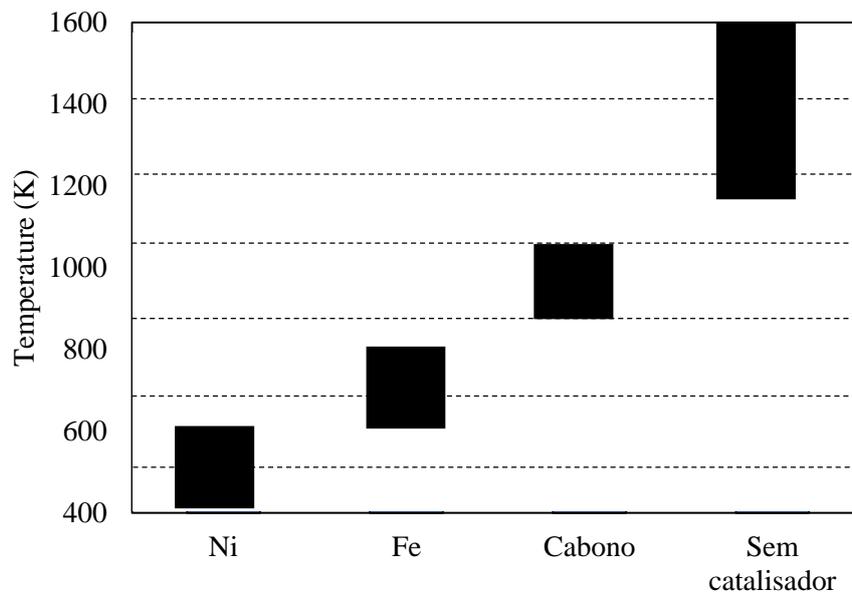
Fonte: Adaptado de Abánades *et al.*, (2016)

Os dados reportados na Figura 2.8 estão de acordo com o apresentado por Hoffmann *et al.*, (2012), em que o processo de craqueamento térmico do metano alcança índices de conversão de metano próximos a 1 para temperaturas acima de 1000 °C. A alta demanda térmica pode ser um agravante quando a possibilidade de aplicação desta rota em escala industrial.

A Figura 2.9 apresenta o efeito de catalisadores sobre a demanda térmica do processo de craqueamento térmico do metano. São avaliados os catalisadores baseados em níquel, ferro e carbono sólido. Nota-se que o catalisador com base em níquel apresenta melhor desempenho com respeito aos demais, neste é necessário temperaturas acima de 600 K para obtenção de bons índices de conversão de metano. Os catalisadores baseados

em ferro apresentam ótimo desempenho, reduzindo a necessidade térmica para temperaturas acima de 700 K. Além destes, utilizando um catalisador baseado em carbono sólido reduz a demanda térmica para temperaturas acima de 900 K.

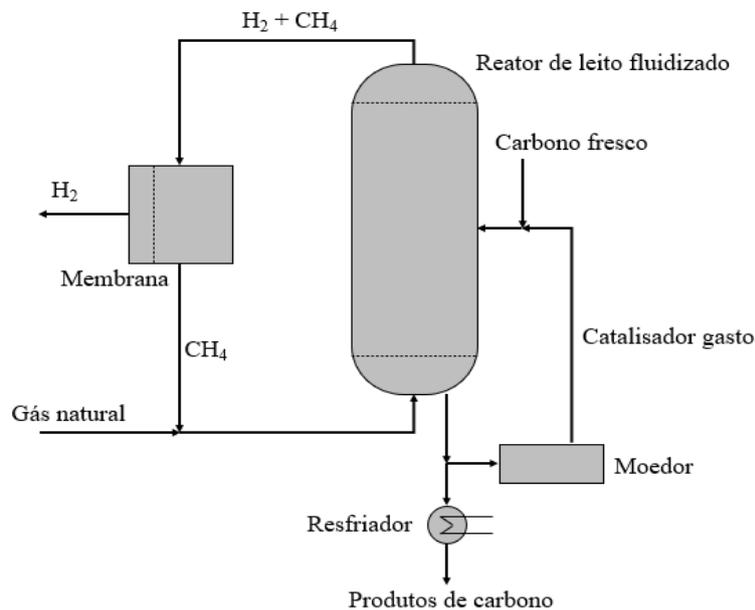
Figura 2. 9: Comportamento catalítico de catalisadores baseados em níquel, ferro e carbono sólido em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de Abánades et al., (2016)

O uso de catalisadores baseados em carbono sólido pode ser de grande interesse do ponto de vista industrial, uma vez que um dos problemas gerados ao logo do processo de craqueamento térmico do metano é a formação de carbono sólido que desativa os catalisadores. Utilizando catalisadores baseados em carbono sólido, que além de mais baratos, minimizam a demanda térmica e minimizam os custos com restauração de catalisadores. A Figura 2.10 apresenta uma conformação operacional do processo de craqueamento térmico do metano. Esta utiliza o gás natural na alimentação do processo. A descarbonização ocorre em um reator de leito fluidizado e gera como produtos o hidrogênio e o metano que não reagiu, que saem na corrente de topo, e o carbono sólido que sai na corrente de fundo. A corrente de carbono sólido segue para o processo de moagem e então retorna para o leito junto de carbono sólido fresco. A corrente de topo segue para um separador com membrana. Este separa o hidrogênio do metano. O metano que deixa o separador segue para a corrente de alimentação do processo e assim faz-se o ciclo de operação.

Figura 2. 10: Conformação operacional de um reator de leito fluidizado utilizando catalisador baseado em carbono para o processo de craqueamento térmico do metano.

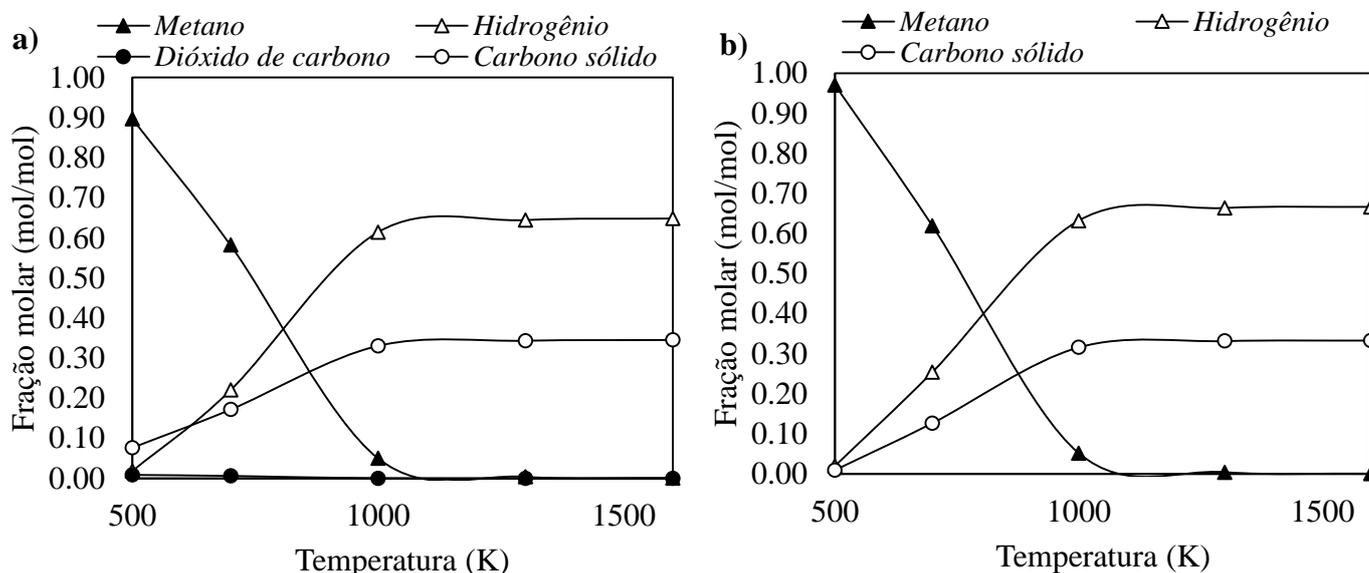


Fonte: Adaptado de Muradov (2000) e Keipi et al., (2018)

Esta conformação operacional apresenta a vantagem de utilizar o carbono sólido como catalisador no leito. O processo de regeneração do catalisador passa a ser um reciclo direto seguido de um processo de moagem. No entanto, o processo de separação por membrana acrescenta custos consideráveis ao processo.

Na maioria dos casos, trabalhos que tratam do processamento térmico do metano para a produção de hidrogênio consideram somente metano puro na alimentação do processo, no entanto, os demais constituintes do gás natural podem modificar de alguma forma o comportamento do processo. Faz-se necessário verificar de que forma os componentes menores do gás natural podem afetar o sistema reacional. A Figura 2.11 apresenta o comportamento do processo de craqueamento térmico considerando metano puro na alimentação (Fig. 2.11b) e o processo nas mesmas condições considerando gás natural na alimentação do processo (Fig. 2.11a) seguindo a composição molar apresentada na Tabela 2.1. Estes dados representam a composição molar média do gás natural das reservas nacionais do Rio de Janeiro, Bahia, Alagoas, Rio Grande do Norte, Espírito Santo e Ceará (Teixeira, 2015).

Figura 2. 11: Perfil das composições dos componentes ao longo do processo de craqueamento térmico do metano operando a 1 bar em um reator isotérmico (a: Gás natural; b: Metano puro).



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Verificando as Figuras 2.11a e 2.11b, nota-se que para o processo de craqueamento térmico, o uso de metano puro e gás natural apresentam perfis semelhantes com respeito ao desenvolvimento da reação em função da temperatura. A Figura 2.11a apresenta o comportamento do processo de craqueamento do metano utilizando gás natural seguindo as composições apresentadas na Tabela 2.3. Ao longo do processo verifica-se a formação de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido. No entanto, para baixas pressões, somente o dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido apresentam índices consideráveis, os demais apresentam baixa composição se comparados aos demais, sendo abaixo de 0.001 %. Nesta condição, o processo apresenta baixa formação de dióxido de carbono, tendendo a zero com o aumento da temperatura, assim, o processo de craqueamento térmico utilizando gás natural assemelha-se ao processo de craqueamento térmico utilizando metano puro como é apresentado na Figura 2.11b. Todavia, para altas pressões o uso de gás natural implica em maior formação de componentes indesejados como monóxido de carbono, dióxido de carbono e amônia, minimizando assim a composição de hidrogênio na corrente de produtos do processo. Este resultado pode ser verificado no Capítulo 5 deste texto quando para processos de conversão do metano na presença de nitrogênio a altas pressões

apresenta formação de amônia ao longo do processo. Esse resultado foi obtido também Freitas e Guirardello (2012).

Em suma, para o processo de craqueamento térmico não catalítico do metano a baixas pressões, as diferenças entre usar metano puro ou gás natural na alimentação do processo são mínimas, porém, para quando o processo ocorre na presença de catalisadores os componentes presentes no gás natural podem desativar os catalisadores e reduzir o poder catalítico dos mesmos (Sánchez-Bastardo *et al.*, 2021).

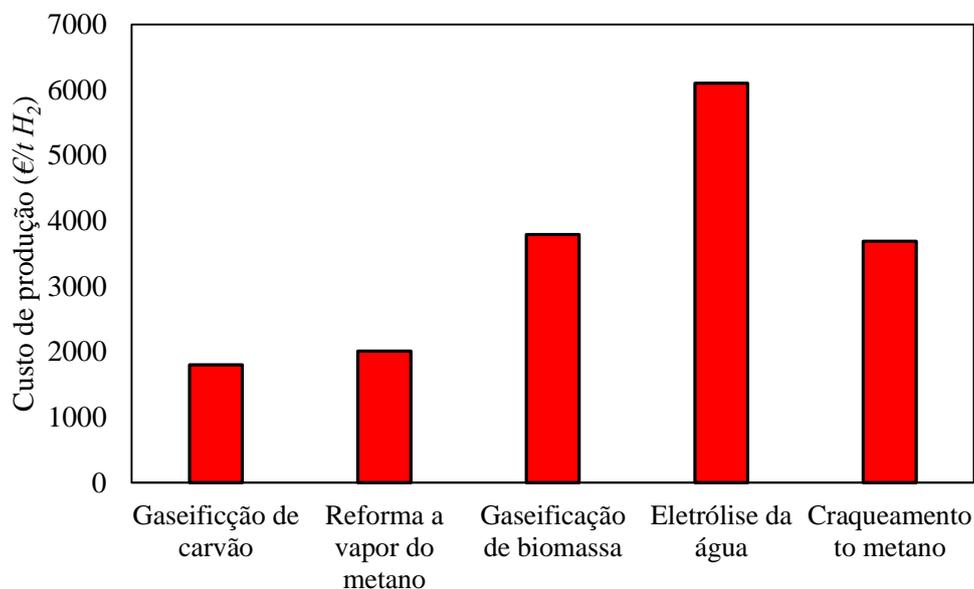
2.4. Perspectivas gerais dos processos tradicionais de obtenção de hidrogênio

Como pode ser verificado nas Figuras 2.1 e 2.2 deste capítulo, os combustíveis fósseis apresentam elevada predominância sobre os recursos renováveis. Tratando dos processos de obtenção de hidrogênio, cerca de 96 % da produção global de hidrogênio é obtida pelos processos de gasificação do carvão, reforma a vapor de metano e reforma de demais componentes do petróleo (Weger *et al.*, 2017). Estes apresentam bons índices de formação de hidrogênio e apresentam os menores custos quando comparados aos demais processos de obtenção de hidrogênio, no entanto, esses processos emitem grandes quantidade de CO_2 sendo necessário processos de purificação da corrente de produtos para obtenção de hidrogênio com alto grau de pureza e armazenamento do CO_2 gerado. A Figura 2.12 apresenta os custos de produção do hidrogênio para as rotas de gaseificação do carvão, reforma a vapor do metano, gaseificação de biomassa, eletrólise da água e craqueamento do metano.

Dentre os processos destacados na Figura 2.12, o processo de reforma a vapor do metano apresenta maior eficiência energética (75 %), no entanto, o processo de reforma a vapor do metano necessita de um processo posterior de captura e armazenamento de carbono, este reduz consideravelmente a eficiência energética deste processo (60 %) além de aumentar os custos do processo (Steinberg, 1999; Dufour *et al.*, 2009; Abánades *et al.*, 2013). O processo de gaseificação de biomassa, apesar de muito bem consolidado do ponto de vista industrial, a produção de hidrogênio é acompanhada por quantidades significativas de CO_2 que forçam a implementação de outras etapas de separação e purificação (Ashik *et al.*, 2015). Assim, gaseificação da biomassa geralmente se destina à produção direta de gás de síntese para gerar energia ou sintetizar combustíveis (Zhang

et al., 2010). Este apresenta custos superiores aos processos de reforma a vapor do metano e gaseificação do gás natural.

Figura 2. 12: Custo de produção do hidrogênio para as rotas de gaseificação do carvão, reforma a vapor do metano, gaseificação de biomassa, eletrólise da água e craqueamento do metano.



Fonte: Adaptado de Machhammer *et al.*, (2016)

Além destes, o processo de eletrólise da água apresenta altos custos para a produção de hidrogênio devido à alta demanda de energia para ocorrência. Se o processo de geração de eletricidade não for totalmente isento de emissões de poluentes, o processo de eletrólise pode exceder a quantidade de CO_2 gerado pelo processo de reforma a vapor do metano, dessa forma, apresenta baixa eficiência energética, altos custos para a produção de hidrogênio e possíveis altos índices de poluentes, o processo de eletrólise da água torna-se pouco atrativo em comparação aos processos já descritos (Machhammer, Bode, Hormuth, *et al.*, 2016; Chi and Yu, 2018; El-Emam and Özcan, 2019; Von Wald *et al.*, 2020). De forma geral, as rotas de conversão de água em hidrogênio ainda são pouco competitivas se comparado aos processos que utilizam combustíveis fósseis.

Como já observado neste texto, o processo de craqueamento térmico do metano é aparentemente uma alternativa viável para a produção de hidrogênio, uma vez que não forma poluentes ao longo do processo. Porém, observa-se que para aplicações reais deste processo há de fato alguma formação de CO_2 , este corresponde às emissões derivadas da eletricidade necessária e às geradas durante a extração e transporte do gás natural, sendo em média 4.56 ton de CO_2 / ton de H_2 (Machhammer, Bode, Hormuth, *et al.*, 2016). De

qualquer forma, a quantidade de CO_2 gerado ao longo do craqueamento do metano é significativamente mais baixa quando comparada às rotas de reforma a vapor e gaseificação do carvão, por exemplo (Zhang *et al.*, 2017).

Comparando o processo de craqueamento térmico do metano com o processo mais difundido industrialmente, o processo de reforma a vapor do metano, desconsiderando o processo de captura do carbono, este apresenta 75 % de eficiência energética contra 58 % do processo de craqueamento térmico do metano, no entanto, índices elevados de CO_2 são emitidos pelo processo de reforma a vapor do metano. Incluindo o processo de captura de carbono, o processo de reforma a vapor do metano passa a apresentar eficiência energética semelhante ao processo de craqueamento térmico do metano, 60% contra 58% (Parkinson *et al.*, 2018; Von Wald *et al.*, 2020). O processo de craqueamento térmico do metano apresenta também menor entalpia de reação quando comparado do processo de reforma a vapor do metano, sendo 37.7 kJ contra 41.4 kJ (Pudukudy *et al.*, 2018; Schneider *et al.*, 2020).

Os custos estimados do produto a partir da decomposição do metano variam de 2600 a 3200 € por tonelada de hidrogênio dependendo do crédito de carbono esperado (Machhammer, Bode and Hormuth, 2016). Em geral, o hidrogênio possui valor de mercado entre 2.30 a 12.0 € por quilograma de hidrogênio, variando com o grau de pureza e o destino de aplicação do mesmo (Guerra *et al.*, 2019).

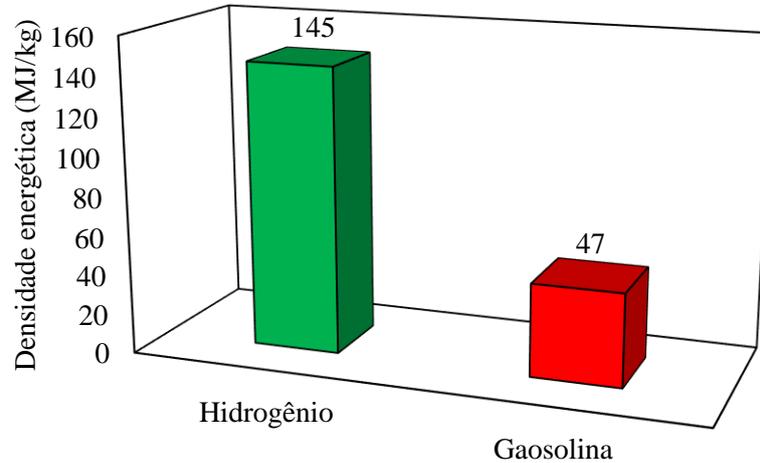
Em suma, a implementação do processo de craqueamento térmico do metano em escala industrial requer o uso de gás natural como gás de alimentação do processo. Como foi verificado na Figura 2.12, o uso de gás natural não implica em reduções dos perfis de conversão de metano e formação dos produtos desejados ao longo do processo, tendo em vista que este projeto tem por objetivo verificar o processo de craqueamento térmico do metano na ausência de catalisadore. Assim as preocupações com a possibilidade de desativação dos catalisadores e desativação dos mesmos causadas pelos demais componentes do gás natural não serão verificadas.

2.5. Perspectivas gerais do mercado de hidrogênio

Dentro os produtos gerados ao longo dos processos descritos anteriormente, o hidrogênio é de maior interesse devido a sua natureza não poluente além de sua alta

densidade energética (Youn *et al.*, 2006). A Figura 2.13 apresenta um comparativo entre a densidade energética da gasolina e do hidrogênio.

Figura 2. 13: Densidades energéticas do hidrogênio e gasolina.

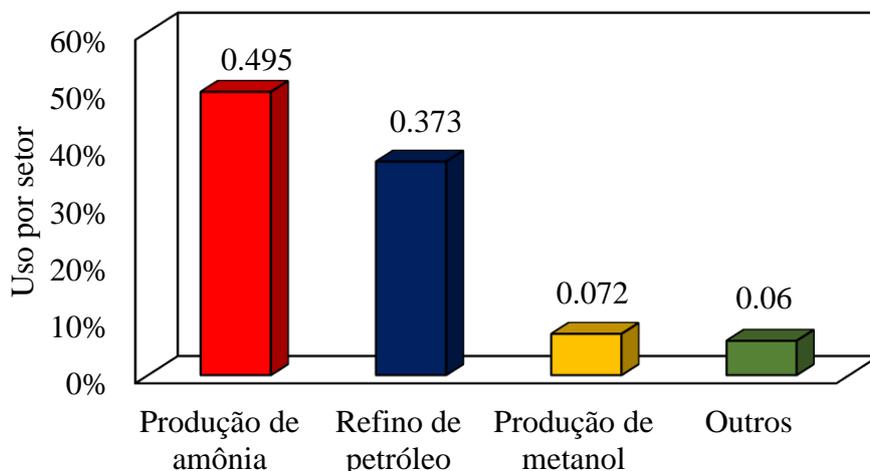


Fonte: Adaptado de Dincer e Acar (2019)

Dados reportados pelo GlobeNewswire, o mercado de hidrogênio foi avaliado em US\$ 126,6 bilhões em 2020 com previsão de crescimento para US\$ 219,2 bilhões até 2030. Esta estimativa leva em conta os crescentes incentivos sobre a adoção das rotas de baixo impacto ambiental. Além de ser neutro com respeito a emissão de poluentes, o hidrogênio possui densidade energética três vezes superior se comparado com a gasolina. Na última década o consumo de hidrogênio girava em torno de 50 milhões de toneladas por ano e as previsões indicam crescimento exponencial de sua demanda (Hoffmann, 2012).

O hidrogênio gerado no mundo, em maioria, é destinado para processos industriais tais como a síntese de amônia ou metanol, produção de ferro e aço (agente redutor), tratamento de óleos (hidrogenação) e gorduras (saturação) e refinarias (dessulfurização de diesel e gasolina). Um percentual menor é destinado para produção de energia direta (~ 5%). A Figura 2.14 aponta os principais destinos do hidrogênio por setores.

Figura 2. 14: Uso de hidrogênio por setores.



Fonte: Adaptado de Ashik et al., (2015)

Além do hidrogênio em si, uma outra alternativa seria caracterizar os processos para a produção de gás de síntese ao longo do processo, este é constituído por hidrogênio e monóxido de carbono. O gás de síntese pode ser convertido em combustíveis sintéticos através da reação de *Fischer-Tropsch* (Van Der Laan, 1999). A síntese de *Fischer-Tropsch* é constituída basicamente por um reator de *Fischer-Tropsch*, reciclo e compressão do gás de síntese não reagido, remoção do hidrogênio e do dióxido de carbono, reforma do metano produzido e o processo de separação dos produtos da síntese de *Fischer-Tropsch* (Freitas, 2012).

Tendo em vista que o principal objetivo deste trabalho é verificar o processo de craqueamento térmico do metano e analisar os demais processos com este de forma comparativa, a síntese de *Fischer-Tropsch* e os demais produtos gerados ao longo dos processos de conversão do metano não serão verificados com maiores detalhes.

2.6. Perspectivas sobre o mercado de carbono sólido

Tendo em vista os altos custos operacionais do processo de craqueamento térmico do metano, é interessante e necessário verificar a possibilidade de comercialização de todos os produtos gerados ao longo deste. A possível comercialização do carbono sólido gerado pode melhorar a eficiência deste processo em escala industrial. O carbono sólido é gerado em níveis expressivos ao longo do processo. No entanto, há um mercado em potencial para este subproduto, pois produtos de carbono derivados da pirólise de metano, como o negro de fumo, fibras de carbono e nanotubos de carbono, possuem distintas

aplicações. As características do carbono gerado estão diretamente relacionadas com o tipo de catalisador utilizado para a condução do processo. Por exemplo, catalisadores metálicos tendem a proporcionar a formação de nanotubos e nanofibras ao longo do processo. Além dos catalisadores, a temperatura do processo também influencia as propriedades do carbono gerado, onde altas temperaturas tendem a diminuir o comprimento dos nanofilamentos de carbono enquanto o grau de grafitação aumentam (Bayat, Meshkani, *et al.*, 2016; Bayat, Rezaei, *et al.*, 2016a; b). A Tabela 2.3 apresenta o mercado global e preços para produtos de carbono sólido.

Tabela 2. 3: Mercado global e preços estimados para os produtos de carbono sólido.

Produto de carbono	Mercado global (tons)	Preço estimado (\$/ton)
Negro de fumo	12.000.0000 (2014)	400 - 2000
Fibras de carbono	70.000 (2016)	25.000 - 113.000
Nanotubos de carbono	5.000 (2014)	100.000 - 600.000

Fonte: Adaptado de Dagle *et al.*, (2017)

O negro de fumo é amplamente aplicado. Aproximadamente 90 % do total gerado em escala industrial, em processos fortalecimento de pneus e outros produtos de borracha e plástico. Possui também importância para a indústria metalúrgica podendo ser utilizado como agente redutor e aditivo de carbono na indústria de aço (Muradov, 1998). O preço deste depende de suas características, por exemplo, o negro de fumo gerado do processo de craqueamento térmico do metano para uso em pneus pode valer cerca de 400 \$/ton, enquanto o valor de mercado do negro de fumo de grau especial pode exceder 2000 \$/ton. A demanda por negro de fumo foi de 12 milhões de toneladas em 2014 e deve aumentar para 16,4 milhões de toneladas até 2022 (Weatherup *et al.*, 2011; Dagle *et al.*, 2017).

As nanofibras de carbono possuem alto valor de mercado e são aplicadas em muitos segmentos industriais, como aeroespacial, automóveis, materiais compostos e têxteis reforçados com carbono (Sánchez-Bastardo *et al.*, 2021). Este subproduto é também aplicado em produtos nanoelétricos, nanofios e nanosensores (García-Sancho *et al.*, 2018). As nanofibras são utilizadas em processos que geram produtos de alto valor agregado, por isso, as nanofibras possuem valor de mercado elevado, variando entre 25.000 e 113.000 \$/ton (Takenaka *et al.*, 2003). As nanofibras possuem características de interesse para ambos seguimentos industriais e o alto valor de mercado faz deste um subproduto com alto potencial para aumentar a eficiência do processo de craqueamento

térmico do metano. Além deste, os nanotubos de carbono encontram aplicações em polímeros, eletrônicos, plásticos e armazenamento de energia. São aplicados especialmente em materiais com o objetivo de melhorar as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas destes. A demanda por nanotubos de carbono foi pouco mais de 5.000 toneladas em 2014 e projeta-se que a demanda supere 20.000 toneladas até 2022. Os nanotubos de carbono possuem valor de mercado entre 100.000 e 600.000 \$/ton (Dagle *et al.*, 2017).

Como dito anteriormente, as propriedades do carbono sólido gerado ao longo do processo tendem a variar sobre efeito dos catalisadores presentes no sistema reacional. O uso de carbono sólido como catalisador para o desenvolvimento do processo de craqueamento térmico do metano tendem a aumentar a formação de nanotubos de carbono ao longo processo, assim, o uso de carbono sólido como catalisador apresenta alto potencial para otimizar a eficiência deste processo, uma vez que o carbono sólido é um dos produtos gerados ao longo do craqueamento do metano, ademais, além de aumentar os índices de formação de nanotubos de carbono, o uso de carbono sólido como catalisador diminui a demanda térmica do processo (Fang *et al.*, 2015; Dagle *et al.*, 2017).

Uma análise apresentada por Leal e colaboradores (2021) aponta que se a totalidade de hidrogênio gerada do processo de reforma a vapor do metano fosse substituída por hidrogênio gerado pelo processo de craqueamento térmico do metano, cerca de 86 milhões de toneladas de carbono seriam gerados anualmente possuindo alto potencial de comercialização. Assim, a comercialização do carbono sólido gerado pode influenciar positivamente a economia global do processo de craqueamento térmico do metano e o estudo dessa possibilidade .

CAPÍTULO

3

MÉTODOS MATEMÁTICOS PARA OTIMIZAÇÃO

Este capítulo apresenta conceitos de otimização e ferramentas úteis para a busca de um resultado ótimo. São apresentados conceitos de otimização, programação não linear (*PNL*), convexidade e o algoritmo gradiente reduzido generalizado (*GRG*). Além disso, é apresentado também o GAMS, ambiente computacional utilizado para obtenção dos resultados com auxílio do solver CONOPT. Em geral, este capítulo apresenta o tratamento matemático e as ferramentas computacionais que serão utilizadas para a solução dos modelos termodinâmicos apresentados no capítulo 4 deste trabalho.

3.1. Fundamentos de otimização

O desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevam com precisão o processo ou parte do processo são componentes fundamentais para a busca por condições ótimas de operação. Dessa forma, o processo pode ser descrito por um modelo composto por uma ou um conjunto equações matemáticas podendo ser representadas de diferentes maneiras empregando notação algébrica ou diferencial (Pacheco, 2017).

Problemas de engenharia química podem possuir inúmeras soluções. A otimização consiste no uso de métodos para a busca da melhor solução possível dentre um conjunto de soluções existentes para um problema qualquer. Os modelos matemáticos podem ser resolvidos por uma infinidade de metodologias correspondentes a algoritmos específicos.

A etapa de formulação de otimização é de fundamental importância para a busca de condições ótimas com o objetivo de maximizar ou minimizar efeitos. Como primeiro passo da etapa de otimização, os modelos matemáticos devem ser bem definidos tal como as restrições que delimitam o sistema. Em um problema de otimização, o grau de liberdade é maior que um, ou seja, é possível encontrar uma solução em um conjunto de possíveis soluções (Rao, 2019).

Um modelo a ser otimizado pode ser dividido em quatro partes (Bazaraa *et al.*, 2013):

1. Função objetivo:

Esta é a grandeza a ser maximizada ou minimizada;

2. Restrições:

São limitações matemáticas que direcionam a escolha de soluções dentre um conjunto de possíveis soluções para a função objetivo;

3. Variáveis:

Valores a serem calculados durante a otimização de forma a maximizar ou minimizar a função o objetivo;

4. Parâmetros:

Valores inalteráveis durante a otimização. Estes devem ser inseridos como valores de entrada para o início do processo de otimização.

Uma solução factível de um problema de otimização é o conjunto de variáveis que satisfaçam as restrições definidas para o problema em questão a um dado grau de tolerância determinado (Pacheco, 2017).

Problemas de engenharia química podem ser escritos nas formas de programação linear, não-linear ou inteira a depender das restrições e da função objetivo do mesmo. Problemas de minimização de energia de Gibbs e maximização de entropia, a fim de obter as composições de equilíbrio e a caracterização térmica de um sistema reacional podem ser escritos na forma de programação não-linear.

3.2. Programação não-linear

A metodologia de programação não-linear tem como objetivo buscar uma solução ótima e não a busca de todas as soluções possíveis. Inicialmente deve-se verificar se a solução obedece a determinadas restrições do sistema, caso não obedeça, esta não se enquadra como uma possível solução ótima, porém o fato de uma solução obedecer a um conjunto de restrições pré-determinadas, não implica que esta é a melhor dentre as demais possíveis, pois vários resultados podem obedecer às mesmas restrições, dessa forma, as restrições servem também de filtro para que o modelo se desenvolva com uma menor quantidade de soluções possíveis. Para avaliar as soluções encontradas e selecionar a solução ótima, deve-se incluir condições suficientes que se atendidas juntamente às restrições previamente definidas, encontra-se a solução ótima.

Segundo Edgar et al. (2001), a metodologia de programação não-linear pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\textbf{Função a ser minimizada: } f(x) \quad x = (x_1, \dots, x_N) \quad (3.1)$$

$$\textbf{Restrições do sistema: } h_i(x) = b_i \quad i = 1, \dots, M \quad (3.2)$$

$$g_j(x) \leq c_j \quad j = 1, \dots, r \quad (3.3)$$

Temos uma função (Equação 3.1) a ser minimizada obedecendo a dadas restrições (Equações 3.2 e 3.3), onde x são variáveis do sistema e b_i e c_j são parâmetros do modelo.

A programação não-linear na maioria dos casos não é um problema onde a busca das soluções seja uma tarefa simples, para isso, utiliza-se de mecanismos matemáticos para auxiliar na busca por soluções e até mesmo torna-las possíveis. Os modelos termodinâmicos abordados neste trabalho estão enquadrados no modelo de programação não-linear convexa, dessa forma o ponto de mínimo local encontrado será também o mínimo global devido a convexidade da função a qual esta solução pertence (Edgar, T. F. et al., 2001). O fato de uma função ser convexa facilita a busca do mínimo da mesma, pois para problemas com funções não-convexas, existem um conjunto de mínimos locais.

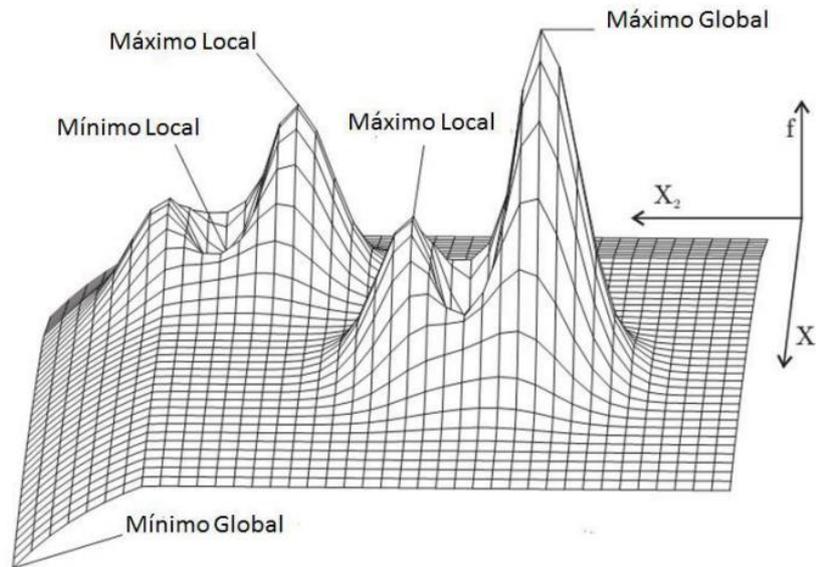
Em problemas de minimização, uma dada solução x é dita mínimo global quando não existir nenhuma outra solução x^* possível dentro do espaço de busca de forma que $f(x) > f(x^*)$. Em problemas de maximização, uma dada solução x é dita máximo global quando não existir nenhuma outra solução x^* possível dentro do espaço de busca de forma que $f(x^*) > f(x)$. A Figura 3.1 apresenta graficamente a existência de mínimos e máximos de uma função.

Uma função é dita convexa se quaisquer dois pontos dentro de seu domínio formar uma reta que não intercepta a função em nenhum ponto. As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam o comportamento de funções côncavas e convexas em sistemas.

Existem diversos métodos para a solução de problemas de otimização escritos na forma de programação não linear. Estes podem ser classificados como diretos e indiretos. Para os métodos diretos, as restrições são manipuladas de forma explícita, enquanto nos indiretos, este é resolvido como uma sequência de problemas sem restrição. O algoritmo

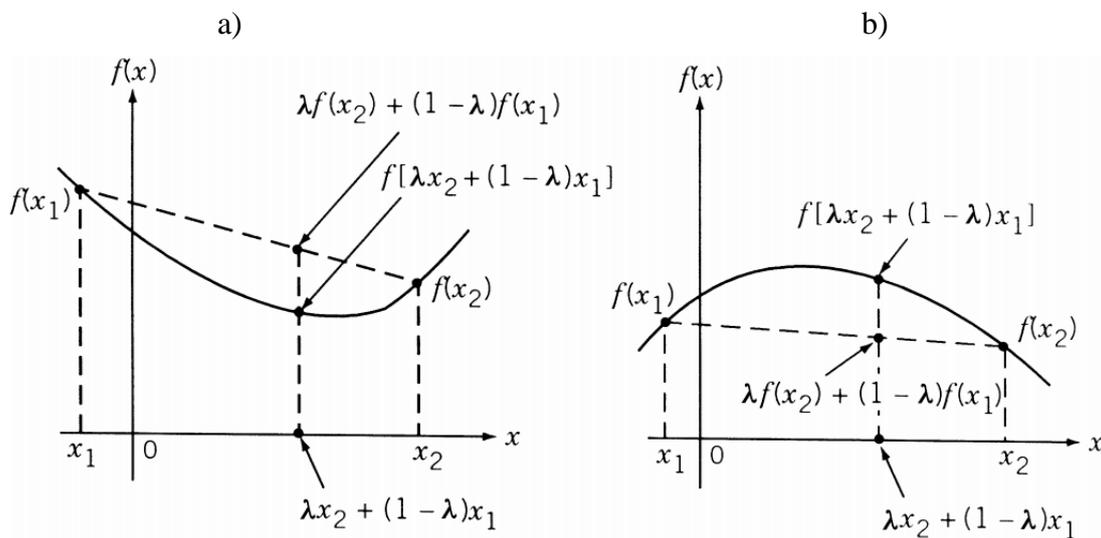
do gradiente reduzido generalizado (*GRG*) é muito empregado para a solução destes problemas (Rao, 2019).

Figura 3. 1: Existência de mínimos e máximos de uma função.



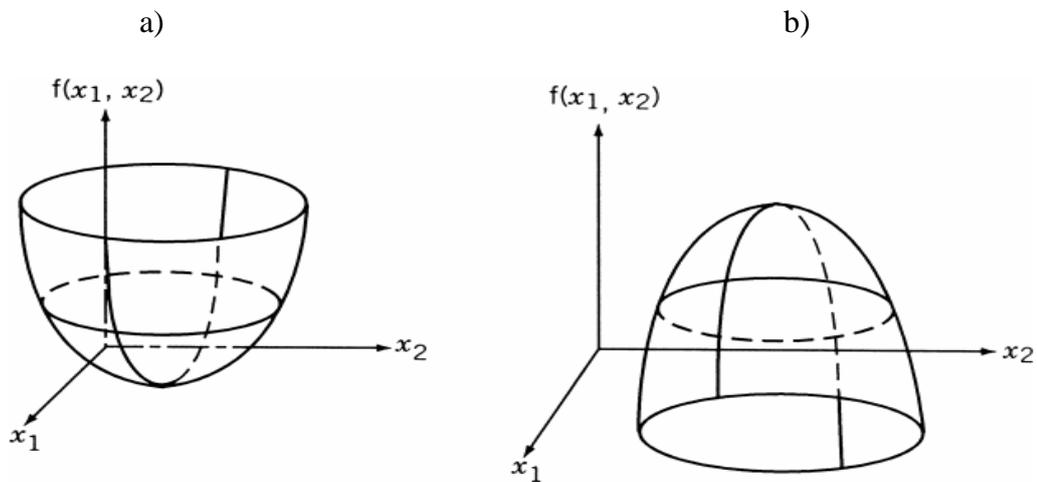
Fonte: Adaptado de Weise (2009)

Figura 3. 2: Comportamento de uma função em um sistema de uma dimensão (a: Função Convexa; b: Função Côncava).



Fonte: Editado de Rao (2019)

Figura 3. 3: Comportamento de uma função em um sistema de bidimensional (a: Função Convexa; b: Função Côncava).



Fonte: Editado de Rao (2019)

Para a solução de problemas de otimização é interessante a busca por *softwares* que contenham o algoritmo descrito. O *GAMS* (*General Algebraic Modeling System*) possui todas as ferramentas necessárias para solução dos problemas descritos. Com auxílio do *solver CONOPT*, o *GAMS* soluciona problemas não lineares utilizando o algoritmo GRG (Brooke *et al.*, 1998).

3.3. GAMS

Durante as décadas de 50 e 60 acontecia um progresso substancial no desenvolvimento de algoritmos e códigos computacionais para solução de problemas de programação matemática. No início dos anos 80 foram apresentados importantes sistemas de modelagem, dentre estes o *software Generalized Algebraic Modeling System* (GAMS), desenvolvido no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Banco Mundial em Washington (Mangasarian, 1994; Brooke *et al.*, 1998).

O GAMS foi desenvolvido com os seguintes propósitos (Brooke *et al.*, 1997):

- Fornecer uma linguagem de programação de alto nível para uma representação compacta de modelos grandes e complexos;
- Permitir mudanças na especificação dos modelos de forma simples e segura;
- Permitir relações algébricas enunciadas de forma não ambígua;
- Permitir descrições de modelos independentes dos algoritmos de solução.

O GAMS permite que problemas matemáticos sejam formulados na forma de programação não linear (*PNL*), programação linear (*PL*), programação interna mista (*PIM*), programação interna mista não linear (*PIMNL*) e outros.

O *software* é constituído de linguagem própria e os algoritmos de otimização são pré-programados o que permite ao usuário se concentrar somente no desenvolvimento do modelo já que sua linguagem é relativamente simples para programação (Trindade Júnior, 2011). A versão 23.9.5 do *software GAMS*, conta com os pacotes de resolução de programação não-linear. Um pacote eficiente para a solução de problemas de programação não-linear dentre as opções presente no *software GAMS* é o solver CONOPT. Este utiliza o método do Gradiente Reduzido Generalizado (*GRG*).

Para solução de problemas de programação utilizando o método do Gradiente Reduzido Generalizado, apresenta como critério de parada padrão no *GAMS* de $1 \cdot 10^{-7}$.

3.4. Algoritmo gradiente reduzido generalizado (*GRG*)

Carpentier et al., (1966) apresentaram o método Gradiente Reduzido Generalizado para resolução de problemas de programação não-linear. De forma geral, o *GRG* é uma extensão do método simplex para programação linear e objetiva manter a viabilidade das restrições no decorrer do processo iterativo de otimização.

O algoritmo *GRG* proposto por Carpentier e Abadie (1966) trata da solução de problemas de otimização não lineares nos quais a função objetivo pode ter não-linearidades de qualquer forma, contanto que essa função seja diferenciável. O método *GRG* busca a solução ótima através da região factível estabelecida por meio das restrições do problema.

Os Métodos de Direções Factíveis, do qual o *GRG* faz parte, apresenta três grandes vantagens (Köksoy and Computation, 2008):

1. Se o processo é finalizado antes da confirmação de otimização, o ponto terminal é factível pelo fato de que cada ponto gerado é factível;
2. O método gera uma sequência de convergência, isso assegura que o limiar da sequência deve estar, pelo menos, no mínimo local;
3. Não depende de estrutura de problema especial, como por exemplo a convexidade.

Uma desvantagem da utilização do método de busca GRG provém do fato de que é necessário que a estimativa inicial dos parâmetros seja próxima ao valor do ponto ótimo para que se tenha uma garantia de convergência para o ponto ótimo, no entanto, a maioria dos softwares que empregam GRG fornecem uma rotina de inicialização a fim de estimar um ponto inicial (Pacheco, 2017).

O *solver CONOPT* (pacote de otimização disponível no GAMS) utiliza o algoritmo GRG para a solução de problemas não lineares dadas restrições do sistema. O *CONOPT* é um solucionador para otimização não linear em larga escala desenvolvido e mantido pela ARKI Consulting & Development A/S em Bagsvaerd, Dinamarca. O método GRG original ajuda a obter confiabilidade e velocidade para modelos com alto grau de não linearidade, ou seja, modelos difíceis, e o *CONOPT* é geralmente preferível para modelos muito não lineares e para modelos onde a viabilidade é difícil de alcançar. Para a solução dos modelos termodinâmicos que serão apresentados no Capítulo 4 deste texto, será utilizado o *solver CONOPT 4* com auxílio ao GAMS.

CAPÍTULO

4

MODELAGEM TERMODINÂMICA

Este capítulo apresenta os conceitos de equilíbrio químico e de fases combinados além da formulação do mesmo como um problema de otimização escrito na forma de programação não linear. São apresentados os modelos termodinâmicos de minimização da energia livre de Gibbs ($\min G$), para sistemas condicionados a pressão (P) e temperatura (T) constantes, e de maximização de entropia ($\max S$), para sistemas condicionados a pressão e entalpia (H) constantes. Os modelos termodinâmicos descritos são as funções objetivos limitados pelas restrições de não negatividade do número de mols e pelo balanço de átomos para sistemas buscando o mínimo de energia de Gibbs. Para sistemas onde o objetivo é a maximização de entropia, deve-se adicionar como restrição a manutenção da entalpia além das restrições empregadas para a busca do mínimo da energia de Gibbs. Este capítulo descreve com detalhes as funções objetivas e as respectivas restrições para a solução do problema de equilíbrio químico e de fases combinados na forma de programação não linear.

4.1. Equilíbrio termodinâmico

O equilíbrio é buscado por sistemas que estão submetidos a gradientes de temperatura, pressão ou composição, que são forças motrizes para os processos de transferência de calor, quantidade de movimento e massa. Qualquer tendência de mudança é causada por alguma força motriz, dessa forma, o estado de equilíbrio indica que todas as forças se encontram perfeitamente equilibradas (Pereira, 2001; Smith *et al.*, 2007).

Para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e temperatura do sistema deve ser uniformes em todas as fases. O potencial químico também deve ter um valor uniforme em todas as fases que compõem o sistema. Portanto, a condição de equilíbrio é atingida quando as expressões apresentadas na Equação 4.1 são satisfeitas.

$$\begin{aligned}
 &\text{Equilíbrio Térmico: } T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \\
 &\text{Equilíbrio Mecânico: } P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \\
 &\text{Equilíbrio Químico: } \mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Além das restrições descritas na Equação 4.1, para um sistema em equilíbrio químico e de fases combinados a Equação 4.2 também deve ser satisfeita.

$$\sum_{i=1}^{NC} \nu_{ij} \mu_{ij} = 0; \quad j = 1, \dots, M; k = \alpha, \dots, \pi
 \tag{4.2}$$

Os sobrescritos (I, II, \dots, π) representam as fases e os subscritos (i) representam os componentes, NC representa o número de componentes presentes no sistema, j representa o índice de uma reação química, M é o número de reações químicas e ν_{ij} é o coeficiente estequiométrico de um componente i na reação j .

Dado um sistema fechado, o estado de equilíbrio é aquele no qual a energia de Gibbs total é um mínimo conforme a Equação 4.3, em relação a todas as possíveis mudanças de temperatura e pressão (Smith *et al.*, 2007).

$$(dG)_{T,P} \leq 0
 \tag{4.3}$$

É de extrema importância a predição do comportamento de sistemas reacionais de forma a verificar de que forma as condições operacionais influenciam a taxa de decomposição de reagentes e formação de produtos ao longo da reação. Tendo em vista que o princípio de que o mínimo de energia de Gibbs é uma condição necessária e suficiente para determinação do equilíbrio, este pode ser escrito como um problema de otimização. Autores como Letellier *et al.*, (2010), Ortiz *et al.*, (2011) e Macrì *et al.* (2020a) utilizaram a metodologia de minimização de energia de Gibbs para determinação das composições de equilíbrio de sistemas reacionais complexos obtendo resultados satisfatórios quando comparados a dados experimentais.

Segundo Freitas (2015), a abordagem da determinação dos problemas de equilíbrio como problemas de minimização da energia de Gibbs apresenta como principal vantagem o fato de que na obtenção da solução do problema não se faz necessário a suposição do número de fases, deve-se apenas permitir um número potencial de fases e

caso alguma fase não seja formada ao longo da reação, o número de mols totais nessa fase será nulo.

4.2. O equilíbrio escrito como um problema de minimização da energia de Gibbs

Para sistemas reativos com múltiplos componentes condicionado a pressões e temperaturas constantes, a condição de equilíbrio termodinâmico pode ser formulada como um problema de minimização de energia de Gibbs, sendo a energia de Gibbs dada por:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \mu_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \mu_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \mu_i^s \quad (4.4)$$

Onde NC é o número de componentes do sistema, n_i^k representa o número de mols do componente i e μ_i^k representa o potencial químico também do componente i em cada uma das possíveis k fases do sistema, sendo elas sólida (s), líquida (l) e gasosa (g).

O sistema na condição de mínima energia de Gibbs deve obedecer a três restrições, estas são a não negatividade do número de mols (Eq. 4.5), conservação do número de mols (Eq. 4.6) e a conservação de átomos (Eq. 4.7).

$$n_i^k \geq 0; i = 1, \dots, NC; k = 1, \dots, NF \quad (4.5)$$

$$\sum_{i=1}^{NF} n_i^k = n_i^0, \quad i = 1, \dots, NC \quad (4.6)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \left(\sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^0, \quad m = 1, \dots, NE \quad (4.7)$$

Onde NF representa o número de fases presentes, a_{mi} é o número de átomos do elemento m no componente i e n_i^0 é o número de mols inicial do componente i .

Vale ressaltar que a condição de conservação do número de mols é válida para sistemas em equilíbrio de fases na ausência de reações químicas, onde o número de mols do componente i deve estar distribuída entre as possíveis fases.

Castillo e Grosman (1981) descrevem a formulação geral do equilíbrio químico e de fases como um problema de otimização considerando a mistura de possíveis fases sólidas, líquidas e gasosa conforme a Equação 4.8.

$$G(T, P, n_i^s, n_i^l, n_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^g(T, P, y_i) n_i^g + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^l(T, P, x_i) n_i^l + \mu_i^s n_i^s \quad (4.8)$$

Onde os potenciais químicos para as respectivas fases são escritos como:

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P + RT \ln y_i + RT \ln \hat{\phi}_i \quad (4.9)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P_i^{sat} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (4.10)$$

$$\mu_i^s = \mu_i^0 \quad (4.11)$$

Onde x_i é a composição do componente i na fase líquida, y_i é a composição do componente i na fase gasosa, $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i , γ_i é o coeficiente de atividade do componente i e P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i .

Para o cálculo da pressão de saturação (P_i^{sat}) dos componentes constituintes do sistema pode ser calculada utilizando a equação de Antoine (Eq. 4.12).

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (4.12)$$

Onde A_i , B_i e C_i são os parâmetros da equação de Antoine para o componente i .

A Equação 4.8 considera a formação de três possíveis fases, sendo elas a fase sólida, gasosa e líquida. Tendo em vista que a decomposição térmica do metano ocorre a altíssimas temperaturas e baixas pressões, será desconsiderada a formação de componentes em fase líquida. Considerando também que o único componente possível de formação em fase sólida é coque, a Equação 4.13 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$G(T, P, n_i^s, n_i^l, n_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^g(T, P, y_i) n_i^g + \mu_{C(s)}^s n_{C(s)}^s \quad (4.13)$$

Os valores de $\mu_i^g(T, P)$ podem ser calculados a partir dos valores de formação nas condições de referência utilizando as seguintes relações termodinâmicas:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^g}{RT} \right) = -\frac{\bar{H}_i^g}{RT^2}, i = 1, \dots, NC \quad (4.14)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i^g}{\partial T} \right) = Cp_i^g, i = 1, \dots, NC \quad (4.15)$$

Onde o Cp_i^g é a capacidade calorífica do componente i e pode ser escrito na forma de equações polinomiais. A Equação 4.16 apresenta um polinômio possível para o cálculo da capacidade calorífica do componente i tomando como referência os parâmetros apresentados por Smith et al., (2000).

$$Cp_i^g = Cp_{a,i} + Cp_{b,i}T + Cp_{c,i}T^2 + \frac{Cp_{d,i}}{T^2} \quad (4.16)$$

Onde $Cp_{a,i}$, $Cp_{b,i}$, $Cp_{c,i}$ e $Cp_{d,i}$ são parâmetros tabelados para o cálculo da capacidade calorífica do componente i .

Para obter uma expressão que descreva o potencial químico em fase gasosa, é necessário resolver a Equação 4.15 substituindo a Equação 4.16 para o cálculo da capacidade calorífica. Integrando a Equação 4.15 de T_o a T :

$$\int_{H_i^o(T_o)}^{H_i^o(T)} d\bar{H}_i = \int_{T_o}^T Cp_i^g dT \quad (4.17)$$

$$\int_{H_i^o(T_o)}^{H_i^o(T)} d\bar{H}_i = \int_{T_o}^T Cp_{a,i} + Cp_{b,i}T + Cp_{c,i}T^2 + \frac{Cp_{d,i}}{T^2} dT \quad (4.18)$$

Onde T_o é igual a 298,15 K e H_i^o é a entalpia de formação no estado de referência. Como resultado da interação obtêm-se a Equação 4.19:

$$\bar{H}_i(T) = H_i^o + Cp_{a,i}(T - T_o) + \frac{Cp_{b,i}}{2}(T^2 - T_o^2) + \frac{Cp_{c,i}}{3}(T^3 - T_o^3) - Cp_{d,i} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (4.19)$$

Para o cálculo do potencial químico da fase gasosa, resta substituir a Equação 4.19 na Equação 4.14 integrando-a de T_o a T , de forma que $\mu_i^o = \Delta G_{f,i}^o$ e $H_i^o = \Delta H_{f,i}^o$.

$$\mu_i^g = \left(\frac{T}{T_o} \right) \Delta G_{f,i}^o + \left(1 - \frac{T}{T_o} \right) \Delta H_{f,i}^o - Cp_{a,i} \left(T \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) - T - T_o \right) - \frac{Cp_{b,i}}{2} (T^2 - 2TT_o + T_o^2)$$

$$-\frac{Cp_{c,i}}{3}(T^3 - 3TT_o^3 + 2T_o^3) + Cp_{d,i} \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_o^2} \right) + \frac{1}{T_o} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right] \quad (4.20)$$

Conforme apresentadas as Equações 4.9 e 4.10, faz-se necessário o cálculo dos coeficientes de atividade e fugacidade para o cálculo dos potenciais químicos das fases gasosa e líquida, respectivamente, para sistemas que apresentam fortes desvios da idealidade. Para determinar o coeficiente de fugacidade na fase gasosa, podem ser utilizadas as equações de estado como a de Peng-Robinson (Peng *et al.*, 1976), Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) e equações tipo virial. Mesmo que não se faça necessário neste trabalho, o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida pode ser obtido através dos modelos de Gibbs de excesso, tais como o NRTL (Non-Random-Two-Liquid) (Renon and Prausnitz, 1968), UNIQUAC (Abrams and Prausnitz, 1975) e UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975).

Para casos onde o comportamento dos componentes do sistema se aproxima da idealidade, não se faz necessário o cálculo dos coeficientes de atividade e fugacidade, estes podem ser considerados iguais a 1 ($\phi = 1$ e $\gamma = 1$) (Gomes De Azevedo, 1995).

Considerando que os coeficientes de atividade e fugacidade são iguais a 1, as Equações 4.9 e 4.10 podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P + RT \ln y_i \quad (4.21)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P_i^{sat} + RT \ln x_i \quad (4.22)$$

O processo de pirólise ocorre em altas pressões e baixas temperaturas, dessa forma será desconsiderada a possibilidade de formação de componentes em fase líquida. Será considerada a formação de componentes em fase gasosa e sólida. O cálculo dos potenciais químicos destas será discutido em seções posteriores.

Como foi discutido no Capítulo 3 deste trabalho, um problema de otimização pode ser dividido em função objetivo, restrições, variáveis e parâmetros. Para o problema em questão:

1. Função objetivo:

A energia de Gibbs é a função a ser minimizada;

2. Restrições:

A energia de Gibbs deve ser minimizada sujeita às restrições de não negatividade do número de mols (Eq.4.5), e da conservação do número de mols (Eq. 4.6) ou do balanço atômico (Eq. 4.7), para sistemas não-reativos ou reativos respectivamente;

3. Variáveis:

As variáveis de decisão são o número de mols das fases sólida, líquida e gasosa;

4. Parâmetros:

Os parâmetros que são os valores inalteráveis durante a otimização. Estes são T, P, P_i^{sat}, n_i^o e μ_i^o .

Dessa forma, a abordagem da minimização da energia de Gibbs a temperatura e pressão constantes, considerando as restrições de não negatividade do número de mols (Eq. 4.5) e de balanço de átomos (Eq. 4.7) pode ser escrita como um problema de programação não-linear da seguinte forma:

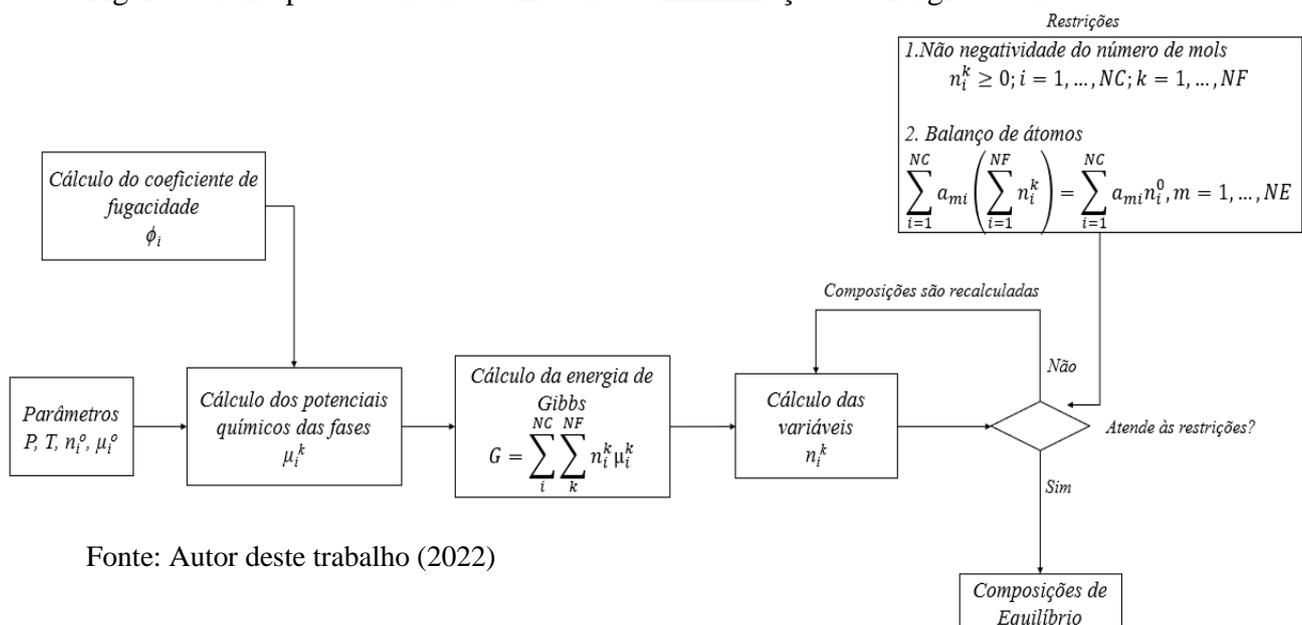
Minimizar:
$$G(T, P, n_i^g, n_i^s) = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \mu_i^k \tag{4.23}$$

Sujeita a:
$$n_i^k \geq 0; i = 1, \dots, NC; k = 1, \dots, NF \tag{4.24}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \left(\sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^o, m = 1, \dots, NE \tag{4.25}$$

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma simplificado das etapas de cálculo ao longo do cálculo das composições de equilíbrio buscando minimizar a energia de Gibbs.

Figura 4. 1: Etapas de cálculo do modelo de minimização da energia de Gibbs.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Para o cálculo dos coeficientes de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) será utilizada a equação virial truncada no segundo termo. A discussão acerca dessa metodologia será discutida na seção 4.2.1 deste capítulo.

4.2.1. Equação virial

O fator de compressibilidade (Eq. 4.26) é uma propriedade termodinâmica útil para a verificação de sistemas gasosos. Esta propriedade mede o grau de não idealidade de gases reais.

$$z \equiv \frac{Pv}{RT} \quad (4.26)$$

No limite quando $P \rightarrow 0$ todos os gases se comportam como reais, sendo $z = 1$ para gases ideais. Quando o fator de compressibilidade afasta-se da unidade é, por isso, uma medida do desvio que o gás apresenta ao comportamento de um gás ideal (Gomes De Azevedo, 1995). Para sistemas condicionados a altas pressões, os gases apresentam desvios à idealidade e por isso faz-se necessário verificar o quanto estes desviam da idealidade para assim prever o comportamento do sistema em função das condições operacionais do mesmo.

O fator de compressibilidade pode ser expressão como função analítica de V (forma de Leiden, Eq. 4.27) na forma de uma expansão em série de Taylor.

$$z = z_0 + \sum_n \beta_n \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right)^n \quad (4.27)$$

A Equação 4.27 é denominada como equação virial em volume. O termo β_n descreve os coeficientes virial da série em volume conforme apresenta a Equação 4.28.

$$\beta_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n z}{\partial \rho^n} \right)_{T,x,v_0} \quad (4.28)$$

Onde:

$$\rho = \frac{1}{V} \quad (4.29)$$

O subscrito 0 (z_0, v_0) diz respeito ao estado de referência em função do qual a série é desenvolvida. O fator de compressibilidade do estado de referência (Eq. 4.30) é aquele onde a temperatura e composição referem-se à mistura, o volume (v_0) é dado à alguma pressão de referência (P_0).

$$z_0 = \frac{P_0 v_0}{RT} \quad (4.30)$$

Tomando como referência o gás ideal a pressão igual a zero, então:

$$\begin{cases} P_0 = 0 \\ z_0 = 1 \\ v_0 = \infty \end{cases} \quad (4.31)$$

Aplicando as condições descritas na Equação 4.31, as Equações 4.27 e 4.28 podem ser reescritas conforme apresentam as Equações 4.32 e 4.33, respectivamente.

$$z = 1 + \sum_n \beta_n \frac{1}{v^n} \quad (4.32)$$

$$\beta_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n z}{\partial \rho^n} \right)_{T,x,v_0=\infty} \quad (4.33)$$

É possível expandir a Equação 4.33 e assim obter as definições para os coeficientes virial em série de volume.

$$B \equiv \beta_1 = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial z}{\partial \rho} \right)_{T,x,v_0=\infty} \quad (4.34)$$

$$C \equiv \beta_2 = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \rho^2} \right)_{T,x,v_0=\infty} \quad (4.35)$$

$$D \equiv \beta_3 = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^3 z}{\partial \rho^3} \right)_{T,x,v_0=\infty} \quad (4.36)$$

$$\beta_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n z}{\partial \rho^n} \right)_{T,x,v_0=\infty}$$

Como convenção, o primeiro coeficiente virial é igual a 1, dessa forma, B é o segundo coeficiente virial, C é o terceiro coeficiente virial, D é o quarto e para os demais faz-se da mesma maneira. Dadas as definições dos coeficientes virial, a Equação 4.32 pode ser reescrita conforme apresenta a Equação 4.37.

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (4.37)$$

Os coeficientes virial são característicos do potencial de interação entre as partículas que constituem o sistema. O segundo coeficiente virial (B) representa os desvios da idealidade causados por interações entre duas moléculas. O terceiro coeficiente virial (C) descreve os desvios provocados por interações entre três moléculas, e assim por diante (Lee, 1969).

O segundo coeficiente virial refere-se a interações entre duas moléculas e pode ser escrito como função das frações molares e dos parâmetros B_{ij} , estes são parâmetros característicos para as possíveis misturas entre moléculas do tipo i com moléculas do tipo j , descrevendo uma interação específica i - j . Para uma mistura multicomponentes, o segundo coeficiente virial é o somatório dos coeficientes individuais ponderados pela composição da mistura. O segundo termo virial para um sistema multicomponente pode ser escrito como apresenta a Equação 4.38.

$$B = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} y_i y_j B_{ij} \quad (4.38)$$

Truncando a equação virial no segundo termo da série:

$$z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (4.39)$$

A Equação 4.39 é uma equação relativamente simples para o cálculo do fator de compressibilidade em função da pressão, temperatura e do segundo termo virial. A

Equação 4.40 expressa uma relação matemática entre o fator de compressibilidade e o coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$).

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP \quad (4.40)$$

Aplicando a Equação 4.39 na Equação 4.40, obtemos uma relação para o cálculo dos coeficientes de fugacidade em função do segundo termo virial, pressão e temperatura.

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[2 \sum_{j=1}^{NC} y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (4.41)$$

Uma forma relativamente simples para estimar o segundo coeficiente virial é através da lei dos estados correspondentes. Pitzer e Curl (1955) propuseram uma expressão para o cálculo do segundo coeficiente virial para moléculas não polares. Em seguida esta expressão foi modificada por Tsonopoulos (1974) e é escrita conforme a Equação 4.42.

$$B_{ij} = \frac{RT_{c_{ij}}}{P_{c_{ij}}} \left(B_{ij}^{(o)} + \omega_{ij} B_{ij}^{(1)} \right) \quad (4.42)$$

Onde P_c e T_c são a pressão crítica e temperatura crítica, respectivamente. B_{ij}^0 (Eq. 4.43) e B_{ij}^1 (Eq. 4.44) são funções da temperatura e ω é o fator acêntrico.

$$B_{ij}^{(o)} = 0,083 - \frac{0,422}{T_{r_{ij}}^{1,6}} \quad (4.43)$$

$$B_{ij}^{(1)} = 0,139 - \frac{0,172}{T_{r_{ij}}^{4,2}} \quad (4.44)$$

Onde T_r (Eq. 4.45) é a temperatura reduzida do composto.

$$T_r = \frac{T}{T_{c_{ij}}} \quad (4.45)$$

A expressão proposta por Pitzer e Curl (1955) e corrigida por Tsonopoulos (1974) serve para o cálculo do segundo coeficiente virial para componentes puros e cruzados. Faz-se necessário expressões que relacionem as propriedades dos componentes que

constituem o sistema. As propriedades críticas e o fator acêntrico dos componentes puros são utilizados para o cálculo das propriedades cruzadas através de médias aritméticas ou geométricas. Devem ser recalculadas as temperaturas críticas (Eq. 4.46), volumes molares críticos (Eq. 4.47), fatores de compressibilidade crítico (Eq. 4.48) e pressões críticas (Eq. 4.49) além do fator acêntrico cruzado (Eq. 4.50).

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - k_{ij}) \quad (4.46)$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.47)$$

$$z_{cij} = \frac{z_{ci} + z_{cj}}{2} \quad (4.48)$$

$$P_{cij} = \frac{z_{cij} RT_{cij}}{V_{cij}} \quad (4.49)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_{ci} + \omega_{cj}}{2} \quad (4.50)$$

A Equação 4.46 apresenta o cálculo das temperaturas críticas cruzadas para os componentes que constituem o sistema. O termo k_{ij} é um parâmetro de interação binária. Para sistemas constituídos por moléculas de natureza semelhantes o parâmetro k_{ij} será muito pequeno de forma que este pode ser desconsiderado. Para sistemas constituídos por moléculas de natureza distintas entre si, o parâmetro k_{ij} pode ser descrito conforme a Equação 4.51.

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(V_{ci} V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (4.51)$$

Esta metodologia apresenta como vantagem o fato de que a estimação do segundo coeficiente virial é possível, quando não há disponibilidade de dados experimentais (Smith *et al.*, 2007). Além disso, a aplicação da equação virial apresenta baixa complexidade matemática quando comparada às equações cúbicas de estado, de forma, que a busca pelo mínimo global requerido no processo de otimização possa ser alcançada com menores esforços computacionais.

Essa metodologia foi utilizada pelo grupo de pesquisa deste trabalho para verificação de sistemas de maior complexidade, como por Freitas (2015), apresentando bons resultados. Dessa forma, esta proposta se mostra adequada para a verificação da reação de craqueamento do metano, aliando complexidade e robustez para a solução dos problemas de otimização propostos.

4.2.2. Formação de componentes em fase sólida

O processo de craqueamento do metano gera dois possíveis componentes, hidrogênio e carbono na fase sólida (coque) (Hermes, 2010). A seção 4.2.1 deste capítulo descreve a correção da não-idealidade da fase gasosa através do cálculo do coeficiente de fugacidade. Neste trabalho, o cálculo do potencial químico para a fase sólida será considerado como sendo ideal.

Smith, Ness e Abbott (2007) apresentam a Equação 4.52 para o cálculo do calor específico de sólidos.

$$\frac{Cp_i^s}{R} = A_i + B_i T + D_i T^{-2} \quad (4.52)$$

Onde A_i , B_i e D_i são parâmetros tabelados para o cálculo da capacidade calorífica do componente em fase sólida conforme consta no Apêndice C de Smith, Ness e Abbott (2007).

Para obter uma expressão que descreva o potencial químico em fase sólida, é necessário resolver a Equação 4.15 substituindo a Equação 4.52 para o cálculo da capacidade calorífica. Integrando a Equação 4.53 de T_o a T :

$$\int_{H_i^o(T_o)}^{H_i^o(T)} d\bar{H}_i = \int_{T_o}^T Cp_i^s dT \quad (4.53)$$

$$\int_{H_i^o(T_o)}^{H_i^o(T)} d\bar{H}_i = R \int_{T_o}^T A_i + B_i T + D_i T^{-2} dT \quad (4.54)$$

Como resultado da interação obtém-se a Equação 4.55:

$$\bar{H}_i(T) = H_i^o - RT \int_{T_o}^T \frac{A(T-T_o)}{T^2} + \frac{B(T^2-T_o^2)}{2T^2} + \frac{D}{T^2} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) dT \quad (4.55)$$

Para o cálculo do potencial químico da fase gasosa, resta substituir a Equação 4.55 na Equação 4.14 integrando-a de T_o a T , de forma que $\mu_i^o = \Delta G_{f,i}^o = 0$ e $H_i^o = \Delta H_{f,i}^o = 0$.

$$\mu_i^s(T) = \left(1 - \frac{T}{T_o} \right) \left[\frac{D_i R}{T_o} - \frac{D_i R}{2} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_o} \right) - \frac{B_i R T_o^2}{2} - A_i R T_o \right] - \frac{B_i R}{2} (T^2 - T_o T) - A_i R T \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) \quad (4.56)$$

Dessa forma, as Equações 4.20 e 4.56 apresentam as relações necessárias para o cálculo dos potenciais químicos das fases gasosa e sólida, respectivamente.

4.3. O equilíbrio escrito como um problema de maximização de entropia

Sob condições de pressão (P) e entalpia (H) constantes, o equilíbrio pode ser determinado pelo máximo da entropia (Rossi *et al.*, 2011). A formulação do equilíbrio como um problema de maximização de entropia é interessante para determinação da temperatura de equilíbrio do sistema principalmente em reações exotérmicas (Freitas, A. C. and Guirardello, R., 2012).

Segundo Freitas (2015), para um problema de maximização de entropia as variáveis são o número de mols das fases solidas, líquida e gasosa, a temperatura do sistema, a entropia do sistema e todas as quantidades que dependem destes. Um problema de maximização de entropia pode ser escrito da seguinte forma:

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g S_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l S_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s S_i^s \quad (4.57)$$

Onde n_i^k representa o número de mols do componente i na fase k , onde os subíndices g , l e s referem-se aos estados gasoso, líquido e sólido da matéria.

A metodologia de maximização de entropia deve obedecer às mesmas restrições empregadas para a metodologia de minimização de energia de Gibbs, no entanto, a manutenção da entalpia do sistema é também uma restrição. A Equação 4.58 descreve a manutenção da entalpia do sistema, onde a soma das entalpias ao longo da reação deve ser igual a soma das entalpias dos componentes no estado inicial.

$$\sum_{i=1}^{NC} (n_i^s H_i^s + n_i^l H_i^l + n_i^g H_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^o H_i^o = H^o \quad (4.58)$$

Para determinar a entropia de cada componente na mistura e o balanço de entalpia, pode-se utilizar as seguintes relações termodinâmicas:

$$\bar{S}_i^k = - \left(\frac{\partial \mu_i^k}{\partial T} \right)_{P, n_i^k} \quad (4.59)$$

$$\frac{\bar{H}_i^k}{RT^2} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^k}{T} \right)_{P, n_i^k}, i = 1, \dots, NC \quad (4.60)$$

Onde \bar{H}_i^k é a entalpia parcial molar do componente i na fase k . O termo μ_i^k é o potencial químico do componente i na fase k e \bar{S}_i^k é a entropia molar do componente i na fase k .

De forma semelhante ao que foi feito para o cálculo da energia de Gibbs, integrando a Equação 4.59 combinada com a Equação 4.16, a entropia pode ser escrita em função da capacidade calorífica da seguinte forma:

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^o + \int_{T_o}^T \frac{Cp_{d,i}^g}{T} dT \quad (4.61)$$

Resolvendo a Equação 4.61 com a expressão para o cálculo da capacidade calorífica da fase gasosa anteriormente demonstrada, tem-se:

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^o + \int_{T_o}^T \frac{Cp_{a,i} + Cp_{b,i}T + Cp_{c,i}T^2 + \frac{Cp_{d,i}}{T^2}}{T} dT \quad (4.62)$$

Resolvendo a integral:

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^o + Cp_{a,i} \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + Cp_{b,i} (T - T_o) + \frac{Cp_{c,i}}{2} (T^2 - T_o^2) - \frac{Cp_{d,i}}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_o^2} \right) \quad (4.63)$$

Onde:

$$\bar{S}_i^o = \frac{\bar{H}_i^o - \bar{G}_i^o}{T_o} - R \ln P - R \ln y_i \quad (4.64)$$

Substituindo a Equação 4.64 na Equação 4.63, tem-se a equação para o cálculo da entropia total do sistema (Eq. 4.65).

$$S_i = \frac{\overline{H}_i^o - \overline{G}_i^o}{T_o} - R \ln P - R \ln y_i + C_{P_{a,i}} \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + C_{P_{b,i}} (T - T_o) + \frac{C_{P_{c,i}}}{2} (T^2 - T_o^2) - \frac{C_{P_{d,i}}}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_o^2} \right) \quad (4.65)$$

De forma semelhante à discussão feita para a metodologia de minimização de energia de Gibbs, um problema de otimização pode ser dividido em função objetivo, restrições, variáveis e parâmetros. Para a metodologia de maximização de entropia:

1. Função objetivo:

A entropia é a função a ser maximizada;

2. Restrições;

A entropia deve ser maximizada sujeita às restrições de não negatividade do número de mols (Eq. 4.5), e da conservação do número de mols (Eq. 4.6) ou do balanço atômico (Eq. 4.7), para sistemas não-reativos ou reativos respectivamente. Além das restrições já discutidas, para a maximização de entropia a manutenção da entalpia (Eq. 4.58) passa a ser uma restrição;

3. Variáveis:

As variáveis de decisão são o número de mols das fases sólida, líquida, gasosa além da temperatura do sistema;

4. Parâmetros:

Os parâmetros que são os valores inalteráveis durante a otimização. Estes são P , P_i^{sat} e μ_i^0 .

Dessa forma, a abordagem da maximização de entropia a entalpia e pressão constantes, considerando as restrições de não negatividade do número de mols, o balanço de átomos e a manutenção da entalpia pode ser escrita como um problema de programação não-linear da seguinte forma:

$$\text{Minimizar:} \quad S(T, H, n_i^g, n_i^s) = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k S_i^k \quad (4.66)$$

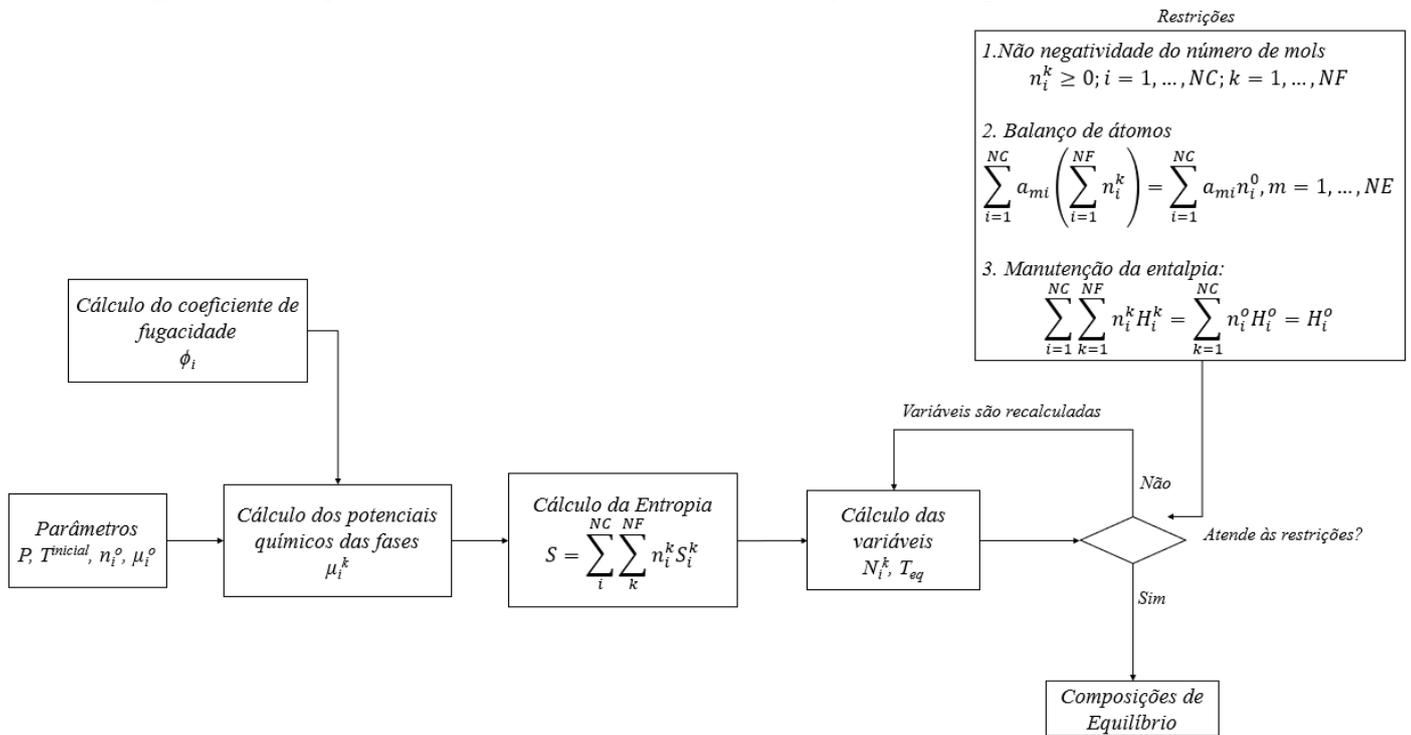
$$\text{Sujeita a:} \quad n_i^k \geq 0; i = 1, \dots, NC; k = 1, \dots, NF \quad (4.67)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \left(\sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^o, m = 1, \dots, NE \quad (4.68)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} \left(n_i^g H_i^g + n_i^l H_i^l + n_i^s H_i^s \right) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^o H_i^o = H^o \quad (4.69)$$

A Figura 4.2 apresenta um fluxograma simplificado das etapas de cálculo ao longo do cálculo das composições e temperatura de equilíbrio buscando maximizar a entropia do sistema.

Figura 4. 2: Etapas de cálculo do modelo de maximização da entropia.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

4.4. Consideração do efeito de catalisadores

Além das restrições impostas para aplicação da metodologia de minimização da energia de Gibbs e maximização de entropia, conforme apresentado neste capítulo, ao analisar os efeitos dos catalisadores sob a reação de craqueamento do metano, devem ser impostas as restrições que os catalisadores impõem ao comportamento da reação. Algo semelhante ao que é proposto por este projeto, foi abordado por Marques e Guirardello (2019) quando ao realizarem a análise termodinâmica da síntese de Fischer-Tropsch utilizando a metodologia de minimização de energia de Gibbs, além das restrições apresentadas nas Equações de 4.5 e 4.7, foram impostas restrições sobre a formação de produtos ao longo da reação, não considerando a formação de metano e considerando somente a formação dos produtos típicos da reação de Fischer-Tropsch.

Freitas (2012) ao verificar o efeito de catalisadores sob as reações envolvidas na reforma do metano, verificou que alguns catalisadores inibiam a formação de coque ao longo da reação. Essa restrição foi imposta impossibilitando a formação de componentes em fase sólida, tendo em vista que o coque é o único componente possível a ser formado em fase sólida ao longo da reforma do metano.

Os modelos termodinâmicos abordados neste capítulo serão resolvidos no software *GAMS 23.9.5*, com auxílio do *solver CONOPT3*, este utiliza o método de busca *GRG* (Gradiente Reduzido Generalizado) para busca por soluções de problemas não-lineares. A utilização do algoritmo *GRG*, por meio do *solver CONOPT 3* junto ao software *GAMS* para a solução de problemas semelhantes ao apresentado neste capítulo é bem consolidada pelo grupo de pesquisa deste trabalho, apresentando ótimos resultados.

CAPÍTULO

5

ABORDAGEM TERMODINÂMICA DAS ROTAS DE CONVERSÃO DO METANO EM HIDROGÊNIO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos para a reforma a vapor e oxidação parcial do metano com objetivo de comparar estas rotas com o processo de craqueamento térmico do metano. Os resultados foram obtidos utilizando os modelos termodinâmicos de minimização de energia de Gibbs e da maximização da entropia, simulando condições operacionais de reatores isotérmicos e adiabáticos, respectivamente. Tendo em vista a ausência de dados experimentais da reação de craqueamento térmico do metano para a validação das metodologias, esta será realizada com dados experimentais reportados na literatura para as reações de reforma a vapor do metano condicionada a um reator isotérmico, dados que serão utilizados para validar a metodologia de minimização da energia de Gibbs, e dados da oxidação parcial do metano condicionado a um reator adiabático para a validação dos resultados obtidos pela metodologia de maximização de entropia.

O metano é o componente predominante no gás natural, de 83 a 97% do volume total deste é constituído por metano segundo Guéret et al. (1997). O alto teor de átomos de hidrogênio nesta molécula faz desta muito atrativa para processos de conversão da mesma em hidrogênio para posteriores aplicações. A maior parte do hidrogênio gerado em escala industrial se deve ao processo de reforma a vapor do metano (Freitas, 2012). Este apresenta bons índices de formação de hidrogênio, porém é intensivo em energia e requer purificação dos produtos após o processo. Como alternativa para reduzir os custos energéticos para a produção de hidrogênio, o processo de oxidação parcial do metano apresenta-se como uma rota eficiente para a produção de hidrogênio. Este por sua vez é moderadamente exotérmico, dispensando assim altas cargas térmicas para desenvolvimento do mesmo (York *et al.*, 2003). A Tabela 5.1 apresenta um comparativo geral dos processos de reforma a vapor do metano e oxidação parcial do metano com o processo de craqueamento térmico do metano.

Tabela 5. 1: Características das rotas de conversão do metano em hidrogênio e gás de síntese (syngas).

Processo	Reação	ΔH_{298} (kJ/mol)	Condições operacionais	Aplicação industrial	Vantagens	Problemas operacionais
Reforma a vapor do metano	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206.000	T > 800°C Baixas pressões	Produção de H_2 e gás de síntese.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Baixa deposição de carbono sólido; 2. Fácil separação de produtos. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Processo intensivo em energia; ✓ Requer purificação posterior.
Oxidação parcial do metano	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	-36.000	T > 1000°C Baixas pressões	Produção de H_2 e gás de síntese.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Reação exotérmica, dispensa o uso de grandes quantidades de energia; 2. Razão H_2/CO próxima de 2, ideal para aplicação em F-T; 3. Emissão quase nula de CO_2. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ O uso de O_2 eleva os custos do processo; ✓ Formação de pontos quentes.
Craqueamento do metano	$CH_4 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2$	74.850	T > 1000°C Baixas pressões	Produção de H_2 .	<ol style="list-style-type: none"> 1. Processo livre da formação de CO_x; 2. Fácil separação de produtos. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Formação excessiva de carbono sólido.

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

A Tabela 5.1 apresenta um comparativo dos principais processos de conversão de metano em hidrogênio, reforma a vapor e oxidação parcial do metano, com o processo de craqueamento térmico do metano. O processo de reforma a vapor do metano ocorre na presença de vapor d'água a temperaturas acima de 800°C e a pressões próximas da pressão atmosférica apresentando como principal produto o hidrogênio conforme apresenta a Tabela 5.1 (Trimm, 1999; Kusakabe *et al.*, 2004). A estequiometria sugere que seja utilizado 1 mol de H_2O por mol de CH_4 , os efeitos da composição serão discutidos nas demais seções deste capítulo.

Mesmo sendo a rota mais empregada industrialmente para conversão de metano em hidrogênio, o processo de reforma a vapor do metano apresenta como desvantagens a dependência excessiva de energia e a necessidade de purificação dos produtos após o processo. Estes agravantes induzem a busca por rotas alternativas de reforma do metano para minimizar os custos energéticos, como o processo de oxidação parcial do metano. Este é um processo mais econômico energeticamente para a geração de hidrogênio se comparado ao processo de reforma a vapor do metano (Corbo and Migliardini, 2007).

O processo de oxidação parcial do metano ocorre a oxidação do metano na presença de oxigênio para a produção de CO e H_2 conforme está apresentado na Tabela 5.1. A reação de oxidação parcial do metano é moderadamente exotérmica, dispensando assim a necessidade de altas cargas térmicas para aquecer o reator de oxidação. Além disso, os gases gerados ao longo do processo de oxidação parcial apresentam conteúdo de CO_2 extremamente baixo, não sendo necessário separar este produto dos demais. Em contrapartida, a necessidade de O_2 puro acrescenta custos consideráveis ao processo, pois o uso de Ar atmosférico apresenta altos teores de N_2 , componente indesejável para o agente oxidante (Kusakabe *et al.*, 2004).

Os processos de reforma a vapor do metano e de oxidação parcial do metano são os processos mais difundidos e são as rotas de conversão de metano em hidrogênio de maior aplicação industrial. Como alternativa a estes, o processo de craqueamento térmico do metano possui características ambientalmente atrativas, uma vez que o mesmo apresenta emissão zero de gases poluentes (Abánades *et al.*, 2011). O processo de craqueamento térmico do metano consiste na decomposição deste ocasionado por calor. Este processo acontece a temperaturas acima de 1000°C conforme apresenta a Tabela 5.1. A molécula de metano é decomposta em uma molécula de carbono sólido e duas de

hidrogênio sem nenhuma presença de gases poluentes. Este é o ponto alto desta metodologia, uma vez que o hidrogênio gerado pode ser destinado a processos de geração de energia e o carbono sólido pode ser destinado a outros processos além de que é de fácil armazenamento.

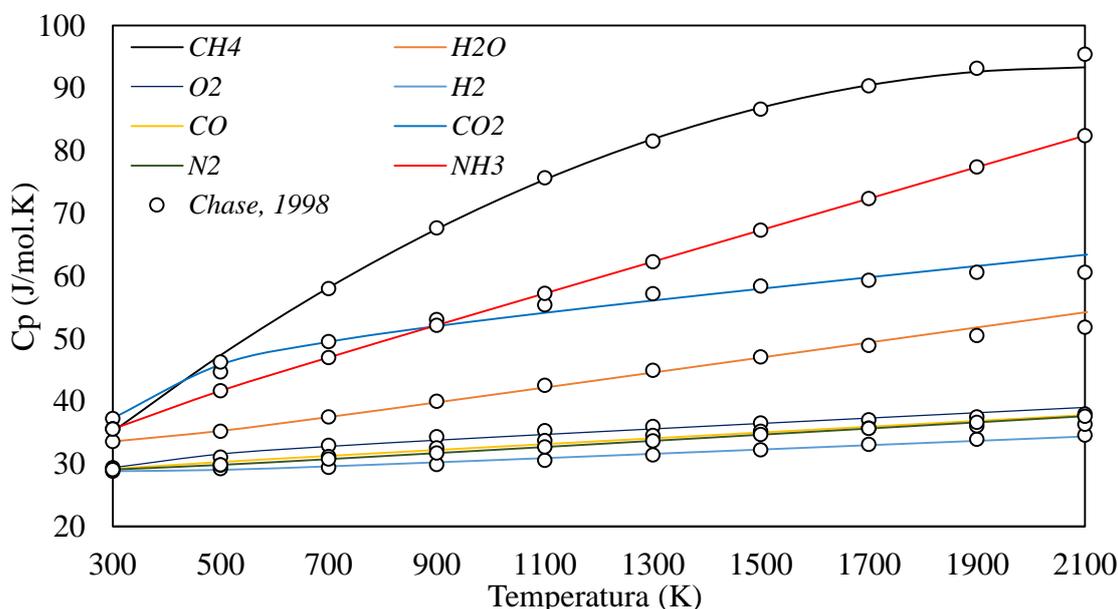
Deste ponto em diante, serão verificadas as principais características destas rotas de conversão do metano visando a produção de hidrogênio. As verificações serão realizadas do ponto de vista da termodinâmica, utilizando os modelos termodinâmicos de minimização de energia de Gibbs e maximização de entropia, simulando condições operacionais de reatores isotérmicos e adiabáticos, respectivamente, conforme descritos no Capítulo 4. O objetivo desta verificação é comparar as rotas de conversão de reforma a vapor e oxidação parcial do metano com respeito ao processo de craqueamento térmico da mesma matéria-prima caracterizando ambas as rotas para a produção de hidrogênio.

Após as verificações das rotas de conversão do metano, estas serão comparadas do ponto de vista da eficiência energética destes processos, levando em conta os gastos realizados com cargas térmicas e reagentes necessários para os processos de conversão com respeito aos produtos gerados por estes processos.

Tendo em vista que os demais processos de conversão do metano em hidrogênio ocorrem a altas temperaturas ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) conforme apresenta a Tabela 5.1, faz-se necessário que o equacionamento e as constantes utilizadas para o cálculo das capacidades caloríficas sejam válidos para toda a faixa de temperatura a qual os sistemas serão verificados, assim, a Figura 5.1 apresenta o comportamento das capacidades caloríficas do metano, oxigênio, água, hidrogênio, nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrogênio e amônia. Estas são os componentes verificados ao longo das reações de reforma a vapor do metano, oxidação parcial do metano e craqueamento térmico do metano. Os resultados calculados são apresentados junto de resultados reportados por Chase (1998) com o intuito de validar estes e conferir confiabilidade aos demais resultados a serem desenvolvidos neste capítulo.

O principal objetivo dessa verificação é certificar que a Equação 4.22 representa bem as capacidades caloríficas para todos os componentes envolvidos no estudo. Os resultados apresentados na Figura 5.1 indicam boa aproximação das capacidades caloríficas calculadas utilizando a Equação 4.22, apresentada por Smith et al. (2000) com respeito aos resultados apresentados por Chase (1998).

Figura 5. 1: Capacidades caloríficas dos componentes considerados durante as simulações calculados utilizando a equação e parâmetros reportados por Smith et al. (2001) comparados a dados reportados por Chase (1998).



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

A Tabela 5.2 apresenta um resumo das verificações que serão realizadas em cada processo de conversão.

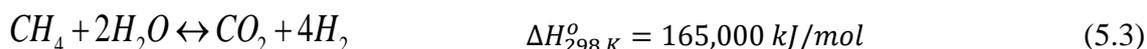
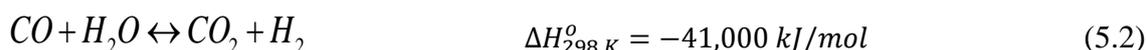
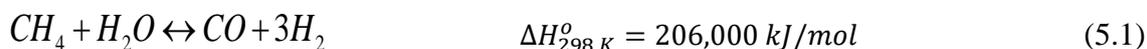
Tabela 5. 2: Resultados e condições operacionais verificadas dos processos de conversão do metano em hidrogênio.

Processo	Resultados verificados	Condições operacionais
Reforma a vapor do metano	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Formação de hidrogênio considerando a formação do coque; ✓ Formação de hidrogênio na ausência de formação de coque; ✓ Caracterização térmica do processo. 	T = 600 a 1600 K P = 1 a 10 atm
Oxidação parcial do metano	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Formação de hidrogênio considerando a formação do coque; ✓ Formação de hidrogênio na ausência de formação de coque; ✓ Caracterização térmica do processo. 	T = 600 a 1600 K P = 1 a 10 atm
Craqueamento do metano	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Formação de hidrogênio; ✓ Caracterização térmica do processo; ✓ Efeito da inserção de hidrogênio na corrente de alimentação junto ao metano; ✓ Otimização do processo condicionado a reatores adiabáticos. 	T = 500 a 2100 K P = 1 a 50 atm

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

5.1. Reforma a vapor do metano

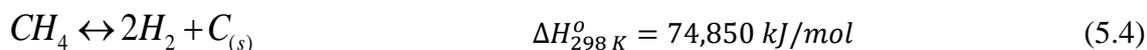
A reforma a vapor do metano é o processo dominante na produção de hidrogênio (Oliveira, 2019). Esta reação ocorre a temperaturas acima de 800°C, baixas pressões em meio aquoso, o que minimiza os efeitos de formação de carbono sólido (Cesário, 2013). A reforma a vapor do metano é uma reação entre vapor d'água e hidrocarbonetos que forma uma mistura de H_2 , CO e CO_2 . Xu e Froment (1989) reportam a abordagem cinética das reações de reforma a vapor do metano. Após a investigação de diversas possibilidades, Xu e Froment (1989) concluíram que a cinética desta pode ser descrita por três reações: a reforma a vapor do metano (Eq. 5.1), reação de deslocamento de água (Eq. 5.2) e a reação de metanação (Eq. 5.3).



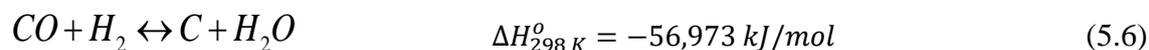
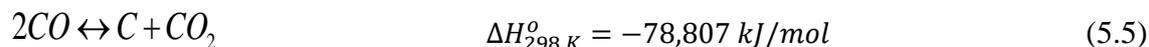
As principais reações que ocorrem ao longo do processo de reforma a vapor do metano são as reações de conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio (Eq. 5.1) e a reação de *water-gas-shift* (Eq. 5.2), respectivamente (Satterfield, 1991; Trimm, 1997).

O principal problema do processo de reforma a vapor do metano é a deposição de coque na superfície dos catalisadores que desencadeia a desativação dos mesmos. Uma forma de contornar este problema é diminuir a razão entre hidrocarbonetos e vapor de água, diminuindo assim a formação de carbono sólido ao longo do processo (Satterfield, 1991; Borowiecki and Machocki, 1999). Dessa forma, deve-se verificar as possíveis rotas de formação de carbono sólido neste processo.

Além das reações apresentadas anteriormente, considerando a formação de coque ao longo da processo, deve-se considerar a ocorrência da reação de craqueamento do metano conforme apresenta a Equação 5.4 (Hou and Hughes, 2001).



Segundo Arkers e Camp (1955), ainda buscando prever a formação de carbono sólido ao longo das reações de reforma a vapor do metano, devem ser consideradas mais duas possíveis reações, estas são apresentadas nas Equações 5.5 e 5.6.



A altas temperaturas, acima de 910 K, a taxa de formação de carbono sólido ao longo das reações apresentadas nas Equações 5.5 e 5.6 são quase nulas ($< 10^{-6}$ mols de C_s). Dessa forma, a formação de carbono sólido ao longo das reações de reforma a vapor do metano pode ser considerada unicamente através da reação de craqueamento térmico, apresentada na Equação 5.4 (Van Hook, 1980).

Estudos reportados na literatura discutem efeitos de catalisadores sobre o processo de reforma a vapor do metano. Se tratando de simulações para obtenção de composições nas condições de equilíbrio utilizando o método de minimização de energia de Gibbs, para incluir o efeito de um catalisador que tenha potencial de inibir a formação de carbono sólido, basta desconsiderar a possibilidade de formação de componentes em fase sólida. Freitas (2012) apresenta um estudo acerca da análise termodinâmica da produção de gás de síntese e de hidrogênio por meio da reação de reforma a vapor do metano. O autor busca verificar as condições que maximizam a formação dos componentes desejados e com algumas modificações no algoritmo da metodologia de minimização de energia de Gibbs, consegue incluir o efeito de catalisadores sobre as reações de reforma a vapor do metano.

Este processo apresenta considerável importância e inúmeros autores reportam resultados experimentais para as reações de reforma a vapor do metano em diversas condições operacionais. Afim de validar os resultados das composições de equilíbrio obtidos pela metodologia de minimização da energia de Gibbs, serão utilizados dados experimentais reportados por Rakass et al. (2006) e Schadel et al. (2009). Os experimentos conduzidos por Rakass et al. (2006) foram realizados a 1 atm com alimentação formada por 1 mol de metano e 2 mols de água para temperaturas entre 300 e 800°C, estes utilizaram níquel em pó não suportado como catalisador, este favorece a conversão de metano ao longo da reação. Os dados reportados por Schadel et al. (2009) foram obtidos a 1.05 atm com alimentação formada por 1 mol de metano e 2.2 mols de

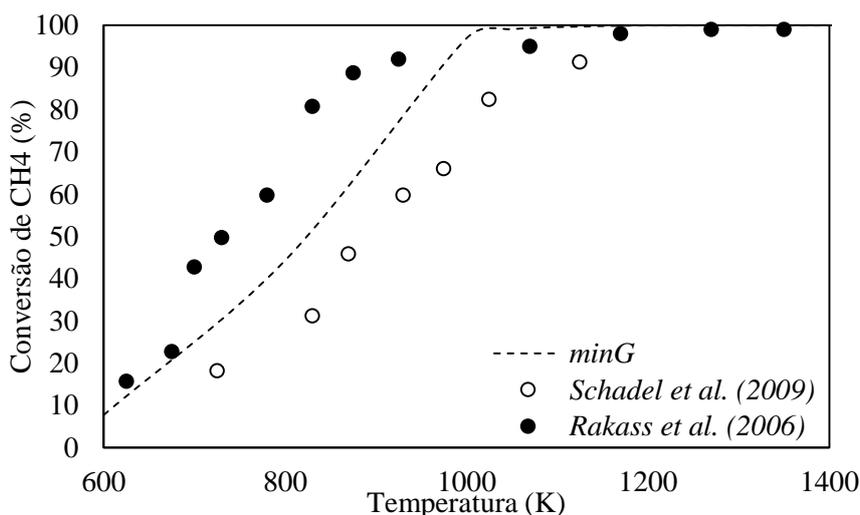
água para temperaturas entre 300 e 1000°C utilizando ródio suportado como catalisador, minimizando a formação de coque ao longo da reação.

A seguinte seção apresenta o comparativo entre os dados experimentais e calculados reportados por Rakass et al. (2006), Schadel et al. (2009) e Avila et al. (2009) com respeito a dados calculados utilizando a metodologia de minimização da energia Gibbs aliada a equação virial para o cálculos das composições de equilíbrio das reações de reforma a vapor do metano.

5.1.1. Validação da metodologia de minimização da energia de Gibbs com dados experimentais e simulados

A Figura 5.2 apresenta os resultados experimentais reportados por Rakass et al. (2006) e Schadel et al. (2009) junto das composições de equilíbrio obtidos por meio da metodologia de minimização da energia de Gibbs apresentada no Capítulo 4 deste trabalho. Para as condições operacionais de temperatura, pressão e alimentação do sistema verificadas não há possibilidades de formação de carbono sólido, por este motivo não se faz necessário simulações desconsiderando a formação do mesmo para fins de comparação.

Figura 5. 2: Comparativo dos dados simulados para a conversão de metano com dados experimentais reportados por (●) Rakass et al. (2006) e (○) Schadel et al. (2009).



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

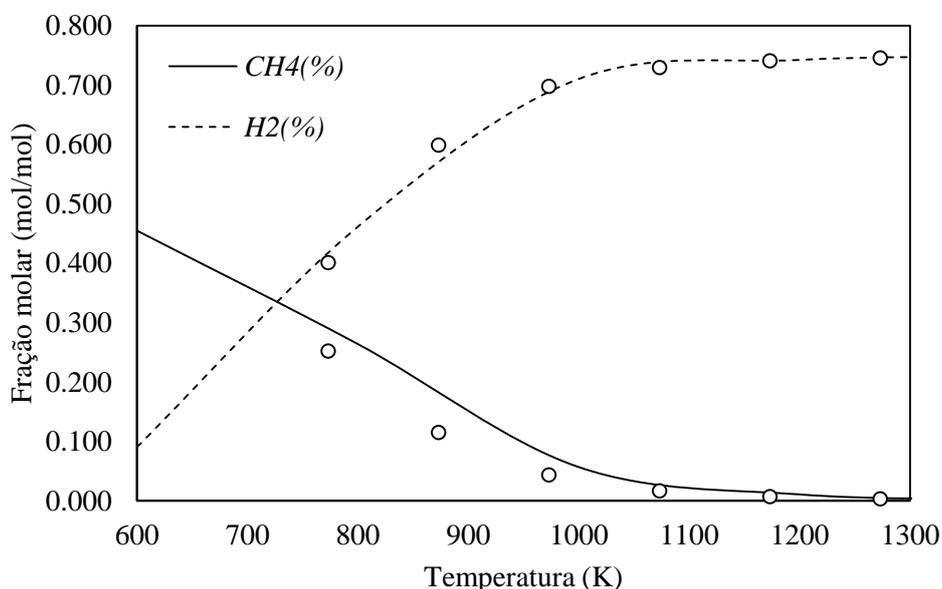
Analisando a Figura 5.2 pode-se verificar que os dados calculados por meio de simulações utilizando a metodologia de minimização de energia de Gibbs apresentam boa

aproximação com os dados experimentais para a conversão de metano tornando-se melhor para elevadas temperaturas.

Ainda com o intuito de validar a os resultados das composições de equilíbrio obtidos pela metodologia de minimização da energia de Gibbs, serão utilizados dados simulados reportados por Avila et al. (2009). Os autores verificaram as reações de reforma a vapor do metano por meio da avaliação das constantes de equilíbrio utilizando o *software ScilabTM* para implementação do algoritmo. As composições de equilíbrio foram obtidas condicionando o sistema reacional a 10 bar com alimentação de 2 mols de água e 1 mol de metano variando a temperatura entre 773 e 1273 K.

A Figura 5.3 apresenta os resultados simulados reportados por Avila et al. (2009) junto das composições de equilíbrio obtidas através da metodologia de minimização da energia de Gibbs. Pode-se inferir que os dados simulados apresentados por Avila et al. (2009) são bem ajustados com as composições de equilíbrio obtidas pela metodologia reportada neste trabalho para ambos os componentes verificados.

Figura 5. 3: Comparativo dos dados simulados para a conversão de metano com dados simulados reportados por (○) Avila et al. (2009).



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

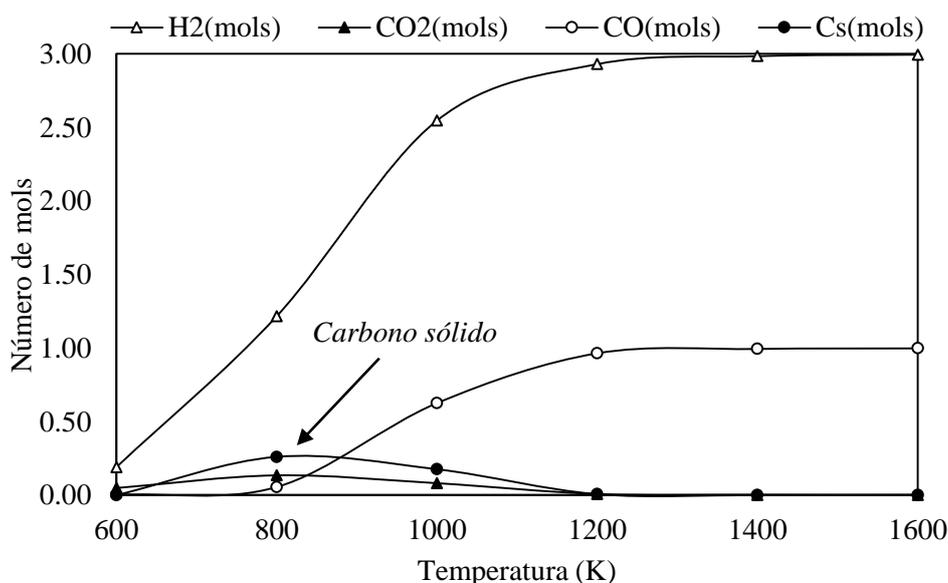
Com base nos resultados discutidos apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3, pode-se concluir que os resultados apresentados neste trabalho apresentam excelentes ajustes com

os resultados reportados por Rakass et al. (2006), Schadel et al. (2009) e Avila et al. (2009) para as conversões e composições de equilíbrio ao longo da reação de reforma a vapor do metano. Estes resultados validam a metodologia de minimização de energia de Gibbs combinada com a equação virial. Os próximos resultados apresentaram o comportamento das reações de reforma a vapor do metano com intuito de verificar a influência das condições operacionais de pressão, temperatura e composição da alimentação sobre a formação de produtos.

5.1.2. Composições de equilíbrio do processo de reforma a vapor do metano condicionado a um reator isotérmico: equilíbrio resolvido na forma de um problema de minimização da energia de Gibbs

Conforme consta no Capítulo 2 deste trabalho, os componentes resultantes das reações de reforma a vapor do metano são hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e carbono sólido. A Figura 5.4 apresenta as composições de equilíbrio de hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e coque ao longo das reações de reforma a vapor do metano a 1 bar com alimentação de 1 mols de água e 1 mol de metano variando a temperatura entre 600 e 1600 K.

Figura 5. 4: Composições de equilíbrio ao longo das reações de reforma a vapor do metano.



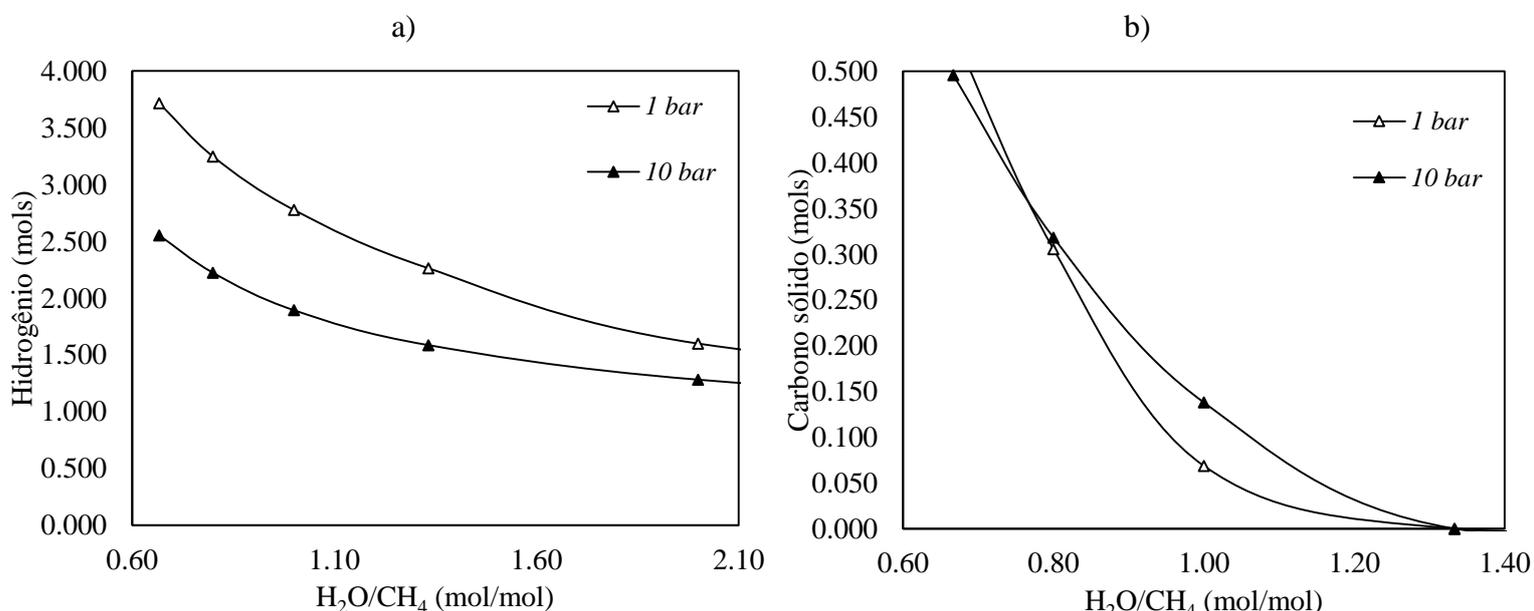
Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Verifica-se que a formação de hidrogênio e monóxido de carbono são maximizadas com acréscimos de temperatura, sendo acima de 1200 K a composição

resultante de metano próxima a zero. Nota-se que para as condições verificadas, as composições de dióxido de carbono e carbono sólido são máximas para temperaturas próximas a 850 K, tendendo a zero para temperaturas superiores. Estes resultados estão de acordo com os resultados por Freitas (2014), este verificou as reações de reforma a vapor do metano seguindo a metodologia de minimização da energia de Gibbs aliada à equação virial.

A Figura 5.5 apresenta os efeitos da composição da alimentação e da pressão sob a formação de hidrogênio e carbono sólido ao longo das reações de reforma a vapor do metano. Em um primeiro momento, nota-se que acréscimos de pressão minimizam a formação de hidrogênio, de forma contrária, à medida em que a razão H_2O/CH_4 aumenta, a formação de hidrogênio diminui. Para a formação de carbono sólido, o efeito da pressão é contrário ao observado para a formação de hidrogênio, tendo em vista que acréscimos de pressão minimizam a formação de carbono sólido, porém, com respeito a razão H_2O/CH_4 os resultados são semelhantes, onde formação de carbono sólido diminui à medida em que se acrescenta água na alimentação do sistema.

Figura 5. 5: Efeitos da pressão e da razão H_2O/CH_4 sobre a formação de hidrogênio (a) e carbono sólido (b) ao longo das reações de reforma a vapor do metano a 1073 K.

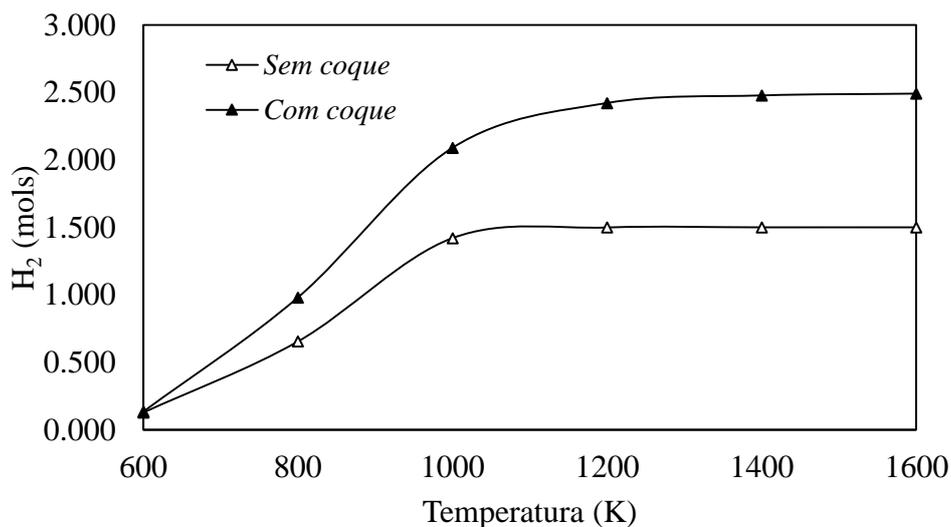


Fonte: Autor deste trabalho (2022)

A literatura apresenta diversos catalisadores que podem ser empregados ao longo do processo da reforma a vapor do metano com o objetivo de maximizar ou minimizar a formação de produtos, além de reduzir a necessidade de cargas térmicas elevadas para

operação do processo de forma eficiente. Chen et al. (2007) relatam sobre a atividade de um catalisador bimetalico formado por paládio suportado em prata utilizado para inibir a reação de craqueamento, evitando assim a formação de coque ao longo da reação. Schadel et al. (2009) discutem os efeitos do rádio suportado como catalisador para o processo de reforma a vapor do metano, este inibe a formação de coque ao longo do processo. Com o objetivo de simular as condições operacionais do processo sob condições catalíticas como dos catalisadores reportados por Chen et al. (2007) e Schadel et al. (2009), os seguintes resultados serão caracterizados para a formação de hidrogênio sob efeito da formação de coque, assim, desconsiderando a formação do mesmo o sistema estará condicionado a condições semelhantes a da reação sob efeitos dos catalisadores que inibem a formação de coque. A Figura 5.6 apresenta o efeito da formação de coque sob a formação de hidrogênio ao longo do processo de reforma a vapor do metano.

Figura 5. 6: Efeito da formação de coque sob a formação de hidrogênio para a composição composta por 1 mol de CH_4 com 1 mol de H_2O a pressão atmosférica.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

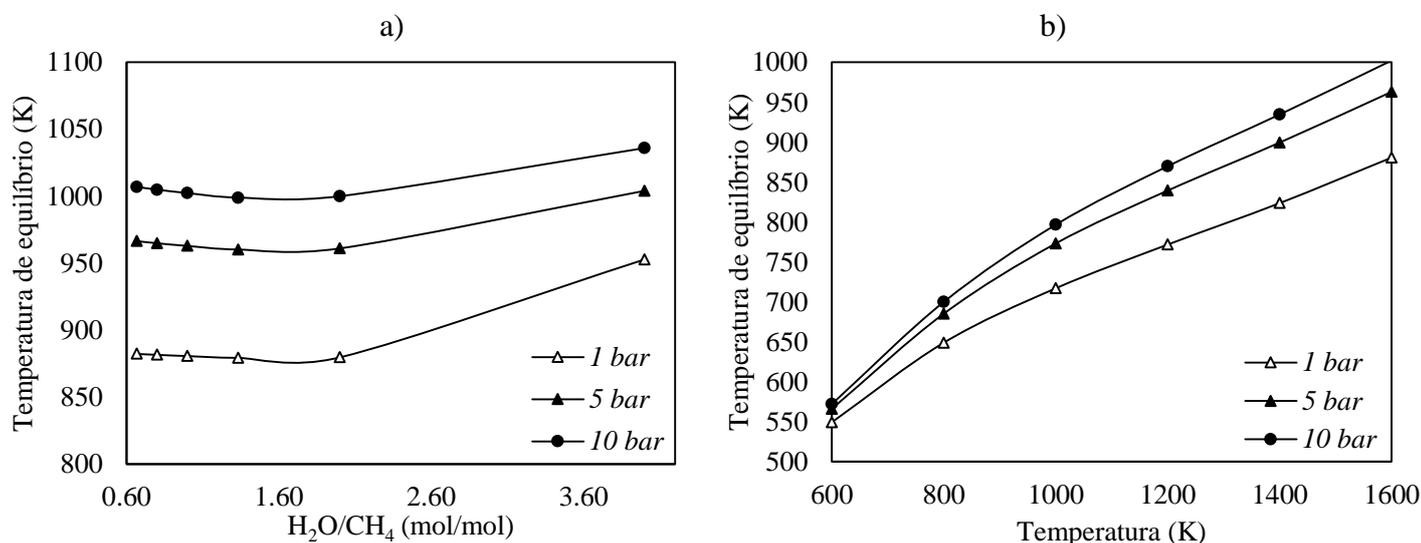
Os resultados reportados na Figura 5.6 indicam que maiores índices de formação de hidrogênio são obtidos quando se considera a formação de coque ao longo das reações. Esses resultados são justificados pelo fato de que catalisadores que inibem a formação de coque, desfavorecem a reação de craqueamento (Eq. 5.4), esta decompõe 1 mol de metano em dois mols de H_2 e 1 mol de C_s , desativando esta reação é de se esperar que os índices de formação de hidrogênio sejam minimizados.

A seção seguinte apresenta a caracterização térmica da reação de reforma a vapor do metano na ausência de catalisadores e considerando a ação de catalisadores que inibem a formação de coque ao longo das reações.

5.1.3. Caracterização térmica do processo de reforma a vapor do metano condicionada a um reator adiabático: equilíbrio resolvido na forma de um problema de maximização de entropia

Com o objetivo de verificar o comportamento térmico do sistema de reforma a vapor do metano, este será verificado por meio da metodologia de maximização de entropia visando obter as temperaturas de equilíbrio do sistema condicionando as reações de reforma a vapor do metano em um reator adiabático. A Figura 5.7 apresenta a caracterização térmica das reações de reforma a vapor do metano.

Figura 5. 7: Caracterização térmica da reação de reforma a vapor do metano em função da pressão e composição fixando a temperatura em 1600 K (a) e verificando em função da pressão e temperatura fixando a alimentação em 2 mols de água e 1 mol de metano (b).



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

A Figura 5.7a mostra o efeito da pressão sobre a temperatura de equilíbrio e função da razão molar H_2O/CH_4 fixando a temperatura em 1600 K e a Figura 5.7b apresenta o comportamento da temperatura de equilíbrio em função da temperatura inicial do sistema fixando a alimentação em 2 mols de água e 1 mol de metano. Verifica-se que o aumento da

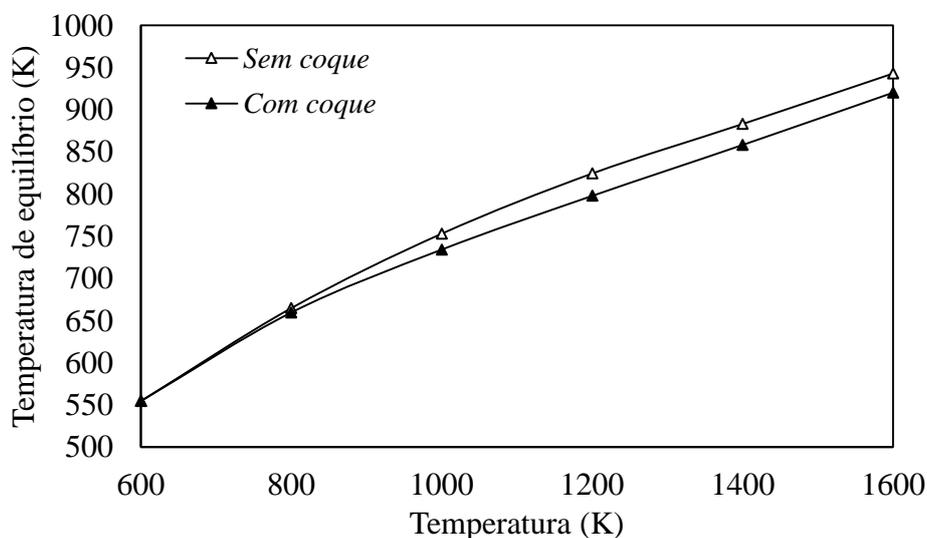
quantidade de água na alimentação tende a minimizar o efeito da pressão sobre a temperatura de equilíbrio, tendo em vista que a medida em que se aumenta a razão H_2O/CH_4 , as diferenças entre as temperaturas de equilíbrio para ambas as pressões tendem a diminuir. Nota-se que o aumento da temperatura de alimentação tende a reduzir o efeito endotérmico das reações de reforma a vapor do metano.

Em processos de reforma a vapor do metano, o efeito da pressão sobre o comportamento térmico do processo é de interesse industrial tendo em vista que este apresenta forte influência sob a eficiência térmica do processo (Gallucci *et al.*, 2004).

Os resultados enfatizam o efeito endotérmico do processo de reforma a vapor do metano e a alta necessidade de incrementos de energia para suprir a necessidade térmica do processo (Supat *et al.*, 2003; Barelli *et al.*, 2008).

A Figura 5.8 apresenta a temperatura de equilíbrio em função da temperatura inicial do sistema considerando os efeitos da formação de carbono sólido ao longo da reação. Verifica-se que considerando a formação de carbono sólido as temperaturas de equilíbrio são inferiores se comparadas ao mesmo sistema impossibilitando a formação de coque ao logo do processo. O sistema impossibilitando a formação de coque simula condições operacionais semelhantes às de catalisadores que impossibilita a reação de craqueamento (Eq. 5.4), Chen *et al.* (2007) e Schadel *et al.* (2009) apresentam catalisadores com tal efeito.

Figura 5. 8: Efeito da formação de coque sob a temperatura de equilíbrio em função da temperatura considerando a alimentação igual a 1 mol de CH_4 com 0.5 mols de H_2O a pressão atmosférica.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tendo em vista que a reação de craqueamento é moderadamente endotérmica ($\Delta H_{298} = 74$ kJ/mol), ao desfavorecer a ocorrência desta é de se esperar que a temperatura de equilíbrio do sistema seja superior, esse fato justifica o resultado apresentado na Figura 5.8. Este efeito é maximizado com acréscimos de temperatura.

Em geral, o efeito endotérmico do processo de reforma a vapor do metano é mínimo para baixas pressões e altas razões H_2O/CH_4 na alimentação do sistema. O efeito endotérmico é minimizado mais ainda sob efeito de catalisadores que inibem a formação de coque ao longo do processo.

5.1.4. Conclusões acerca do processo de reforma a vapor do metano

Os resultados apresentados nesta seção evidenciam a eficiência da metodologia de minimização da energia de Gibbs aliada à equação virial truncada no segundo termo para a predição das composições de equilíbrio tendo em vista que os dados simulados ajustaram bem os dados experimentais reportados por Rakass et al. (2006) e Schadel et al. (2009). Não consta na literatura resultados experimentais referentes a caracterização térmica das reações de reforma a vapor do metano, dessa forma, nesta seção não foi apresentada a validação da metodologia de maximização da entropia, esta será realizada no tópico seguinte.

Os resultados simulados para as reações de reforma a vapor do metano condicionando a mesma em um reator isotérmico, utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs, indicam que para o sistema em questão apresentam formação majoritária de monóxido de carbono e hidrogênio. A formação de hidrogênio é maximizada para elevadas temperaturas (acima de 1200 K), a pressão atmosférica e acréscimos de metano na alimentação. Acréscimos de água na alimentação tendem a minimizar a formação de carbono sólido, dessa forma, as condições mais adequadas para a formação de hidrogênio são elevadas temperaturas, acima de 1200 K, pressões próximas a pressão ambiente e altas razões de H_2O/CH_4 , estas condições apresentam bons índices de formação de hidrogênio minimizando a formação de carbono sólido, solucionando assim o problema de entupimento dos sistemas reacionais e desativação dos catalisadores. Em contrapartida, as reações de reforma a vapor do metano apresentam altos índices de formação de monóxido de carbono, parâmetro que será fundamental para o comparativo com a metodologia de craqueamento térmico do metano.

Os resultados para a caracterização térmica das reações de reforma a vapor do metano, utilizando a metodologia de maximização da entropia, reafirmam o efeito endotérmico da mesma para todas as condições verificadas neste estudo. Acréscimos na temperatura inicial do sistema aliada a elevação de água na alimentação tendem a maximizar as temperaturas de equilíbrio.

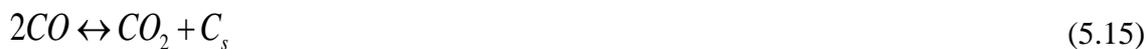
O processo de reforma a vapor do metano foi verificado considerando e anulando a formação de coque ao longo da reação. De forma geral, o tratamento com respeito a formação de coque diz respeito a possibilidade e ocorrência da reação de craqueamento (Eq. 5.4), única rota possível para formação de coque ao longo do processo a altas temperaturas (Van Hook, 1980). Desconsiderando a formação de carbono sólido, os resultados apresentaram condições operacionais a de sistemas considerando atividade de catalisadores que inibem a formação deste produto. Os resultados simulados desconsiderando a formação de carbono sólido ao longo das reações de reforma a vapor do metano indicam menores índices de formação de hidrogênio e temperaturas de equilíbrio superiores em comparação com resultados obtidos considerando a formação de carbono sólido. Este resultado é esperado uma vez que impossibilitando a ocorrência da reação de craqueamento do metano, reação responsável pela formação de carbono sólido com os índices de formação de hidrogênio serão menores, além de que se trata de uma reação endotérmica e a não ocorrência desta implica em menores efeitos endotérmicos ao longo da reação, resultando em maiores temperaturas de equilíbrio.

Em suma, a formação de hidrogênio é maximizada com acréscimos de temperatura e metano na alimentação do processo de reforma a vapor do metano. A pressão apresenta influência inversa sobre a formação de hidrogênio, quando acréscimos da mesma tende a diminuir os índices de hidrogênio formados ao longo da reação, no entanto, acréscimos de pressão tendem a aumentar a eficiência térmica do processo. O aumento da razão H_2O/CH_4 tende a minimizar a formação de carbono sólido ao longo da reação, solucionando assim os problemas de entupimento que esta causa. Assim, para a formação de hidrogênio com mínimos índices de formação de carbono sólido, o sistema deve ser condicionado a temperaturas acima de 1200 K, pressão ambiente e elevadas razões H_2O/CH_4 .

5.2. Oxidação parcial do metano

O processo de conversão do metano em hidrogênio e gás de síntese pela rota de oxidação parcial do metano foi proposto inicialmente em 1929 (Enger *et al.*, 2008). O processo de oxidação parcial do metano apresenta-se como uma alternativa para obtenção de hidrogênio sendo conduzida com auxílio de catalisadores (*OPC*) ou na ausência dos mesmos (*OPNC*).

Segundo Enger *et al.* (2008), o processo de oxidação parcial do metano ocorre conforme as seguintes equações:



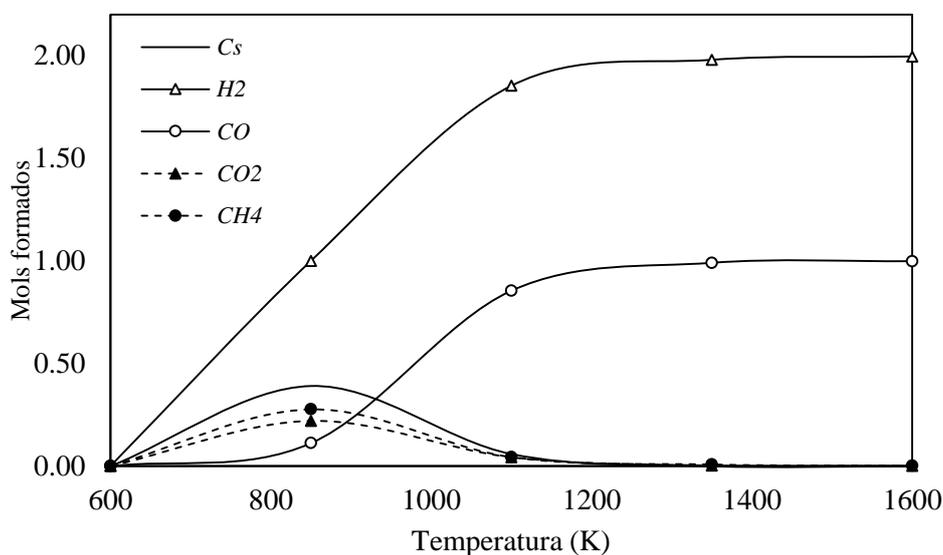
O processo de oxidação parcial do metano é fundamentalmente exotérmico, assim, ocorrendo entre 1000 e 1400 °C (Claridge *et al.*, 1993). Como principal

desvantagem desta rota, pode-se destacar a necessidade de O_2 puro, o que eleva os custos do processo de forma significativa.

5.2.1. Composições de equilíbrio do processo de oxidação parcial do metano condicionado a um reator isotérmico: equilíbrio resolvido na forma de um problema de minimização da energia de Gibbs

A Figura 5.9 apresenta o comportamento da reação de oxidação parcial do metano variando com a temperatura condicionando a reação a pressão atmosférica com alimentação composta seguindo a razão O_2/CH_4 igual a 0.5/1.

Figura 5. 9: Comportamento da reação de oxidação parcial do metano a 1 atm e razão de O_2/CH_4 igual a 0.5/1.



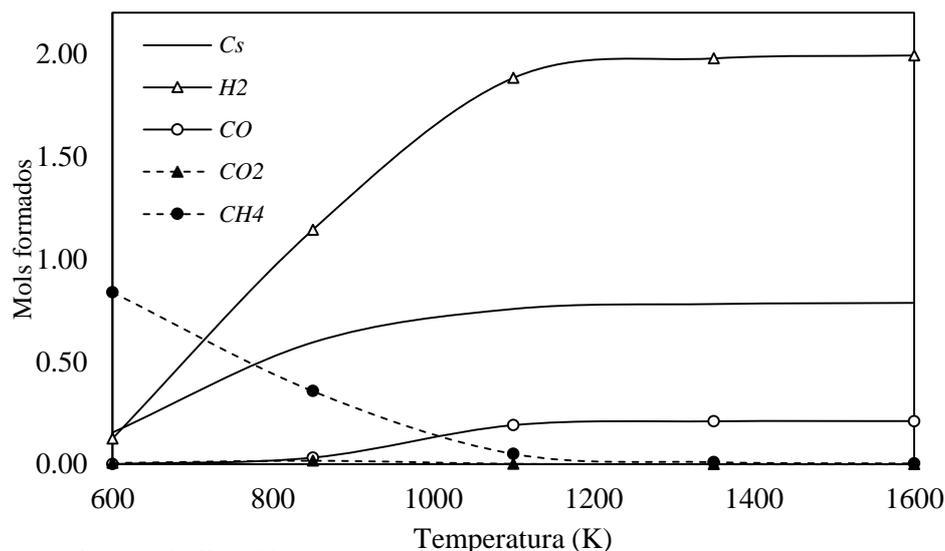
Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Verifica-se que o aumento de temperatura favorece a conversão de metano em produtos. A conversão de metano é completa para temperaturas próximas a 1073 K, condição onde verifica-se máxima formação de hidrogênio. Condicionando o sistema a pressão atmosférica com alimentação composta por 1 mol de CH_4 com 1 mol de O_2 , nota-se mínima formação de CO_2 , o que dispensa a necessidade de remoção do mesmo da corrente de produtos ao final do processo. O aumento da temperatura reduz a zero a formação de carbono sólido ao longo da reação, o que dispensa a necessidade de tratamento de sólidos no produto.

Como alternativa, pode-se utilizar Ar atmosférico como agente oxidante para o processo de oxidação parcial do metano. A Figura 5.10 apresenta o comportamento da reação de oxidação parcial do metano variando com a temperatura condicionando a reação a pressão

atmosférica com alimentação composta seguindo a razão Ar/CH_4 igual a 1, levando em conta que o Ar atmosférico é composto majoritariamente por O_2 e N_2 . O primeiro ocupa 78% da atmosfera e o segundo, 21%. O restante é ocupado pelo CO_2 (1%) e pelos gases nobres (0,03%), compreendidos por elementos como Ar , Kr , He , Ne , Rn e Xe . Para os resultados reportados na Figura 5.9 será considerado que o ar é composto somente por O_2 e N_2 .

Figura 5. 10: Comportamento da reação de oxidação parcial do metano a 1 atm e razão de Ar/CH_4 igual a 0.5/1.



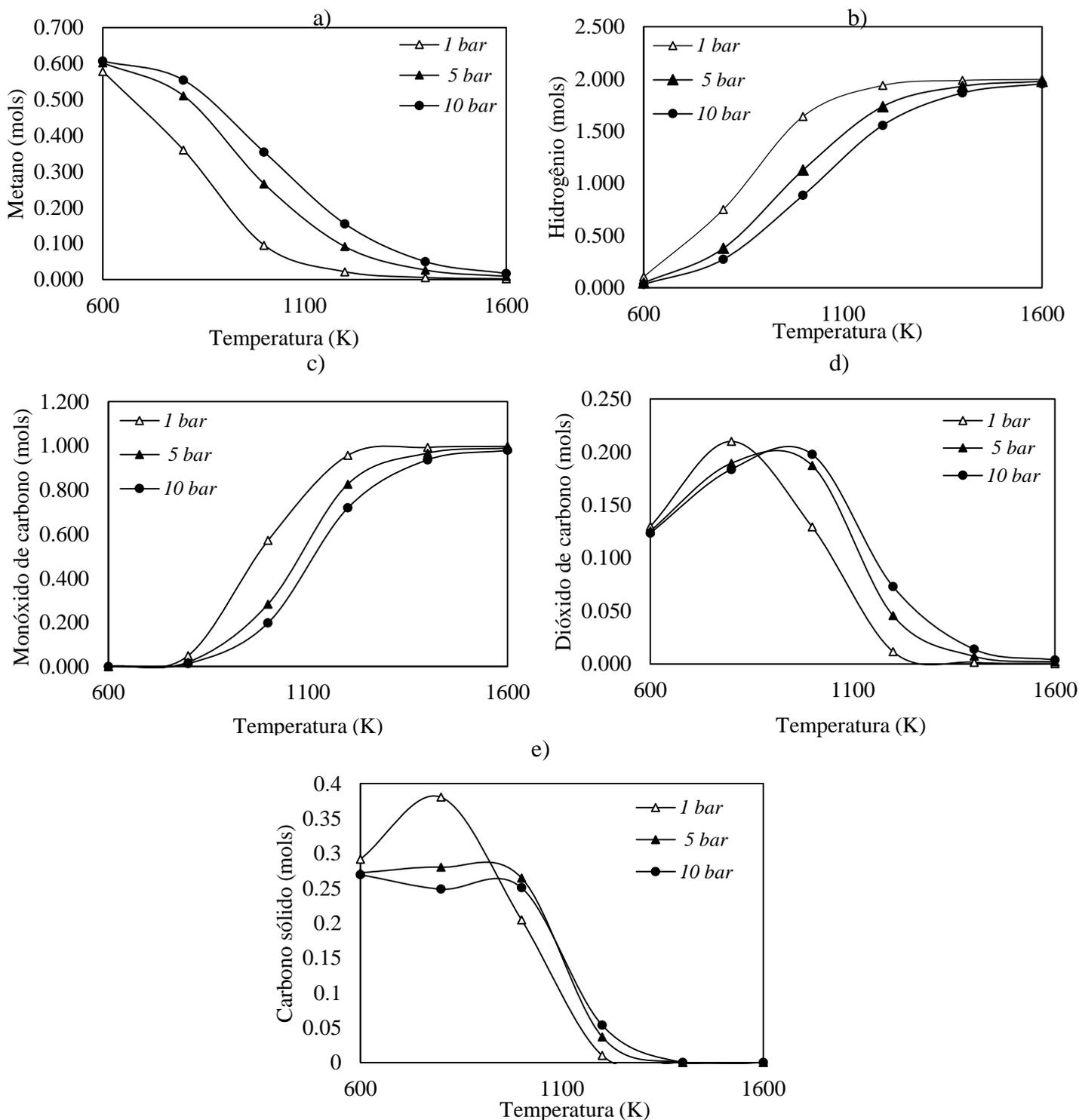
Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Os resultados reportados na Figura 5.10 indicam que a decomposição de metano e formação de produtos utilizando Ar atmosférico apresentam comportamento semelhante quando utilizando O_2 puro para o processo de oxidação parcial do metano, onde acréscimos de temperatura favorecem a decomposição do metano e a formação de hidrogênio e monóxido de carbono ao longo da reação. Acréscimos de temperatura reduzem a formação de água e dióxido de carbono a zero. Além dos produtos apresentados na Figura 5.10, a composição de N_2 mantém-se constante em 0.395 mols para toda a faixa de temperaturas verificadas. Verifica-se a formação de amônia ao longo das reações em níveis desprezíveis (abaixo de 0.002 mols).

Um breve comparativo entre os resultados obtidos para as composições de equilíbrio do processo de oxidação parcial do metano utilizando O_2 puro e Ar atmosférico indicam maiores taxas de conversão de metano quando se utiliza O_2 puro, conseqüentemente, maior formação de produtos de interesse ao longo da reação. Estes resultados são justificados pelo elevado teor de nitrogênio presente no ar, dessa forma, para obtenção de quantidades consideráveis de hidrogênio ao longo do processo de oxidação parcial do metano seria necessárias quantidades expressivas de Ar e CH_4 na alimentação, conseqüentemente, seriam

necessários equipamentos com volumes muito maiores (Kusakabe *et al.*, 2004). A Figura 5.11 apresenta o efeito da pressão sobre a reação de oxidação parcial do metano utilizando O_2 puro.

Figura 5. 11: Efeito da pressão sobre a reação de oxidação parcial do metano com alimentação fixada na razão de O_2/CH_4 igual a 0.5/1.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

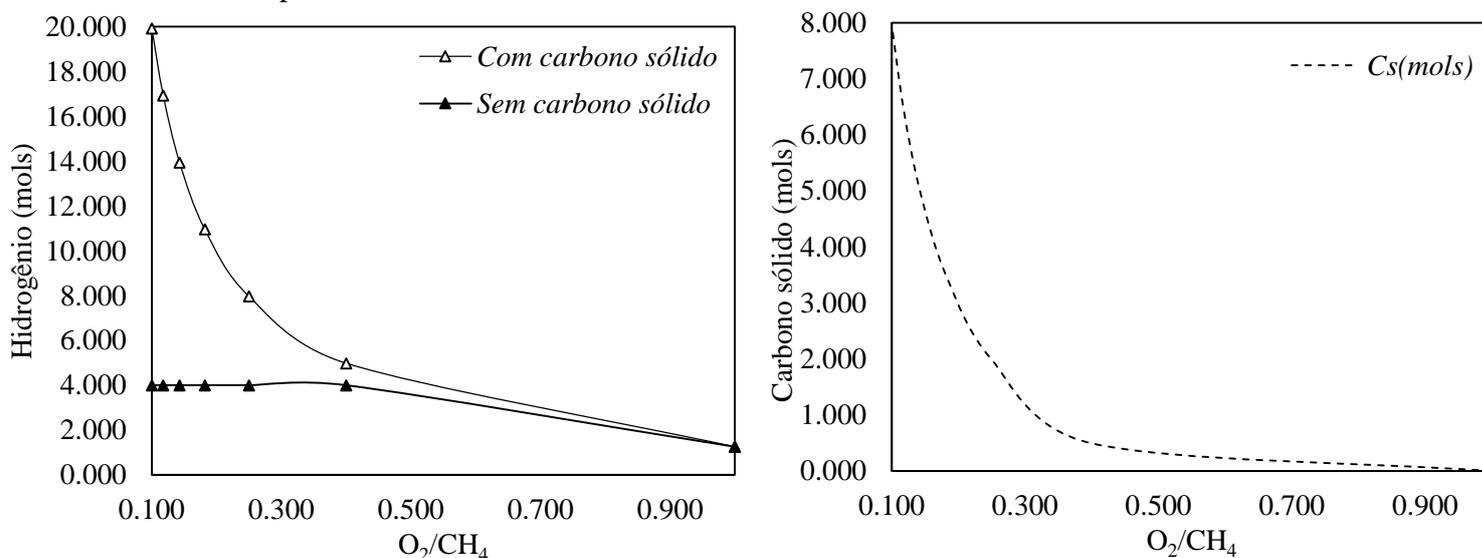
Para a obtenção destes, o sistema foi condicionado a pressão atmosférica com alimentação composta por 1 mol de CH_4 com 1 mol de O_2 . A Figura 5.11a apresenta a variação molar do metano ao longo das reações de oxidação parcial do metano. Quando condicionado a 1 atm, a conversão de metano é completa para temperaturas próximas a 1000 K, elevando a pressão para 10 atm, faz-se necessário temperaturas acima de 1200 K para total conversão do metano. Nota-se que o aumento da pressão reduz as taxas de conversão de metano em função da temperatura, sendo necessário maiores acréscimos de temperatura à medida que a pressão aumenta.

A Figura 5.11b apresenta a formação de hidrogênio ao longo das reações de decomposição térmica do metano. O número de mols de hidrogênio tende a diminuir com acréscimos da pressão para toda a faixa de temperaturas verificadas neste estudo. De forma semelhante, a Figura 5.11c apresenta a formação de monóxido de carbono ao longo das reações de oxidação parcial do metano, a taxa de formação deste produto tende a diminuir com o aumento da pressão do sistema. Estes resultados estão de acordo com os resultados reportados por Edgar et al. (2008), estes verificaram que a formação de hidrogênio e monóxido de carbono tendem a diminuir com o aumento da pressão do sistema. De forma contrária, a formação de dióxido de carbono conforme a apresenta a Figura 5.11d tende a aumentar com acréscimos da pressão para temperaturas abaixo de 1000 K.

A Figura 5.11e apresenta o efeito da pressão sobre a formação de carbono sólido ao longo das reações de oxidação parcial do metano fixando a alimentação em 1 mol de CH_4 com 1 mol de O_2 . Pode-se verificar que a elevação da pressão reduz a formação de carbono sólido que tende a zero para temperaturas próximas a 1000 K. Este comportamento é semelhante ao verificado para a reforma a vapor do metano conforme apresenta a seção 5.1 deste capítulo.

Deste ponto em diante, serão verificados resultados da influência da razão O_2/CH_4 na alimentação sobre o desenvolvimento das reações de oxidação parcial do metano. Estes resultados foram obtidos fixando a temperatura do sistema em 1000 K a pressão atmosférica. A Figura 5.12 apresenta o comportamento da razão H_2/CO e formação de carbono sólido em função da razão O_2/CH_4 na alimentação do sistema.

Figura 5. 12: Formação de hidrogênio e carbono sólido em função da razão O_2/CH_4 para a temperatura fixada em 1600 K a 1 atm.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

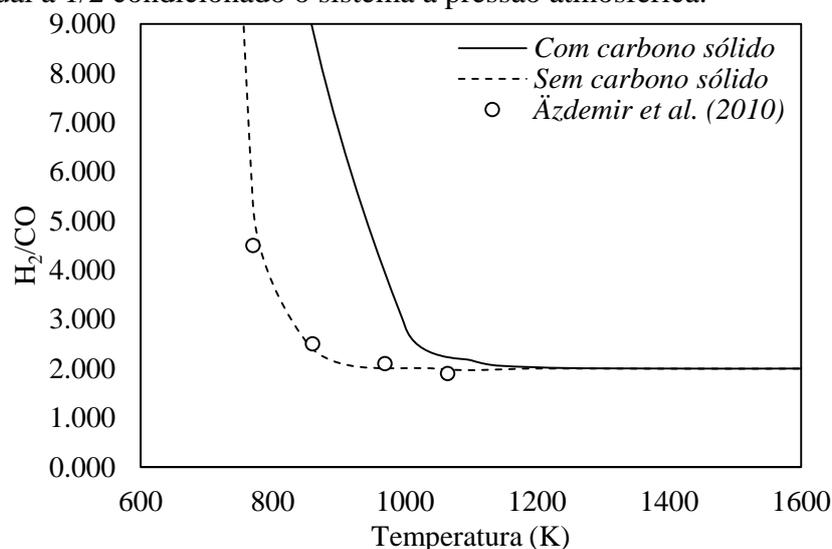
Os resultados apresentados na Figura 5.12 descrevem o comportamento da formação de hidrogênio sob efeito da formação de coque. Verifica-se que inibindo a formação de coque, condições operacionais semelhantes à de catalisadores que inibem a ocorrência da reação de craqueamento do metano, são obtidos índices menores de formação de hidrogênio em comparação aos resultados obtidos considerando a formação de carbono sólido ao longo das reações. Este resultado pode ser justificando verificando as reações que ocorrem ao longo do processo de oxidação parcial do metano e levando em conta que inibir a formação de coque, implica em inibir a ocorrência da reação de craqueamento do metano (Eq. 5.14), diminuindo assim a formação de hidrogênio ao longo do processo. Nota-se que a formação de hidrogênio tende a diminuir à medida em que a razão O_2/CH_4 aumenta, indicando que a presença de metano na alimentação é predominante sob a formação de hidrogênio ao longo do processo de oxidação parcial do metano.

Ainda verificando a Figura 5.12, a formação de carbono sólido ao longo da reação tende a diminuir à medida em que a razão O_2/CH_4 aumenta. Esse resultado é facilmente justificado, pois através da reação de craqueamento do metano é que se forma o carbono sólido, assim, aumentar a razão O_2/CH_4 implica em diminuir a quantidade de metano presente para a ocorrência da reação de craqueamento do metano, gerando assim menos carbono sólido. A literatura apresenta diversos catalisadores possíveis para o processo de oxidação parcial do metano com diversos objetivos. Koh et al. (2007) e

Ostrowski et al. (1998) verificaram o efeito de catalisadores baseados em níquel e verificaram que estes desfavorecem a formação de coque ao longo das reações de oxidação parcial do metano e favorecem a conversão de metano e formação de hidrogênio ao longo das reações. Com o intuito de verificar o efeito de catalisadores que inibem a formação de coque, a Figura 5.12 apresenta o efeito da formação de coque sobre a formação de hidrogênio ao longo das reações de oxidação parcial do metano. Nota-se que para razões de O_2/CH_4 variando de 0.1 a 0.9, a formação de hidrogênio é menor quando a formação de coque é inibida, sendo mais expressiva para baixas razões de O_2/CH_4 , este efeito é minimizado a medida em que a razão O_2/CH_4 aumenta. Ainda tratando dos resultados reportados na Figura 5.12, nota-se que a formação de coque tende a zero a medida em que a razão O_2/CH_4 aumenta, o que é prevista pela Equação 5.14, onde a formação de coque é resultante da decomposição térmica do metano.

A Figura 5.13 apresenta o comportamento da razão H_2/CO reportado por Özdemir et al. (2010) em função da temperatura comparados com dados simulados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs descrita neste trabalho. Özdemir et al. (2010) empregam catalisadores de Níquel suportado em alumina (Ni/Al_2O_3), inibindo a formação de carbono sólido, condicionando o sistema em um microreator de Quartzo a pressão atmosférica com alimentação formada por CH_4 , O_2 e N_2 . A alimentação do sistema foi fixada a uma razão molar CH_4/O_2 igual a 2/1.

Figura 5. 13: Comparativo entre resultados simulados da razão molar H_2/CO em função da temperatura com resultados reportados por Özdemir et al. (2010) fixando a razão molar O_2/CH_4 igual a 1/2 condicionado o sistema a pressão atmosférica.



Fonte: Editado de Özdemir et al. (2010)

Os resultados reportados na Figura 5.13 indicam maiores razões de H_2/CO quando se considera a formação de carbono sólido ao longo da reação. Esse efeito tende a ser minimizado com acréscimos de temperatura quando para temperaturas acima de 1100 K as razões de H_2/CO são iguais considerando a formação de carbono sólido e excluindo a mesma. Estes resultados estão de acordo com o discutido anteriormente na Figura 5.11 onde a formação de hidrogênio é menor quando não se considera a formação de carbono sólido, mas esta diferença tende a ser nula para altas temperaturas.

Ainda verificando a Figura 5.13, nota-se boa concordância entre os dados simulados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs para a reação de oxidação parcial do metano com respeito aos resultados reportados por Özdemir et al. (2010). Este resultado reforça a validade da metodologia de minimização da energia de Gibbs para a predição das composições de equilíbrio de reações complexas. Tendo em vista a alta complexidade do processo de oxidação parcial do metano, envolvendo 11 possíveis reações, é de se esperar que a metodologia de minimização da energia de Gibbs apresente boa predição para as composições de equilíbrio para reações de menor complexidade.

5.2.2. Validação da metodologia de maximização da entropia com dados experimentais

Com o objetivo de validar a metodologia de maximização de entropia com dados experimentais, Yaying et al. (2000) reporta dados experimentais para o processo de oxidação parcial do metano condicionado a um reator adiabático utilizando O_2 puro e Ar atmosférico como agente oxidante do processo. A Tabela 5.3 apresenta um comparativo entre os dados experimentais reportados por Yaying et al. (2000) com dados calculados utilizando a metodologia de maximização de entropia conforme descrito neste trabalho.

Tabela 5. 3: Comparativo entre dados experimentais e calculados utilizando a metodologia de maximização entropia.

Agente oxidante	T_i (K)	T_{expf} (K)	T_{calcf} (K)	Desvio (%)
O_2	853.15	1167.15	1202.99	3.071
Ar	919.15	1093.15	1123.44	2.771

Fonte: Adaptado de Yaying et al. (2000)

Para ambas as análises, considerando O_2 puro e Ar atmosférico como agente oxidante, pode-se verificar que os resultados calculados utilizando a metodologia de maximização da entropia são muito próximos dos resultados experimentais reportados por Yaying et al. (2000), com desvios médios iguais a 3.071 e 2.771 % utilizando O_2 puro

e *Ar* atmosférico, respectivamente. Este resultado implica que a metodologia de maximização da entropia apresenta potencial na predição do comportamento térmico de reações complexas, uma vez que o processo de oxidação parcial possui em média 11 reações reversíveis e irreversíveis conforme apresenta Enger et al. (2008). As reações apresentadas por Enger et al. (2008) são de maior complexidade comparada às reações que ocorrem no craqueamento térmico do metano, dessa forma, esta proposta se mostra adequada para a verificação da reação de craqueamento do metano, aliando complexidade e robustez para a solução dos problemas de otimização propostos.

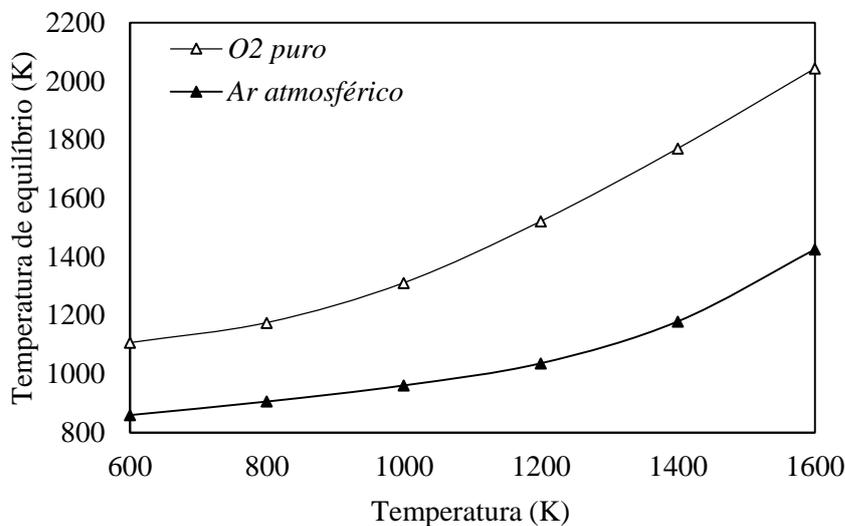
5.2.3. Caracterização térmica do processo de oxidação parcial do metano condicionado a um reator adiabático: equilíbrio resolvido na forma de um problema de maximização da entropia

A Figura 5.14 apresenta o comportamento térmico do processo de oxidação parcial do metano em função da temperatura utilizando O_2 puro e *Ar* atmosférico como agente oxidante a pressão atmosférica. Esta análise tem como objetivo verificar a influência do agente oxidante sob a temperatura de equilíbrio do sistema.

Os resultados reportados na Figura 5.14 indicam que os acréscimos na temperatura inicial do sistema desencadeiam em maiores temperaturas de equilíbrio, o que é esperado tendo em vista o alto efeito exotérmico do processo de oxidação parcial do metano. As temperaturas de equilíbrio são superiores quando se utiliza O_2 puro, este resultado é justificado pelo alto teor de N_2 no *Ar* atmosférico, este reduz o efeito exotérmico do processo de oxidação parcial do metano pela ausência de O_2 para oxidação do metano presente no sistema. O aumento de O_2 na alimentação implica em maiores índices de decomposição do metano, dessa forma, o efeito exotérmico é mais acentuado. O uso de *Ar* como agente oxidante é interessante para evitar a formação de pontos quentes ao longo dos reatores de oxidação parcial do metano (Supat *et al.*, 2003; Enger *et al.*, 2008).

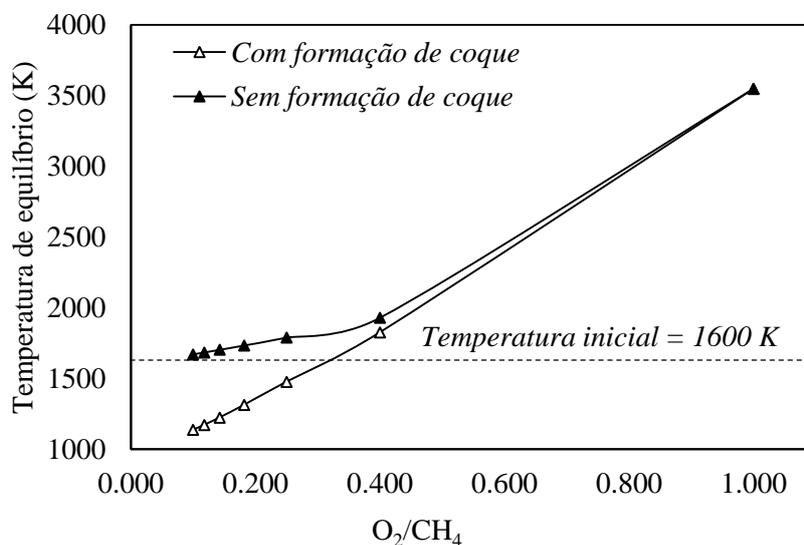
É interessante verificar o efeito da formação de carbono sólido sob o comportamento térmico do processo de oxidação parcial do metano. A Figura 5.15 apresenta o comportamento térmico do processo de oxidação parcial do metano considerando a formação de coque e inibindo a formação do mesmo em função da razão O_2/CH_4 a pressão atmosférica.

Figura 5. 14: Comportamento térmico do processo de oxidação parcial do metano em função da temperatura utilizando O_2 ($O_2/CH_4 = 1/1$) puro e Ar atmosférico ($Ar/CH_4 = 1/1$) a pressão atmosférica.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Figura 5. 15: Comportamento térmico do processo de oxidação parcial do metano em função da razão O_2/CH_4 para temperatura fixada em 1600 K a pressão atmosférica.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Para baixas razões de O_2/CH_4 nota-se que as temperaturas de equilíbrio do sistema impossibilitando a formação de coque são superiores quando comparadas as temperaturas de equilíbrio do sistema possibilitando a formação de carbono sólido. Este resultado pode ser justificado pelo fato de que para baixas razões de O_2/CH_4 a formação de coque é máxima e as reações de formação de coque são endotérmicas, por isso, para o

sistema possibilitando a formação de coque para baixas razões de O_2/CH_4 as temperaturas de equilíbrio são superiores do que para o sistema impossibilitando a formação de coque.

5.2.4. Conclusões acerca do processo de oxidação parcial do metano

O processo de oxidação parcial é uma alternativa para o processo de reforma a vapor do metano. Esta pode ser conduzida com ou sem o uso de catalisadores. Trata-se de um processo expressivamente exotérmico, o que dispensa altas demandas energéticas como verificou-se ser necessário ao longo do processo de reforma a vapor do metano.

Condicionando este processo a um reator isotérmico, obtendo as composições de equilíbrio utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs, verifica-se que a formação de hidrogênio é maximizada com acréscimos de temperatura e baixas pressões.

Dentre as possíveis conduções do processo de oxidação parcial, como agente oxidante pode-se utilizar além do oxigênio puro, o ar atmosférico. O ar atmosférico é composto majoritariamente por oxigênio e nitrogênio, o fato deste possuir altos níveis de nitrogênio em sua composição aferem ao mesmo uma considerável desvantagem quando comparado ao oxigênio puro, tendo em vista que o nitrogênio comporta-se como inerte ao longo da reação para condições que favorecem a formação de hidrogênio, reduzindo assim a quantidade de agente oxidante, oxigênio, ao longo da reação. No entanto, visando a obtenção de maiores índices de hidrogênio ao longo do processo de oxidação parcial do metano, o uso de de oxigênio puro ou ar atmosférico apresentam comportamento semelhante como é possível verificar nas Figuras 5.8 e 5.9.

Utilizando ar atmosférico como agente oxidante, percebe-se altos níveis e formação de carbono sólido ao longo do processo, o que pode ser prejudicial de vários pontos de vista. De forma contrária, utilizando oxigênio puro como agente oxidante, nota-se que a formação de carbono sólido é minimizada à medida em que a formação de hidrogênio é maximizada. Este permite a formação de monóxido de carbono em índices consideráveis o que pode ser um ponto negativo ou positivo a depender do objetivo do projeto. A razão de formação de H_2/CO é igual a 2 para altas temperaturas, razão favorável para aplicação desta corrente na síntese de *Fischer Tropsch* (Martinelli, 2011), no entanto este não era o objetivo desta verificação.

Tendo em vista que o processo de oxidação parcial do metano é consideravelmente exotérmico, espera-se que as temperaturas de equilíbrio do sistema devem ser elevadas quando este é condicionado a reatores não isotérmicos. Os resultados para a caracterização térmica deste processo utilizando a metodologia de maximização da entropia indicam que as temperaturas de equilíbrio são superiores às temperaturas iniciais às quais o sistema é condicionado como o esperado. Desconsiderando a possibilidade de formação do carbono sólido ao longo do processo, verifica-se que as temperaturas de equilíbrio são superiores quando comparadas às temperaturas de equilíbrio considerando a formação de carbono sólido nas mesmas condições operacionais, pois impossibilitar a formação de carbono sólido implica na não ocorrência da reação de craqueamento (Eq. 5.14), esta sendo endotérmica diminui a temperatura de equilíbrio do sistema.

5.3. Craqueamento do térmico do metano

O processo de decomposição térmica do metano apresenta-se como uma rota eficiente para a produção de hidrogênio devido a sua alta proporção de hidrogênio para carbono. A pirólise do metano é um processo endotérmico e requer altas temperaturas ($>1000^{\circ}\text{C}$) para obtenção de bons índices de conversão de metano (Abánades *et al.*, 2016).

A produção de hidrogênio e coque foram avaliadas para diferentes temperaturas, pressões e composições de metano na alimentação. Nas seções seguintes, o modelo termodinâmico de minimização de energia de Gibbs foi validado com dados provenientes de outros modelos de simulação obtidos na literatura para o craqueamento do metano na ausência de catalisadores.

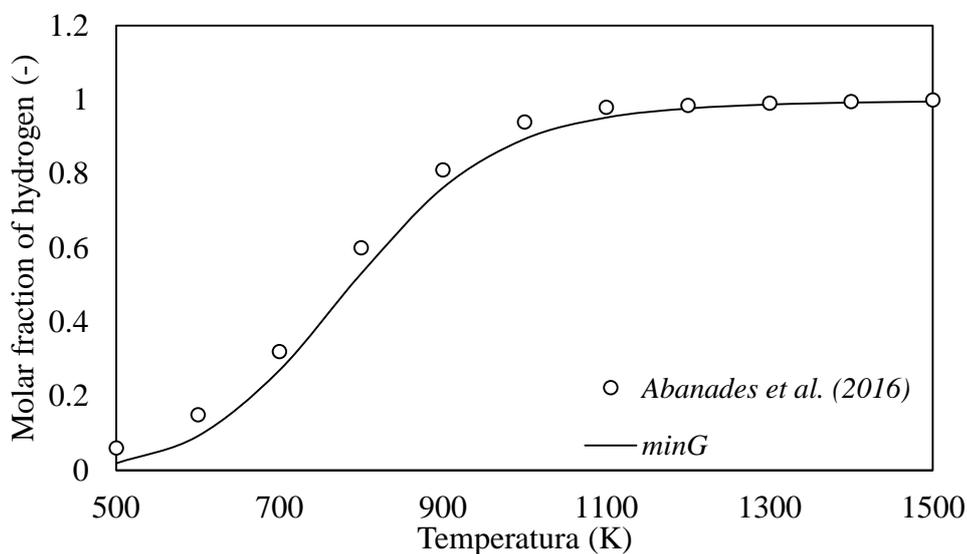
As composições de equilíbrio para o craqueamento do metano foram obtidas utilizando o modelo termodinâmico de minimização da energia de Gibbs total do sistema. Será apresentado um comparativo utilizando dados provenientes de simulações apresentadas por Abánades *et al.*, (2016) e Poirier *et al.*, (1997). Ambos os autores buscaram as composições resultantes do craqueamento do metano nas condições de equilíbrio termodinâmico em função da temperatura fixando a pressão em 1 bar para 1 mol de metano na alimentação.

5.3.1. Composições de equilíbrio do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a um reator isotérmico: equilíbrio resolvido na forma de um problema de minimização da energia de Gibbs

A Figura 5.16 apresenta a validação do modelo proposto com os resultados calculados reportados por Abánades et al., (2016). Os resultados apresentados por Abánades et al., (2016) foram calculados para a condição de equilíbrio termodinâmico nas seguintes condições: pressão de 1 bar, alimentação de metano igual a 1 mol e temperaturas entre 500 e 1500 K.

Os resultados apresentados na Figura 5.16 indicam boa concordância dos resultados calculados com os dados apresentados por Abánades et al., (2016) para a fração molar de hidrogênio ao longo da reação de pirólise do metano em função da temperatura considerando 1 mol de metano na alimentação para o sistema condicionado a 1 bar.

Figura 5. 16: Frações molares de hidrogênio na fase gasosa na condição de equilíbrio termodinâmico da reação de craqueamento térmico do metano obtidas pela metodologia de minimização de energia de Gibbs em comparação com os dados simulados de Abánades et al. (2016).



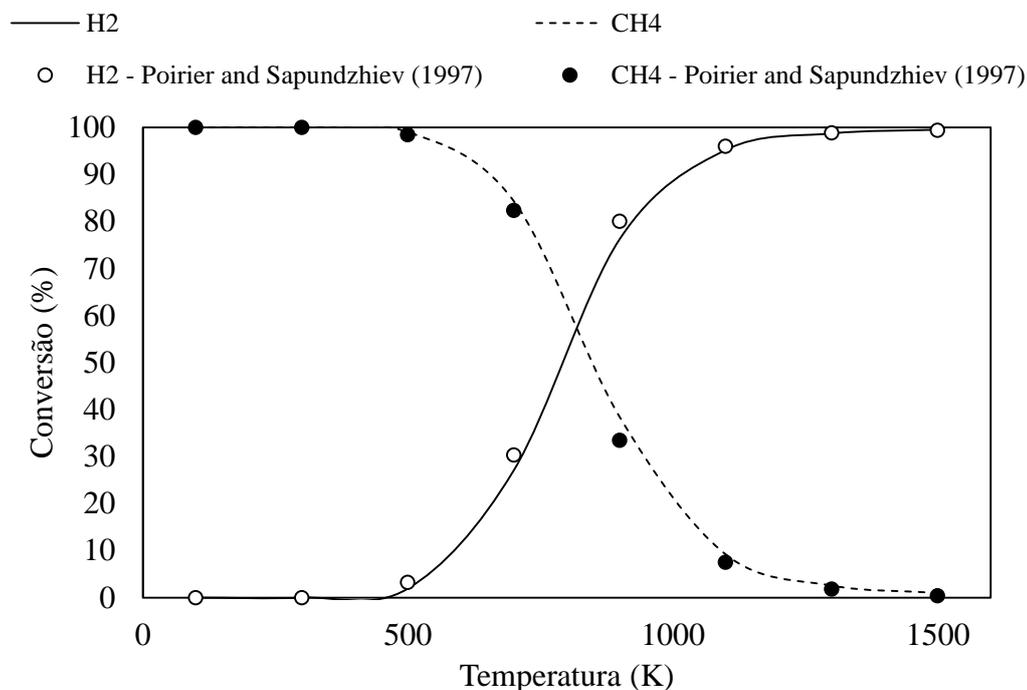
Fonte: Adpatado de Abánades et al., (2016)

Ainda com o intuito de validar a metodologia abordada neste trabalho, a Figura 5.17 apresenta um comparativo entre os dados obtidos utilizando a metodologia de minimização de energia de Gibbs conforme descrito em tópicos anteriores neste trabalho e resultados calculados apresentados por Poirier et al., (1997) para a conversão de metano

em hidrogênio em função da temperatura nas seguintes condições: pressão de 1 bar, alimentação de metano igual a 1 mol e temperaturas entre 500 e 1500 K.

Da Figura 5.17, é possível inferir que há bom ajuste dos dados calculados utilizando a metodologia de minimização de energia de Gibbs com os resultados reportados por Poirier et al., (1997). O desvio absoluto entre os resultados apresentados por Poirier et al., (1997) e os dados calculados obtidos na metodologia de minimização de energia de Gibbs descrita neste trabalho é de 0,425 para a conversão de metano e 0,415 para a conversão de hidrogênio.

Figura 5. 17: Conversão de hidrogênio e metano na condição de equilíbrio termodinâmico da reação de craqueamento térmico do metano obtidas pela metodologia de minimização de energia de Gibbs em comparação com os dados simulados por Poirier et al. (1997).



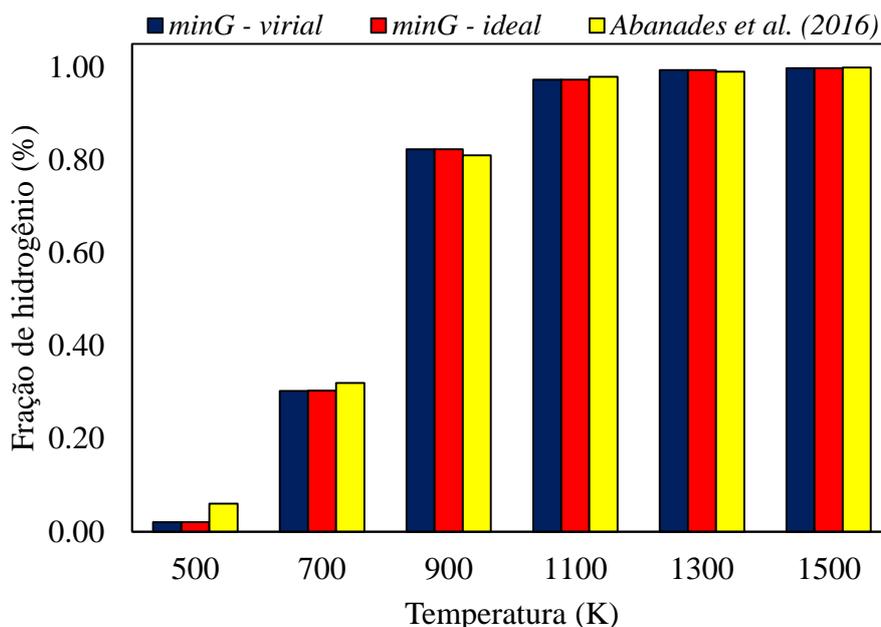
Fonte: Adpatado de Poirier et al. (1997)

Como apresentado no Capítulo 4 deste trabalho, os dados obtidos para as composições de equilíbrio da reação de craqueamento do metano foram determinados utilizando a metodologia de minimização de energia de Gibbs aliada à equação virial para o cálculo dos coeficientes de fugacidade para predição dos componentes em fase gasosa. A Figura 5.18 apresenta um comparativo entre dados calculados para a formação de hidrogênio através da metodologia de minimização de Gibbs considerando a fase gasosa não ideal, utilizando a equação virial para o cálculo dos coeficientes de fugacidade e

dados para a formação de hidrogênio considerando a fase gasosa como ideal em comparação com resultados reportados por Abánades et al. (2016). Ambos os resultados foram obtidos operando o sistema a 1 bar e 1 mol de metano na alimentação.

Os resultados apresentados na Figura 5.18 indicam bom ajuste dos dados apresentados por Abánades et al. (2016) para ambas as metodologias, considerando a fase gasosa como não ideal, utilizando a equação virial para o cálculo dos coeficientes de fugacidade e considerando a fase gasosa como ideal. Dessa forma, é possível inferir que para a reação de craqueamento do metano, a fase gasosa pode ser considerada como ideal sem maiores prejuízos para a representação termodinâmica do sistema.

Figura 5. 18: Comparativo entre dados de equilíbrio obtidos utilizando a equação virial para o cálculo dos coeficientes de fugacidade e considerando a fase gasosa como ideal em comparação com os resultados reportados por Abánades et al. (2016).



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

É razoável inferir que para baixas pressões a fase gasosa pode ser considerada como ideal para o processo de craqueamento do metano como indica a Figura 5.18, no entanto, espera-se que com acréscimos na pressão os desvios entre os resultados preditos considerando a fase gasosa como ideal apresentem maiores desvios com respeito aos dados preditos considerando a mesma como não ideal calculando os coeficientes de fugacidade. A Tabela 5.4 apresenta um comparativo entre dados de equilíbrio da reação de craqueamento do metano considerando a fase gasosa como ideal e utilizando a equação

virial para o cálculo dos coeficientes de fugacidade variando com a pressão. É notável que as diferenças entre as composições de equilíbrio para a reação de craqueamento do metano são mínimas quando comparados aos resultados considerando a fase gasosa ideal e considerando a mesma não ideal utilizando a equação virial para o cálculo dos coeficientes de fugacidade. O aumento de pressão implica em maiores divergências entre as composições considerando a fase gasosa ideal e não ideal. Este resultado é esperado tendo em vista que o modelo do gás ideal é limitado para sistemas a baixa pressão, sendo assim, o aumento da pressão implica em perda de poder de predição.

Tabela 5. 4: Comparativo entre dados de equilíbrio da reação de craqueamento do metano considerando a fase gasosa como ideal e utilizando a equação virial para o cálculo dos coeficientes de fugacidade (a: 1 bar; b: 10 bar; c: 20 bar; d: 50 bar).

a)					b)				
T (K)	Virial		Ideal		T (K)	Virial		Ideal	
	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄		H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄
500	0.020	0.990	0.020	0.990	500	0.006	0.997	0.006	0.997
700	0.357	0.821	0.357	0.821	700	0.114	0.943	0.115	0.943
900	1.398	0.301	1.398	0.301	900	0.591	0.705	0.591	0.705
1100	1.894	0.053	1.894	0.053	1100	1.363	0.319	1.363	0.319
1300	1.976	0.012	1.976	0.012	1300	1.792	0.104	1.792	0.104
1500	1.992	0.004	1.992	0.004	1500	1.925	0.037	1.925	0.037

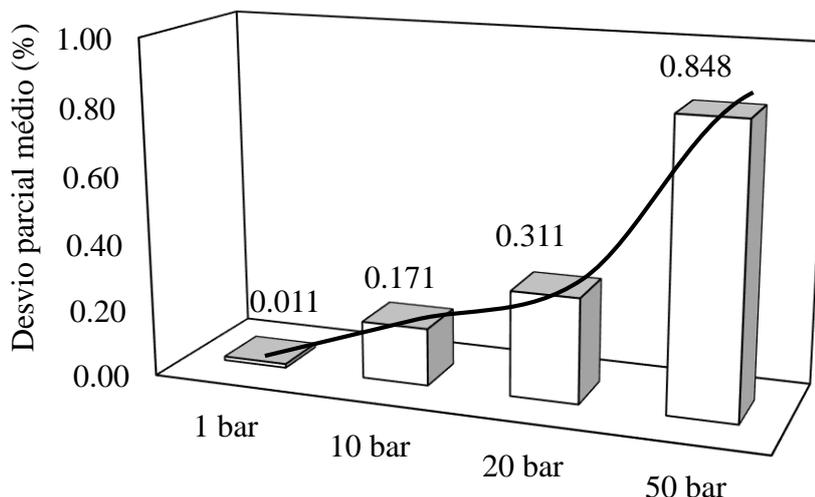
c)					d)				
T (K)	Virial		Ideal		T (K)	Virial		Ideal	
	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄		H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄
500	0.004	0.998	0.005	0.998	500	0.003	0.999	0.003	0.999
700	0.081	0.960	0.081	0.959	700	0.051	0.975	0.051	0.974
900	0.427	0.787	0.427	0.786	900	0.273	0.863	0.274	0.863
1100	1.100	0.450	1.100	0.450	1100	0.768	0.616	0.769	0.615
1300	1.638	0.181	1.638	0.181	1300	1.340	0.330	1.340	0.330
1500	1.858	0.071	1.858	0.071	1500	1.692	0.154	1.692	0.154

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

A Figura 5.19 apresenta o desvio parcial médio entre as composições considerando a fase gasosa ideal e não ideal. Verifica-se um aumento no desvio parcial médio entre dados obtidos considerando a fase gasosa ideal e não ideal com o aumento da pressão. Para o sistema condicionado a 1 bar, o desvio parcial médio é de 0,011, para

10 bar é 0,168, para 20 bar é 0,308 e para 50 bar é igual a 0,824. Dessa forma, os resultados obtidos estão de acordo com o esperado levando em conta a natureza das equações utilizadas.

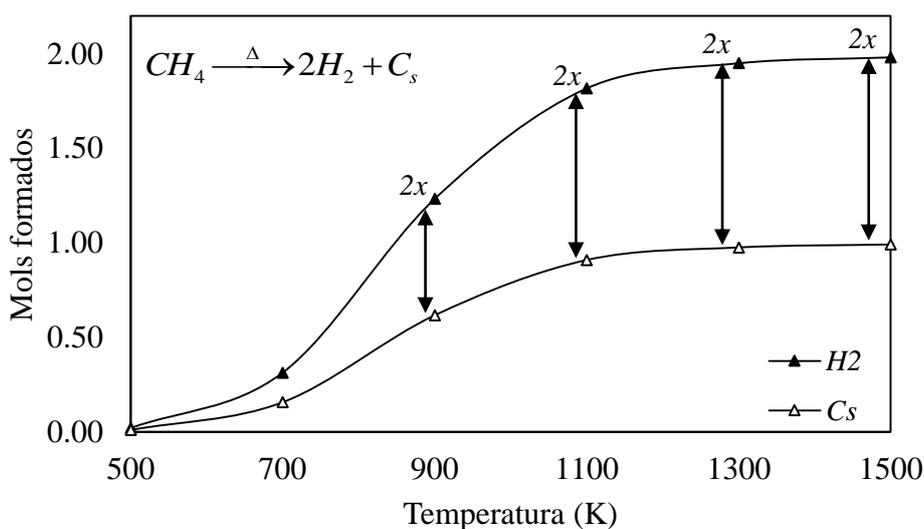
Figura 5. 19: Comportamento do desvio médio parcial entre dados preditos considerando a fase gasosa como ideal e não ideal em função da pressão do sistema.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Como discutido anteriormente, ao longo da reação da craqueamento do metano podem ser gerados dois produtos, hidrogênio e carbono sólido. A Figura 5.20 apresenta o comportamento da reação para a formação de hidrogênio e carbono sólido em função da temperatura para o sistema condicionado a 1 bar e 1 mol de metano na alimentação.

Figura 5. 20: Componentes formados ao longo da reação de craqueamento do metano a 1 bar para 1 mol de metano na alimentação.

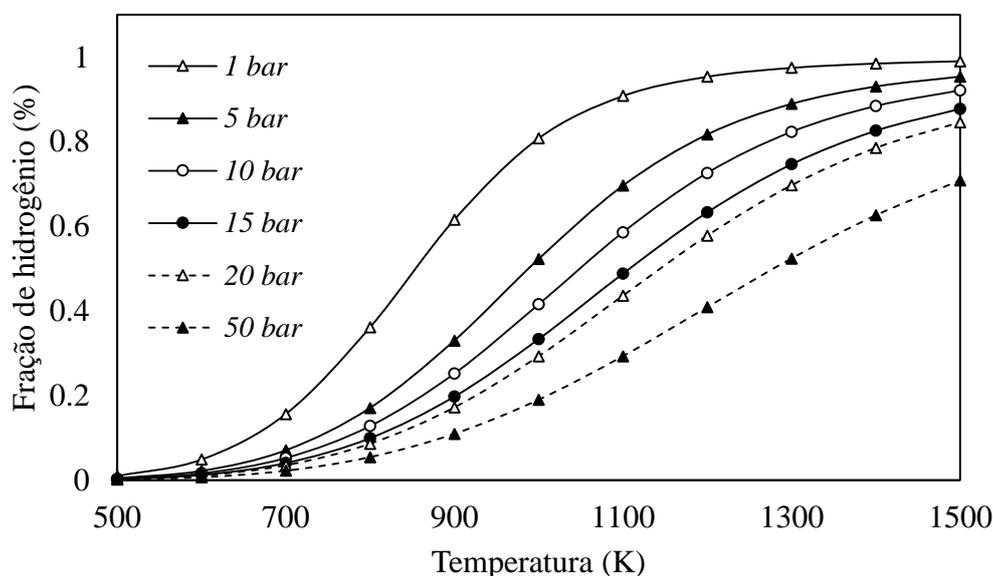


Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Verifica-se que para ambas as condições de temperatura, a formação de hidrogênio é o dobro da formação de coque. Este resultado é esperado levando em conta a estequiometria da reação conforme apresentada na Tabela 5.4.

A Figura 5.21 apresenta o comportamento da reação de craqueamento do metano para a formação de hidrogênio em função da temperatura para pressões fixadas e alimentação de metano igual a 1 mol. Para todas as condições de pressão dentro da faixa avaliada, a temperatura influencia o deslocamento da reação no sentido de formação de produtos, favorecendo assim a formação de hidrogênio. Este comportamento é esperado tendo em vista que se trata de uma reação endotérmica ($\Delta h_f = 74,85 \text{ kJ/mol}$) (Poirier, M. and Sapundzhiev, C. J. I. J. O. H. E., 1997). Nota-se que a fração de hidrogênio na fase gasosa ao longo da reação de craqueamento do metano alcança índices acima de 99,00 % para temperaturas superiores a 1273 K quando o sistema é condicionado para pressão de 1 bar, nas demais condições este comportamento não é observado. Este resultado está de acordo com o apresentado por Poirier et al., (1997), onde é possível verificar que a reação alcança índices de conversão quase completa para temperaturas acima de 1273 K.

Figura 5. 21: Fração molar de hidrogênio em fase gasosa ao longo da reação de craqueamento do metano em função da temperatura para condições distintas de pressão e alimentação de metano igual a 1 mol.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Analisando a Figura 5.21 é possível inferir que toda a faixa de temperatura a qual a reação foi verificada (500-1500 K) a pressão é função inversa da formação de hidrogênio,

tendo em vista que acréscimos de pressão reduzem a formação de hidrogênio respeitando o princípio de *Le Chatelier* (Younessi-Sinaki et al., 2009; Plevan et al., 2015). Condicionando o processo a 1500 K e 1 mol de metano na alimentação, o acréscimo de pressão de 1 bar para 50 bar reduz a formação de hidrogênio em 28,46 %.

5.3.2. Caracterização térmica do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a um reator adiabático: equilíbrio resolvido na forma de um problema de maximização da entropia

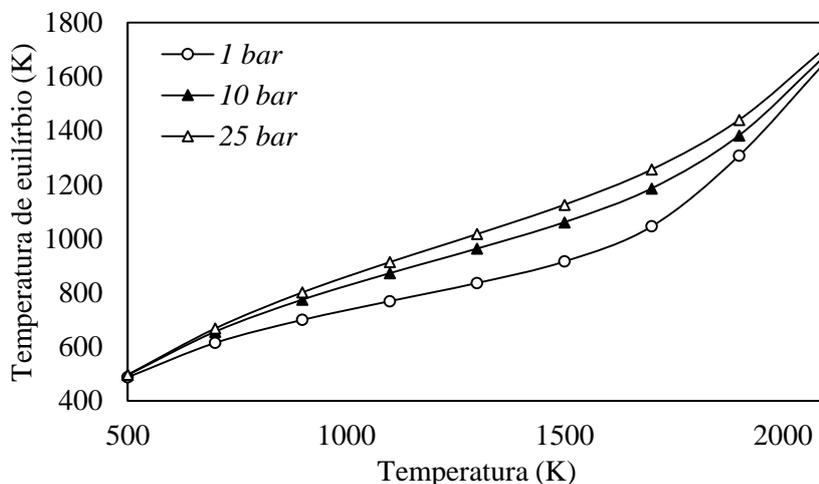
Inicia-se nesta seção a verificação do comportamento térmico da reação de craqueamento térmico do metano condicionada a reatores adiabáticos na ausência de catalisadores. Para a obtenção das temperaturas de equilíbrio do sistema de craqueamento térmico será utilizada a metodologia de maximização da entropia total do sistema conforme consta no Capítulo 4 deste trabalho. De forma contrária ao que foi discutido para os processos de reforma a vapor e oxidação parcial do metano, estes processos são caracterizados por uma série de reações paralelas ou independentes reversíveis ou irreversíveis, sendo possível anular a formação de algum possível produto e assim considerar o efeito de catalisadores como foi feito nas seções 5.2 e 5.3 deste capítulo, onde anulando a formação de carbono sólido era possível prever o comportamento das reações sob efeito de catalisadores que anulem a formação deste produto ao longo da reação. Desse modo, o processo de craqueamento térmico do metano é caracterizado por uma reação simples como pode ser analisado na Equação 5.12, em que se verifica que o metano é decomposto em hidrogênio e carbono sólido, assim, a estequiometria da reação impossibilita que produtos sejam desconsiderados ao longo das simulações. Dessa forma, não será possível verificar o efeito de catalisadores sobre o processo de craqueamento do metano.

Tendo em vista que trata-se de um processo endotérmico ($\Delta h_f = 74,85 \text{ kJ} / \text{mol}$) e que o processo é bem desenvolvido a altas temperaturas ($T > 1000^\circ\text{C}$), espera-se que os custos com aquecimento do sistemas sejam elevados, assim, a verificação térmica do processo tem por objetivo verificar melhores condições operacionais de forma a minimizar os custos com aquecimento condicionando o sistema a um reator adiabático, levando em consideração que operar este sistema em condições isotérmicas pode apresentar custos superiores.

A Figura 5.22 apresenta o comportamento térmico do processo de craqueamento térmico do metano fixando a alimentação em 1 mol de metano. A temperatura de equilíbrio do sistema é verificada em função da pressão para valores fixados da temperatura inicial do

processo. Tendo em vista que o processo de craqueamento do metano é comumente conduzido a baixas pressões, este será verificado a pressões variando de 1 a 25 atm.

Figura 5. 22: Comportamento da temperatura de equilíbrio com a pressão fixando a alimentação em 1 mol de metano.



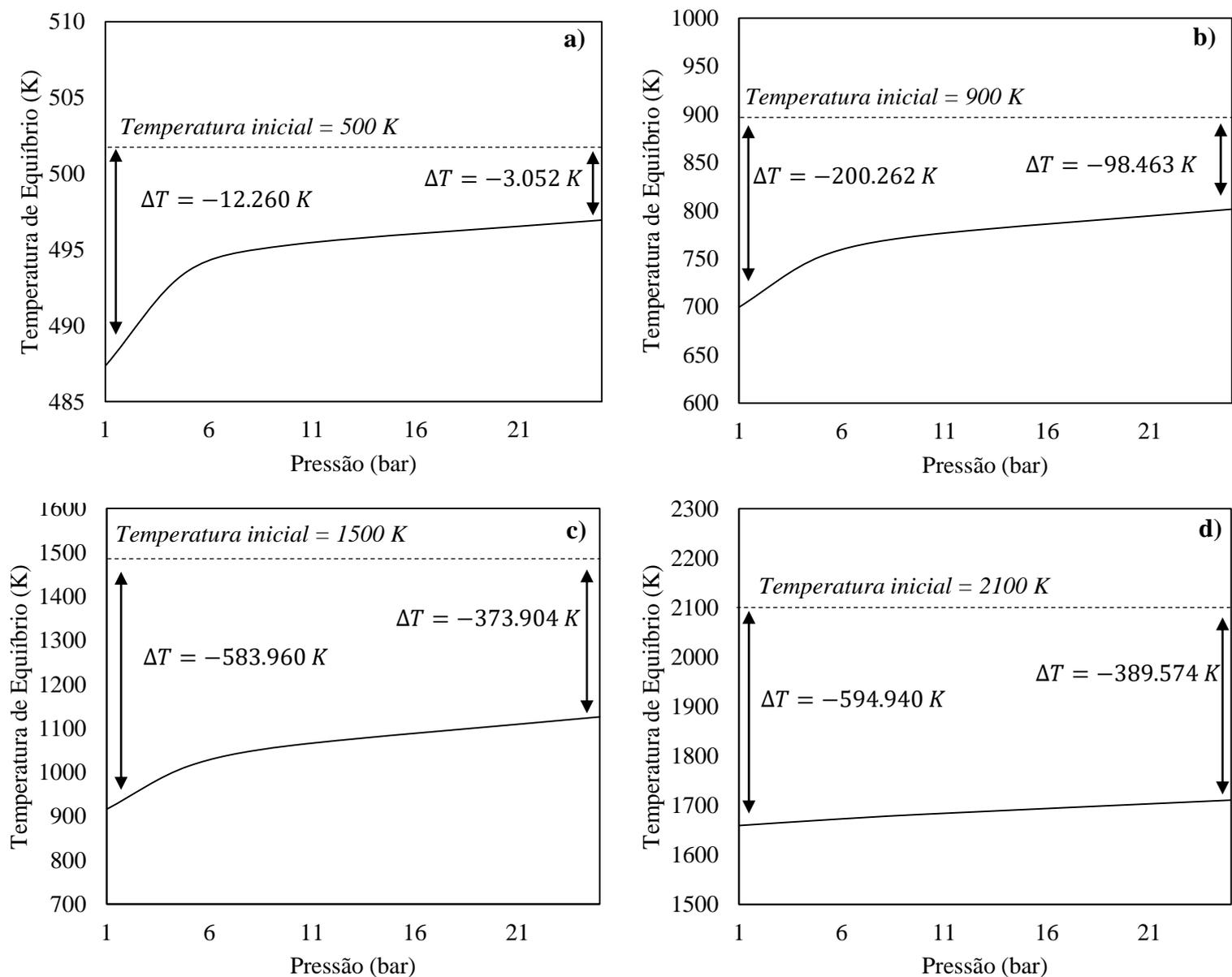
Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Os resultados reportados na Figura 5.22 apresentam o comportamento térmico da reação de craqueamento do metano em função da temperatura inicial e pressão do sistema fixando a alimentação igual a 1 mol. Em um primeiro momento, verificando o efeito da pressão, nota-se que o aumento desta implica em menores desvios entre a temperatura de equilíbrio com respeito a temperatura inicial do sistema, ou seja, acréscimos de pressão minimizam o efeito endotérmico. Este resultado pode ser justificado pelo fato de que acréscimos de pressão reduzem os índices de conversão do metano ao longo da reação como pode ser verificado na seção 5.3.1 deste capítulo, assim, a taxa de reação é menor, consequentemente o efeito endotérmico é menor.

Verificando o efeito da temperatura inicial sob a temperatura de equilíbrio do sistema, nota-se que o aumento da temperatura inicial do sistema implica em maiores temperaturas de equilíbrio, o que é esperado, no entanto, implica em maiores desvios da temperatura inicial com respeito a temperatura de equilíbrio, ou seja, os acréscimos na temperatura inicial do sistema tendem a aumentar o efeito endotérmico do processo, uma vez que acréscimos de temperatura favorecem o deslocamento da reação para a formação de produtos (Abánades *et al.*, 2011). A Figura 5.23 apresenta um comparativo entre as temperaturas iniciais com respeito às temperaturas de equilíbrio no sistema na forma de variação ($\Delta T = T_{eq} - T_i$). Verifica-se que a variação da temperatura tende a aumentar com acréscimos da temperatura e pressão do sistema, sendo mínimo ($\Delta T = -3.052K$) para

pressão igual a 25 atm e temperatura inicial igual a 500 K e máximo ($\Delta T = -3.052 K$) para pressão igual a 1 atm e temperatura inicial igual a 2100 K.

Figura 5. 23: Comportamento térmico da reação de craqueamento térmico do metano em função da pressão e da temperatura inicial do sistema com 1 mol de metano na alimentação.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

5.3.3. Conclusões acerca do processo de craqueamento térmico do metano

O processo de craqueamento do metano diz respeito a decomposição térmica da molécula de metano, esta decompõem-se em 1 mol de carbono sólido e dois de hidrogênio (Eq. 5.14). Por se tratar de uma reação direta sem possibilidade de formação de intermediários, para quaisquer condições de operação do sistema a razão de H_2/C_s gerados ao longo do processo respeita a estequiometria da reação sendo igual a 2/1 como apresenta a Figura 5.19. O fato de não haver reações intermediárias e possíveis rotas reacionais para o processo de craqueamento térmico do metano impossibilita a verificação de efeito de catalisadores por meio das metodologias de maximização da energia de Gibbs ou maximização da entropia como foi feito para os processos de reforma a vapor e oxidação parcial do metano. Dessa forma, os resultados obtidos são para o processo de craqueamento térmico sem consideração de efeito de catalisadores e, para quaisquer resultados apresentados a formação de hidrogênio é o dobro da formação de carbono sólido.

Os resultados obtidos utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs apresentam as composições de equilíbrio condicionando o sistema reacional a um reator isotérmico. Verifica-se que a taxa de decomposição do metano é maximizada com acréscimos de temperatura para baixas pressões. Por se tratar de uma reação direta, acréscimos de metano na alimentação implica em maiores índices de formação de produtos ao longo da reação.

Condicionando o processo de craqueamento térmico do metano a um reator adiabático, utilizando a metodologia de maximização da entropia, verifica-se que as temperaturas de equilíbrio do sistema são inferiores às temperaturas iniciais para todas as condições operacionais verificadas. O efeito endotérmico tende a ser mais expressivo para altas temperaturas.

Até este momento foram verificadas as rotas de reforma a vapor, oxidação parcial e craqueamento do metano. A seção seguinte apresenta um comparativo entre estas rotas caracterizando ambas para a formação de hidrogênio com o objetivo de evidenciar as principais características operacionais de cada uma das rotas com principal objetivo de comparar as rotas de reforma a vapor e oxidação parcial do metano com respeito ao processo de craqueamento térmico do metano, rota esta que é o objetivo deste trabalho. Serão verificados os perfis de formação de hidrogênio para ambas as rotas.

5.4. Comparativo entre as rotas de conversão de metano em hidrogênio

Tendo em vista que as seções anteriores deste capítulo discutem de forma detalhada o comportamento das rotas de reforma a vapor, oxidação parcial e craqueamento térmico do metano, esta seção tem como objetivo discutir de forma comparativa estes processos. A Tabela 5.5 apresenta características operacionais dos processos em questão evidenciando as condições ótimas de operação e o comportamento do processo nas respectivas condições operacionais. Ambos os processos foram verificados para a formação de hidrogênio, desconsiderando a possibilidade de combinar os produtos para a formação de outros produtos de interesse como, por exemplo, o gás de síntese que pode ser formado ao longo dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial do metano combinando as quantidades de hidrogênio e monóxido de carbono gerados ao longo destes processos, assim, as condições operacionais ótimas foram obtidas para formação de hidrogênio.

Tabela 5. 5: Características operacionais das rotas de conversão do metano.

Processo	Condições ótimas de operação	Comportamento do processo
Reforma a vapor do metano	Altas temperaturas, baixas pressões e elevadas razões de H_2O/CH_4 na alimentação do sistema.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Altos índices de formação de hidrogênio ao longo do processo; ✓ Formação de coque quase nula; ✓ Efeito endotérmico maximizado.
Oxidação parcial do metano	Altas temperaturas, baixas pressões e baixas razões de O_2/CH_4 na alimentação do sistema.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Elevada formação de hidrogênio; ✓ Formação quase nula de monóxido de carbono; ✓ Efeito exotérmico minimizado.
Craqueamento do metano	Altas temperaturas e baixas pressões.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Elevada formação de hidrogênio; ✓ Efeito endotérmico maximizado.

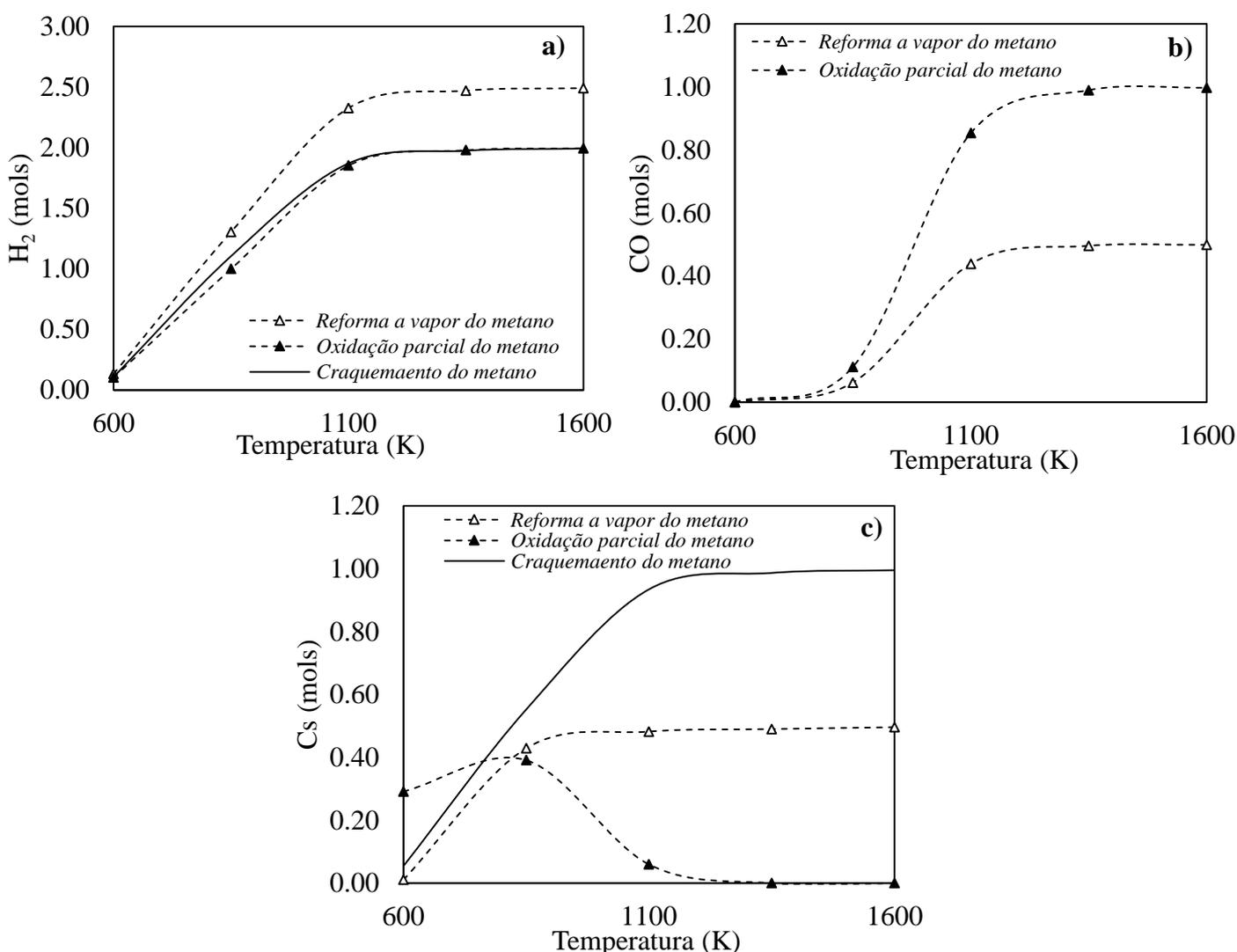
Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Vale ressaltar que a reação de craqueamento térmico do metano é uma das etapas dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial do metano, no entanto, verificando este de forma isolada é fácil verificar que a principal vantagem deste com respeito aos demais consiste na não formação de gases CO_x ao longo do processo. Dito isso, verifica-se que as condições de temperatura e pressão que favorecem a formação de hidrogênio são as mesmas para ambos os processos verificados.

Com base nas informações discutidas nas seções anteriores para os processos, as análises que serão apresentadas foram verificadas nas condições ótimas de operação dos respectivos. A quantidade de metano na alimentação foi fixada em 1 mol para ambos os

processos. Para os processos de reforma a vapor e oxidação parcial do metano, as razões de H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 foram fixadas em 0.5/1. A Figura 5.24 apresenta as composições de equilíbrio dos componentes formados em maior quantidade para ambos os processos a 1 atm e alimentação conforme descrito anteriormente.

Figura 5. 24: Comparativo entre os processos de reforma a vapor do metano, oxidação parcial do metano e craqueamento do metano com respeito aos principais produtos formados ao longo dos respectivos processos (a: Formação de hidrogênio; b: Formação de monóxido de carbono; c: Formação de carbono sólido).



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Os resultados apresentados na Figura 5.24 repetem o que já foi reportado nas seções anteriores deste capítulo, no entanto, neste momento o objetivo é realizar um comparativo das rotas de conversão do metano com respeito aos produtos formados pelos

respectivos processos e assim verificar a eficiência destes para a produção de hidrogênio, além dos possíveis problemas causados pelos produtos secundários gerados.

A Figura 5.24a apresenta os perfis de formação de hidrogênio ao longo dos processos de reforma a vapor, oxidação parcial e craqueamento térmico do metano. Para as condições verificadas, condições ótimas de operação para ambos os processos, nota-se que o processo de reforma a vapor do metano apresenta formação de hidrogênio superior aos demais. Este resultado é esperado devido a estequiometria das reações envolvidas neste processo. O acréscimo de vapor de água na alimentação favorece o deslocamento da reação de *water-gas-shift* no sentido da formação de produtos. Os resultados obtidos para os processos de oxidação parcial e reforma a vapor do metano são semelhantes para a formação de hidrogênio nas condições operacionais verificadas. Para temperaturas abaixo de 1100 K estes apresentam uma divergência ínfima que é minimizada com acréscimos de temperatura.

Tendo em vista que as condições que favorecem a formação de hidrogênio minimizam a formação de dióxido de carbono para os processos de reforma a vapor e oxidação parcial do metano, a Figura 5.24 b apresenta os perfis de formação de monóxido de carbono ao longo dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial do metano. O processo de oxidação parcial do metano apresenta índices superiores aos obtidos para o processo de reforma a vapor do metano caracterizados para a formação de monóxido de carbono. Este resultado é justificado pelo fato de que a adição de oxigênio para ocorrência do processo de oxidação parcial do metano favorece o rearranjo de átomos de carbono com átomos de oxigênio formando assim gases do tipo Co_x . Os resultados obtidos para a oxidação parcial do metano foram obtidos utilizando oxigênio puro como agente oxidante. Utilizando ar atmosférico, nota-se que a formação de monóxido de carbono é minimizada e a formação de carbono sólido é maximizada, dessa forma, utilizando ar atmosférico o processo de oxidação parcial do metano assemelha-se ao processo de craqueamento térmico do metano quando caracterizados para a formação de hidrogênio. Porém, um dos produtos de maior interesse e aplicação industrial obtidos ao longo do processo de oxidação parcial do metano é o gás de síntese, e assim, este deixa de ser tão interessante quando conduzido utilizando ar atmosférico como agente oxidante.

Um dos principais problemas operacionais para ambos os processos verificados é a formação de carbono sólido ao longo dos processos. A deposição de carbono sólido ao

longo da planta de conversão do metano em hidrogênio e gás de síntese causa entupimento e desativação de catalisadores, reduzindo assim o tempo de vida útil do processo fazendo com que sejam necessários processos de regeneração dos catalisadores e desentupimento dos equipamentos utilizados ao longo dos processos de conversão do metano. Estas atividades integradas adicionam custos consideráveis às plantas. A Figura 5.24c apresenta os perfis de formação de carbono sólido ao longo dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial do metano. Dentre os processos verificados, o processo de craqueamento térmico do metano apresenta maiores índices de formação de carbono sólido, o que é esperado levando em conta a estequiometria da reação e a impossibilidade de formação de outros produtos ao longo do processo de decomposição térmica do metano. Este apresenta ordem de grandeza duas vezes superior à quantidade de carbono sólido formado pelo processo de reforma a vapor do metano. O processo de oxidação parcial do metano apresenta comportamento reduzido quando comparado aos demais processos para a formação de carbono sólido, este tende a zero para altas temperaturas e altas concentrações de oxigênio na alimentação, estas são as condições que maximizam a formação de hidrogênio ao longo deste processo.

Levando em conta as demais discussões apresentadas nesta seção e nas demais seções anteriores, o processo de oxidação parcial do metano apresenta-se como uma excelente alternativa para a conversão do metano em hidrogênio. No entanto, se caracterizado para a formação de hidrogênio com o objetivo de utilizar este para a geração de energia, o alto índice de formação de monóxido de carbono ao longo do processo passa a ser um problema, uma vez que razão de H_2/CO gerados ao longo do processo é igual a 2/1 para as condições verificadas. Vale ressaltar que esta razão de H_2/CO gerados ao longo do processo é excelente para aplicação no processo de *Fischer Tropsch* (Martinelli, 2011), no entanto este não o objetivo desta verificação. Além dos altos índices de formação de carbono sólido ao longo do processo de oxidação parcial do metano, este é excessivamente exotérmico, o que implica em problemas operacionais podendo resultar em formação de zonas quentes ao longo dos reatores, o que faz necessário o uso de cargas térmicas frias para o resfriamento do reator, implica em custos para o processo.

Como verificado para o processo de craqueamento térmico do metano, este apresenta como principal vantagem a não formação de gases poluentes, no entanto, a formação de carbono sólido em índices excessivos é um agravante negativo para o processo tendo em vista que este causa entupimentos e ocasiona a perda de catalisadores.

O próximo capítulo desse trabalho tem como objetivo discutir possibilidades e buscar condições operacionais ótimas que possam solucionar a problemática gerada pela formação de carbono sólido ao longo do processo, buscando fazer deste uma rota eficiente com altos índices de formação de hidrogênio gerando carbono sólido, porém de forma que este não seja nocivo para o processo.

CAPÍTULO

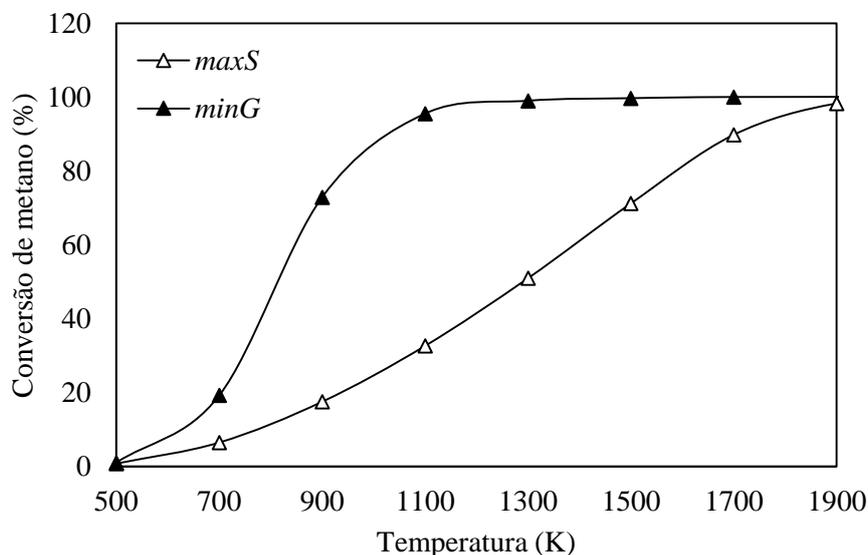
6

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO
TÉRMICO DO METANO**

Após as verificações das rotas de reforma a vapor, oxidação parcial e craqueamento térmico do metano, verificou-se que a principal desvantagem deste processo com respeito aos demais reside nos altos índices de formação de carbono sólido ao longo do processo. Seguindo a estequiometria da reação, para cada dois mols gerados de hidrogênio, 1 mol de carbono sólido é formado e este tende a ocasionar problemas como entupimento do maquinário utilizado no processo e desativação dos catalisadores. Este capítulo tem como objetivo investigar condições operacionais que maximizem a formação de hidrogênio ao longo do processo de craqueamento térmico do metano e que o carbono sólido gerado seja menos prejudicial ao processo. Serão verificados os efeitos da pressão, temperatura e da inserção de hidrogênio na alimentação do sistema sob a formação de produtos ao longo do processo quando condicionado a reatores adiabáticos.

O processo de craqueamento térmico do metano é moderadamente endotérmico como reportado anteriormente. Os resultados apresentados na seção 5.3.1 deste capítulo apresentam a verificação do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a um reator isotérmico. É de se esperar que os índices de formação de hidrogênio ao longo do processo sejam superiores quando este é conduzido em reatores isotérmicos, tendo em vista que se trata de uma reação endotérmica e o reator isotérmico oferece o suporte energético necessário para que a reação seja conduzida sem perdas de temperatura ao decorrer do processo, favorecendo assim o deslocamento da reação no sentido da formação de produtos. A Figura 6.1 apresenta um comparativo dos índices de formação de hidrogênio ao longo do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a reatores isotérmicos e adiabáticos, obtidos pelas metodologias de minimização da energia de Gibbs e maximização da entropia, respectivamente.

Figura 6. 1: Formação de hidrogênio ao longo do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a reatores isotérmico e adiabáticos considerando 1 mol de metano na alimentação a pressão atmosférica.



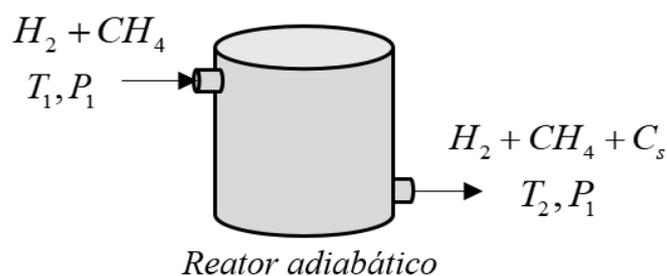
Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Os resultados apresentados na Figura 6.1 estão de acordo com o esperado, uma vez que os índices de formação de hidrogênio condicionando o processo a reatores isotérmicos são superiores aos resultados obtidos para reatores adiabáticos, resultados obtidos seguindo os modelos de minimização de energia de Gibbs e maximização da entropia, respectivamente. A formação de hidrogênio é maximizada para altas temperaturas e condicionando o sistema a reatores isotérmicos a reação deve ser conduzida a temperaturas superiores a 1000°C, tendo em vista que se trata de altas temperaturas, os custos associados a essa demanda energética justificam a busca por melhores condições operacionais a fim de minimizar os custos do processo. Operar o sistema de forma isotérmica implica em constantes uso de correntes quentes para manter o sistema aquecido, assim, os seguintes resultados têm por objetivo verificar o desenvolvimento do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a reatores adiabáticos, utilizando a metodologia de maximização da entropia para obtenção das composições e temperaturas na condição de equilíbrio. Será verificada a ação da adição de hidrogênio sobre o desenvolvimento da reação de craqueamento térmico do metano buscando por condições ótimas de operação que maximizem a formação de hidrogênio.

6.1. Efeito da adição de hidrogênio na corrente de alimentação sobre o desenvolvimento da reação de craqueamento térmico do metano em reatores adiabáticos

Como já foi discutido, não é possível impedir a formação de produtos ao longo do processo de craqueamento do metano, uma vez que não ocorrem reações além do craqueamento do metano decompondo este em hidrogênio e carbono sólido. Será verificado a influência do hidrogênio na alimentação do sistema com o objetivo de verificar se esta apresenta efeitos consideráveis sobre o desenvolvimento da reação quando condicionada a um reator adiabático conforme apresenta a Figura 6.2.

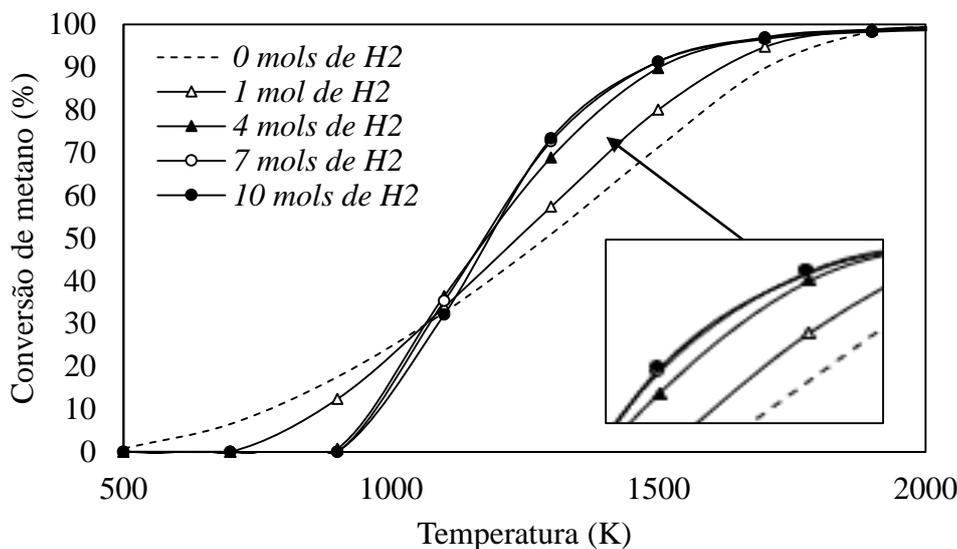
Figura 6. 2: Reator adiabático de craqueamento com inserção de hidrogênio na alimentação.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

A adição de hidrogênio na alimentação tende a minimizar o efeito endotérmico do processo de craqueamento térmico, tendo em vista que este apresenta menor capacidade calorífica que o metano, como pode ser verificado na Figura 5.1. A Figura 6.3 apresenta a conversão do metano em função da temperatura sob efeito da adição de hidrogênio junto do metano na alimentação. Os resultados indicam que acréscimos de hidrogênio na corrente de alimentação fixando a quantidade de metano em 1 mol tendem a minimizar a conversão de metano para baixas temperaturas ($T < 1100$ K), no entanto, este efeito passa a ser inverso para o intervalo de temperaturas entre 1100 a 1900 K, onde os acréscimos de hidrogênio na alimentação tendem a favorecer a conversão de metano em produtos. Para temperaturas acima de 1900 K o comportamento muda novamente, onde acréscimos de hidrogênio na corrente de alimentação tendem a minimizar a conversão de metano para baixas temperaturas.

Figura 6. 3: Conversão de metano em função da temperatura inicial e da inserção de hidrogênio com 1 mol de metano a pressão atmosférica.

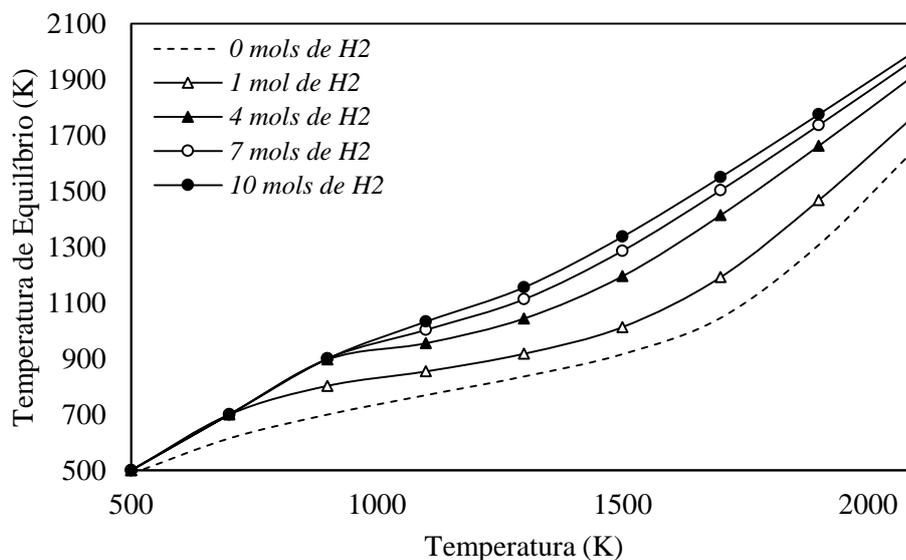


Fonte: Autor deste trabalho (2022)

A adição de hidrogênio na alimentação do sistema favorece o deslocamento da reação de craqueamento térmico do metano no sentido da formação de produtos. Os resultados reportados na Figura 6.3 descrevem o processo condicionado a um reator adiabático, este não oferece o suporte energético constante ao longo de todo o processo, o que ocasiona menores índices de conversão de metano quando comparado ao mesmo sistema condicionado a um reator isotérmico como foi verificado na Figura 6.1, ao adicionar hidrogênio na alimentação, o efeito endotérmico do processo é minimizado devido as diferenças nas capacidades caloríficas do metano e do hidrogênio.

A Figura 6.4 apresenta o comportamento térmico da reação de craqueamento do metano em função da temperatura inicial do sistema e da adição de hidrogênio na alimentação. Verifica-se que os acréscimos de hidrogênio na alimentação do sistema desencadeiam em maiores temperaturas de equilíbrio, minimizando o efeito endotérmico. Este resultado pode ser facilmente justificado pelo perfil das capacidades caloríficas dos componentes envolvidos nessa verificação. Tendo em vista que o hidrogênio possui menor capacidade calorífica comparado ao metano, este implica em menor efeito endotérmico, obtendo assim maiores temperaturas de equilíbrio com o aumento de hidrogênio na alimentação. Condicionando o sistema 2100 K e pressão atmosférica, há um aumento de 348.043 K variando a quantidade de hidrogênio na alimentação de 0 a 10 mols.

Figura 6. 4: Temperatura de equilíbrio em função da temperatura inicial e da inserção de hidrogênio com 1 mol de metano a pressão atmosférica.

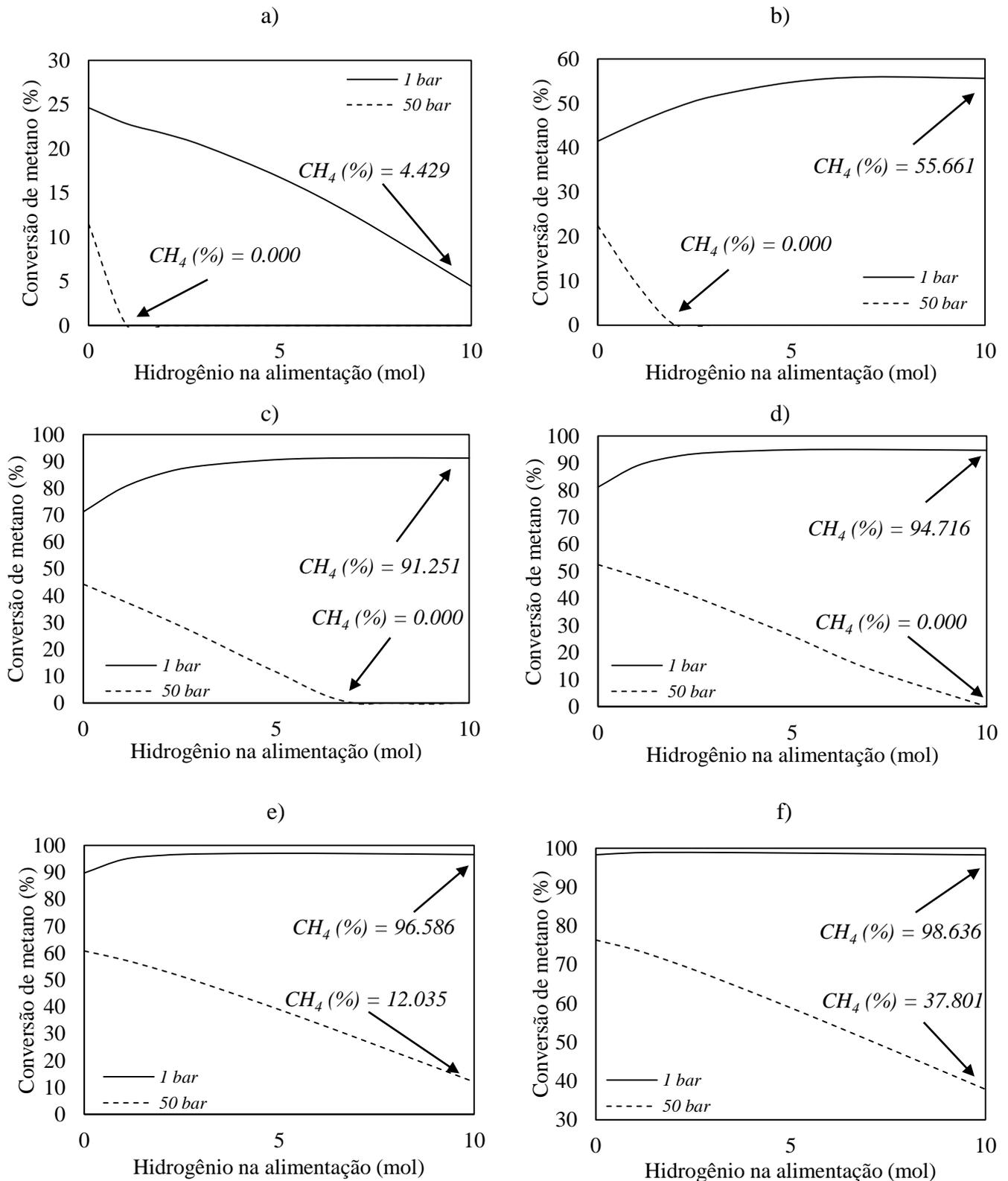


Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Em geral, para as condições de pressão, temperatura e composição da alimentação do sistema de craqueamento do metano foi verificado condicionando o mesmo a reatores adiabáticos, que os acréscimos de hidrogênio otimizam o processo de forma a deslocar a reação no sentido da formação de produtos, apresentando maiores índices de conversão de metano ao longo da reação. Além de aumentar os índices de conversão de metano, os acréscimos de hidrogênio na alimentação tendem a minimizar o efeito endotérmico do processo de craqueamento do metano tendo em vista que a capacidade calorífica do hidrogênio é menor quando comparado ao metano.

A seção 5.3 deste capítulo, apresenta verificações detalhadas acerca da abordagem termodinâmica do processo de craqueamento térmico do metano utilizando as metodologias de minimização da energia de Gibbs e maximização da entropia. Ao verificar a influência do efeito da pressão sob a conversão do metano em produtos, notou-se que acréscimos de pressão minimizam os índices de conversão deste. No entanto, até este momento não foi verificado a influência dos efeitos combinados de pressão e da adição de hidrogênio na alimentação do sistema sob o desenvolvimento da reação. A Figura 6.5 apresenta os resultados para a conversão de metano em função da quantidade de hidrogênio somada a 1 mol de metano na alimentação. São apresentados resultados fixando as temperaturas iniciais e a pressão do sistema é verificada em 1 e 50 bar.

Figura 6. 5: Efeitos combinados da variação da pressão com a adição de hidrogênio na alimentação sobre a conversão de metano ao longo do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a um reator adiabático para temperaturas iniciais fixadas (a: 1000 K; b: 1200 K; c: 1500 K; d: 1600 K; e: 1700 K; f: 1900 K).



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Os resultados reportados na Figura 6.5 foram obtidos fixando a composição de metano na alimentação igual a 1 mol, variando a quantidade de hidrogênio na alimentação de 0 a 10 mols, para as pressões de 1 e 50 bar fixando a temperatura do sistema em 1000, 1200, 1500, 1700 e 1900 K. Verifica-se que quando a temperatura inicial do sistema é igual a 1000 K, a conversão de metano tende diminuir à medida em que se adiciona hidrogênio na alimentação do sistema como pode ser verificado na Figura 6.5a. Como esperado, o aumento da pressão minimiza a conversão de metano em produtos ao longo do processo de craqueamento térmico. Quando a temperatura inicial do processo é igual a 1000 K, este apresenta conversão máxima (25.481 %) quando não há inserção de hidrogênio na alimentação e é condicionado a baixas pressões (1 bar).

A Figura 6.5b apresenta a conversão de metano para as mesmas condições descritas anteriormente, no entanto, a temperatura inicial é igual a 1200 K. Verifica-se um comportamento oposto ao observado na Figura 6.5a quando a temperatura do sistema era igual 1000 K. Verifica-se que o aumento da quantidade de hidrogênio na alimentação maximiza a conversão de metano em produtos. Quando a temperatura inicial do processo é igual a 1200 K, este apresenta conversão máxima (55.661 %) quando a inserção de hidrogênio na alimentação é igual a 10 mols e este é condicionado a baixas pressões (1 bar). Quando condicionado a 50 bar, a conversão tende a zero rapidamente com acréscimos de hidrogênio na alimentação do sistema.

A Figura 6.5c reporta os resultados para a conversão do metano para temperatura inicial de 1500 K mantendo as demais condições operacionais semelhantes à dos casos anteriores. De forma semelhante ao apresentado na Figura 6.5b, a conversão de metano tende a ser maximizada com acréscimos de hidrogênio na alimentação, sendo máxima (91.52 %) para baixas pressões (1 bar) e concentrações elevadas de hidrogênio na alimentação (10 mols). As condições que maximizam a conversão de metano para o sistema condicionado a 1 bar, tendem a minimizar (0.00 %) a mesma para quando o sistema é condicionado a 50 bar. Percebe-se um comportamento interessante da conversão do metano condicionada a reatores adiabáticos quando em um primeiro momento a conversão apresenta índices elevados quando condicionada a baixas pressões com altas concentrações de hidrogênio na alimentação e o mesmo processo não apresenta conversão de metano quando condicionado a altas pressões. A Figura 6.5d apresenta resultados semelhantes agora com temperatura inicial do sistema igual a 1600 K. Verifica-se que a conversão de metano alcança índices máximos (94.716 %) para quando o sistema

é condicionado a baixas pressões (1 bar) e altas concentrações de hidrogênio na alimentação (10 mols). Estas condições fazem da conversão de metano nula para o sistema condicionado a 50 bar de pressão. Estes resultados estão em concordância com o discutido até o momento.

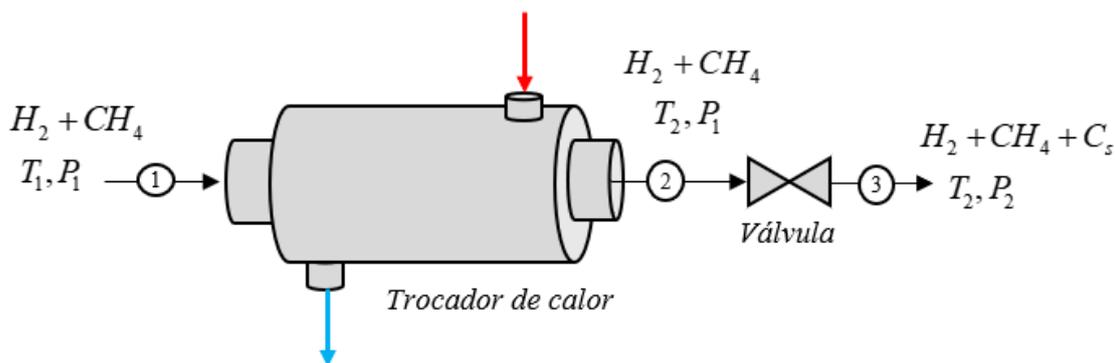
Analisando a Figura 6.5e, quando a temperatura inicial do sistema é igual a 1700 K, nota-se que maiores índices de conversão de metano são observados (96.586 %) para quando o sistema é condicionado a baixas pressões (1 bar) e altos índices de hidrogênio na alimentação (10 mols), no entanto, apesar de minimizar a conversão de metano para quando o sistema é condicionado a altas pressões (50 bar), esta não é mais nula, uma vez que os efeitos combinados de temperatura e da adição de hidrogênio na alimentação favorecem a conversão de metano mesmo para altas pressões. Dessa forma, as condições que maximizam a conversão de metano para baixas pressões, tendem a minimizar a conversão de metano para quando o sistema é condicionado a altas pressões. O mesmo é verificado na Figura 6.5f, quando a temperatura inicial do sistema é igual a 1900 K, onde a conversão de metano é máxima sendo igual a 98.063 % para quando o sistema é condicionado a baixas pressões (1 bar) e altas concentrações de hidrogênio na alimentação (10 mols) e estas condições minimizam a conversão de metano (37.801 %) para altas pressões (50 bar).

O aumento da temperatura inicial do sistema implica em maiores conversões de metano para ambas as condições verificadas. Para temperaturas iniciais acima de 1000 K, a adição de hidrogênio na alimentação do sistema maximiza a conversão de metano para quando o sistema é condicionado a baixas pressões (1 bar) e minimiza a mesma para quando o sistema é condicionado a altas pressões (50 bar). Fixando a razão de CH_4/H_2 na alimentação igual a 1/10, verifica-se que para quando o sistema é conduzido com a temperatura inicial igual a 1600 K, a conversão de metano varia de 90 para 0 % quando o sistema sofre despressurização de 50 para 1 bar, este resultado é interessante e pode apresentar interesse industrial. A Figura 6.6 apresenta uma possível conformação para ocorrência do processo de aquecimento seguido de despressurização, variando a pressão de 1 a 50 bar condicionando o processo de craqueamento térmico do metano a um sistema adiabático.

A Figura 6.6 apresenta uma possível conformação para ocorrência do processo de craqueamento térmico do metano. O sistema é alimentado com uma corrente composta

de metano e hidrogênio sob condições de temperatura e pressão iguais a T_1 e P_1 , respectivamente. Esta é aquecida em um trocador de calor sob pressão constante, deixando a unidade com temperatura e pressão iguais a T_2 e P_1 . As condições de temperatura e pressão no ponto 1 são as de alimentação, temperatura igual a 298.15 K e pressão ambiente (1 bar), condições onde não há ocorrência da reação de craqueamento térmico do metano. O ponto 2, onde a corrente composta por metano e hidrogênio é aquecida é mantida sob pressão constante igual a P_1 , o que impossibilita a ocorrência da reação de craqueamento térmico do metano, assim, a conversão de metano é nula. Após esta corrente passar pela válvula de expansão, a pressão do sistema varia de P_1 para P_2 , estas condições possibilitam a ocorrência da reação de craqueamento térmico do metano.

Figura 6. 6: Sistema de aquecimento seguido de despressurização da corrente de metano somada a hidrogênio.

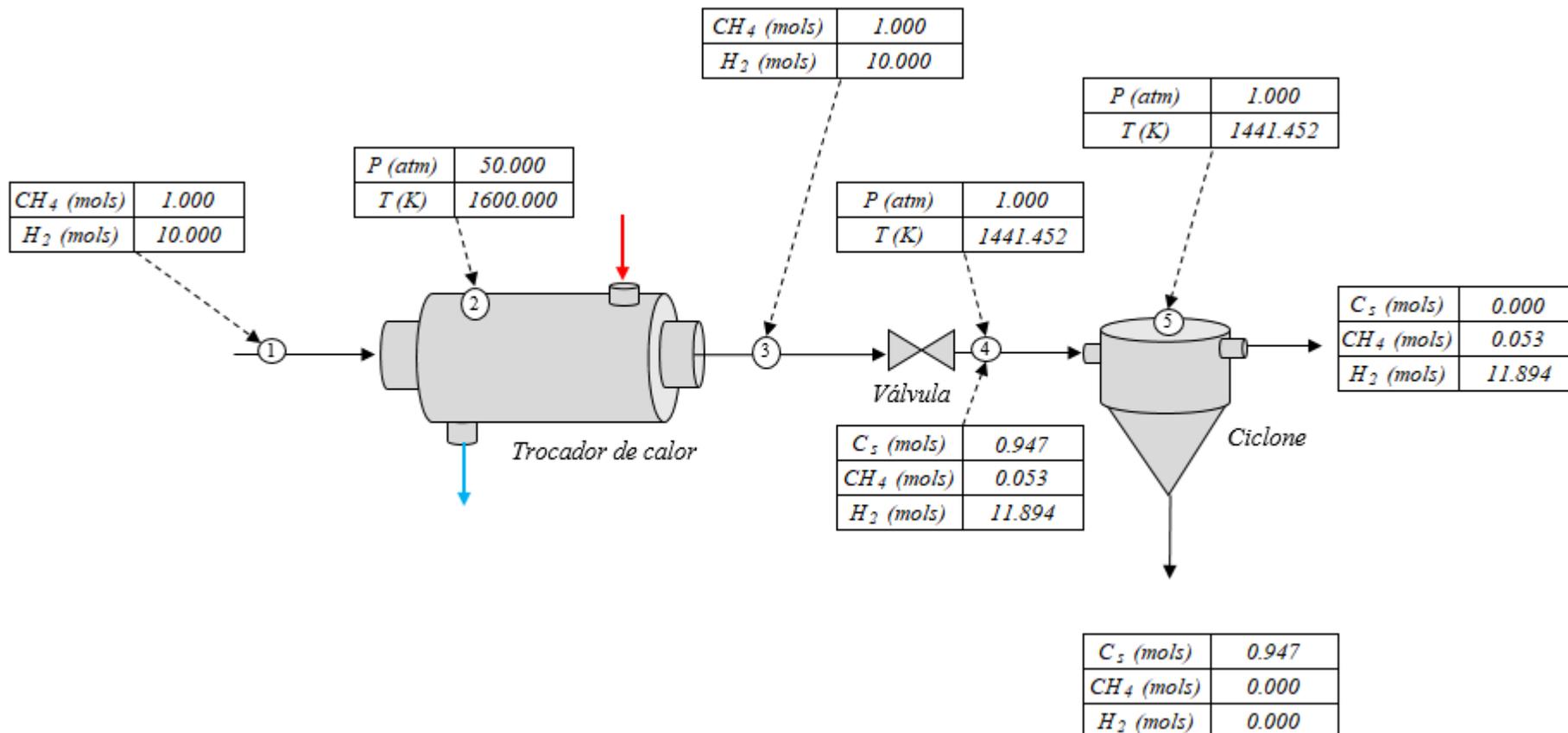


Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tomando como referência os resultados reportados na Figura 6.5, verifica-se que um ponto ótimo de operação para esse sistema operacional seria condicionar a alimentação do sistema a 50 bar de pressão, pois após esta corrente ser aquecida no trocador de calor até 1600 K, o efeito da pressão impossibilita a decomposição do metano, assim, não há formação de carbono sólido, minimizando dessa forma os efeitos de entupimento causados por este. Após deixar o trocador de calor, a mistura de metano com hidrogênio estará a pressão igual a 50 bar e temperatura de 1600 K. Esta corrente será conduzida para a válvula de expansão, onde a pressão varia de 50 para 1 bar. Este efeito de despressurização possibilita a decomposição da molécula de metano e assim ocorre a reação de craqueamento térmico do metano, formando hidrogênio e carbono sólido. De acordo com os resultados reportados na Figura 6.5, após a válvula de expansão, a conversão de metano será de 94.176 %, esta pode seguir para alguma operação unitária

de separação gás-sólido e assim separar a mistura composta por metano e hidrogênio do carbono sólido formado ao longo do processo de decomposição térmica do metano. A Figura 6.7 apresenta uma possível conformação operacional para o processo de craqueamento térmico do metano como descrito nesta seção operando sob condições ótimas como reportado na Figura 6.5.

Figura 6. 7: Possível conformação para o processo de craqueamento térmico do metano junto de resultados obtidos através e simulações utilizando a metodologia de maximização de entropia.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

6.2. Consideração gerais com respeito às rotas de conversão do metano em hidrogênio e o processo otimizado de craqueamento térmico do metano condicionado a um reator adiabático

Os resultados reportados apresentam o comportamento dos processos de reforma a vapor do metano, oxidação parcial do metano e craqueamento térmico do metano. Verificou-se que a principal desvantagem do processo de craqueamento térmico do metano com respeito aos demais consiste no fato deste gerar uma quantidade excessiva de carbono sólido. A seção 6.2 deste capítulo apresenta uma possível conformação operacional para a ocorrência do processo de craqueamento térmico do metano de forma que o carbono sólido gerado ao longo do processo não seja tão nocivo para a ocorrência do mesmo. No entanto, trata-se de uma verificação ideal obtida com uso do modelo termodinâmico de maximização de entropia, simulando condições operacionais de reatores adiabáticos. As condições operacionais são extremas, sendo necessário altas temperaturas ($T > 1500$ K). Faz-se necessário verificar a possibilidade de integrar energeticamente este processo de forma a o torne viável do ponto de vista operacional e econômico.

A Figura 6.7 apresenta uma possível conformação para a condução do processo de craqueamento térmico do metano. Nota-se que há a necessidade de uma carga térmica para aquecimento da corrente de alimentação no trocador de calor e há também um produto sendo gerado em fase gasosa em temperaturas elevadas (1441.54 K), isso indica que existe a possibilidade de integrar este processo de forma a utilizar a carga térmica com alta temperatura para minimizar os gastos com demanda térmica para aquecimento da alimentação no trocador de calor, o que implica em economias.

Inserir hidrogênio em excesso na alimentação do processo junto ao metano adiciona a possibilidade de operar este processo sem que haja craqueamento do metano ao longo de tubo de aquecimento, uma vez que a conversão de metano ocorre somente após a despressurização da corrente aquecida. O efeito da despressurização pode promover o resfriamento da corrente de metano que deixa a válvula, e por este motivo, a adição de hidrogênio faz com que este efeito seja minimizado por decorrência do efeito inverso de Joule-Thompson, assim reaquecendo a corrente que deixa a válvula, permitindo que esta possa ser utilizada como uma possível utilidade térmica ao longo do processo.

CAPÍTULO

7

ASPECTOS GERAIS DE SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos de simulações no *software AspenPlus v10* com o intuito de corroborar com os resultados obtidos nos capítulos anteriores obtidos a partir das metodologias de minimização da energia de Gibbs (*minG*) e maximização da entropia (*maxS*). O processo será simulado utilizando resultados previamente obtidos pela metodologia de maximização da entropia com o objetivo de validar o resultado otimizado apresentado no Capítulo 6 deste texto. Para os cálculos das propriedades termodinâmicas de mistura será utilizada a equação cúbica de *Peng-Robinson*. Espera-se que ao fim deste capítulo seja possível relacionar os resultados obtidos das metodologias termodinâmicas com resultados simulados em um simulador de processos para melhor elucidação do processo.

Como passo fundamental da avaliação computacional de um processo, a simulação do mesmo é indispensável para total compreensão deste processo, fornecendo simplificações da realidade, extremamente válidas, pois se aproximam do comportamento real e fornecem resultados rápidos e seguros, sem a necessidade de se parar a produção e realizar testes na planta. A simulação de processos consiste na criação de ambientes virtuais, proporcionados por *softwares*, que permitam analisar sistemas reais e resolver problemas, sendo amplamente utilizado no setor industrial, proporcionando redução de custos, maior eficiência, maior conhecimento acerca dos fenômenos envolvidos em um processo e a possibilidade de testar novos cenários (Alberti *et al.*, 2015). O *Aspen Plus v10*, produzido pela *AspenTech* é um exemplo de simulador comercial com ampla aplicação nas áreas industriais e de pesquisa. Neste sentido, o processo de craqueamento do metano será simulado utilizando o *software AspenPlus v10*.

7.1. Simulação do processo de craqueamento térmico do metano em um reator adiabático para validação da metodologia da maximização da entropia ($maxS$)

O processo de craqueamento térmico do metano consiste na decomposição da molécula de metano em duas de hidrogênio e uma de carbono sólido ($CH_4 \leftrightarrow H_2 + C$), ocorrendo a temperaturas acima de 1273 K para obtenção de bons índices de conversão de metano (Abánades *et al.*, 2016). Em um primeiro momento, o fato de que esta rota não apresenta formação de gases poluentes ao longo do processo faz desta interessante do ponto de vista industrial, no entanto, a alta demanda térmica para ocorrência da mesma é um ponto preocupante além de que esta apresenta altos índices de formação de carbono sólido (Sajid *et al.*, 2020).

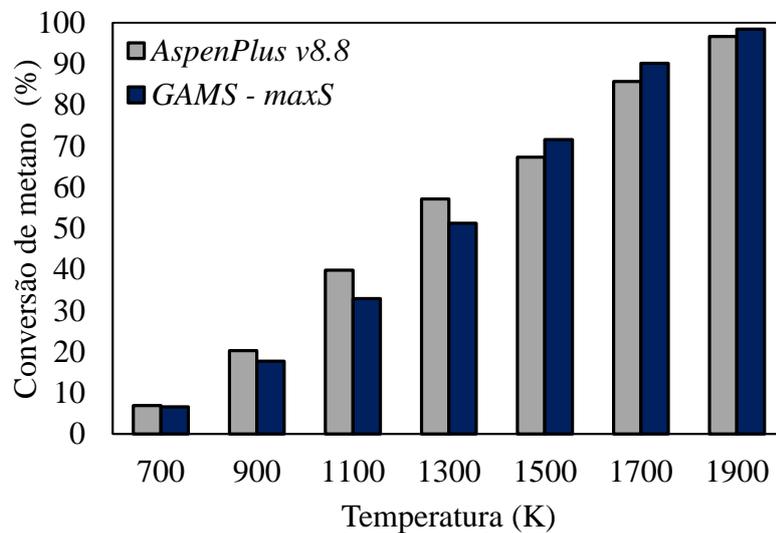
O craqueamento térmico do metano visando a produção de hidrogênio apresenta desvantagens se comparado ao processo de reforma a vapor do metano, processo mais difundido para a produção de hidrogênio em escala industrial. O processo de craqueamento térmico do metano apresenta custo de 3 a 4 \$/kg de hidrogênio gerado, não sendo competitivo com o processo de reforma a vapor que apresenta custo médio de 2 \$/kg de hidrogênio gerado (Pregger *et al.*, 2009; Rodat *et al.*, 2011). Parte do alto custo para produção de hidrogênio seguindo a rota de craqueamento térmico do metano é justificado pela alta demanda térmica do processo. Com o intuito de verificar esta afirmação e de buscar possibilidades para minimizar este efeito, o processo de craqueamento será simulado utilizando o *software AspenPlus*.

Tendo em vista que se trata de um processo reacional simples, mas que envolve a formação de sólidos ao longo do processo, a classificação global das correntes do processo foi selecionada como do tipo *MIXCISLD*, tratando as correntes do processo como divididas em *MIXED* e as demais como sólidos convencionais sem distribuição granulométrica, dispensando assim a necessidade de dados sobre a distribuição granulométrica do processo (*PSD*), o que fará das simulações apresentadas limitadas com respeito a caracterização de sólidos formados ao longo do processo (Al-Malah, 2016).

Inicialmente serão verificadas as influências de parâmetros básicos de processo sobre o desenvolvimento do processo de craqueamento térmico do metano. A Figura 7.1 apresenta um comparativo entre resultados obtidos de simulações no simulador *AspenPlus v10* com resultados obtidos pela metodologia da minimização da energia de Gibbs calculadas utilizando o *software GAMS* como descrito neste trabalho. Foi utilizado

um reator de Gibbs (*RGibbs*) operando de forma adiabática para condução do processo. Para o desenvolvimento do mesmo, considerou-se que são possíveis a formação de três componentes ao longo da reação: metano, hidrogênio e carbono sólido. Os resultados apresentados foram obtidos condicionando o sistema a 1 atm com 1 mol de metano na alimentação utilizando o modelo termodinâmico de *Peng-Robinson* para os cálculos das propriedades termodinâmicas de mistura bem como para todos os demais resultados simulados no software *AspenPlus v10*.

Figura 7. 1: Conversão de metano na condição de equilíbrio calculados pela metodologia da maximização da entropia e pelo *software AspenPlus v10* a pressão atmosférica com 1 mol de metano na alimentação.



Fonte: Autor deste texto (2022)

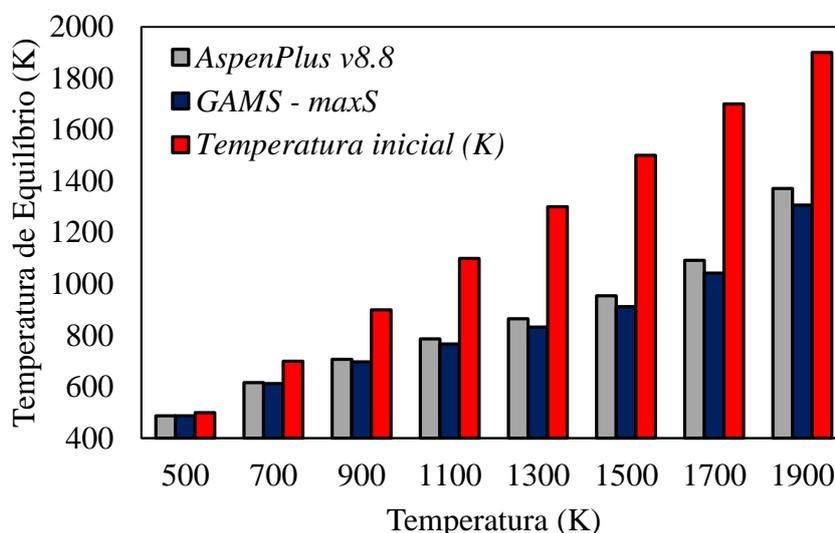
Os resultados apresentados na Figura 7.1 indicam boa concordância entres os resultados obtidos das simulações no *software GAMS* com os resultados obtidos no *AspenPlus v10* com desvio médio relativo inferior a 9.222 %. As simulações seguem os resultados reportados no Capítulo 5 deste trabalho para a metodologia da maximização da entropia.

Além das composições de equilíbrio, a metodologia da maximização da entropia reporta o comportamento térmico do processo, uma vez que não se trata de um sistema isotérmico. A Figura 7.2 apresenta o comparativo do comportamento térmico do processo de craqueamento térmico do metano entre resultados obtidos de simulações no *software*

GAMS utilizando a metodologia da maximização da entropia com resultados obtidos de simulações no *AspenPlus v10*.

Verificando a Figura 7.2, percebe-se boa concordância entre dados simulados utilizando a metodologia da maximização da entropia no software GAMS com os resultados obtidos de simulações no *AspenPlus v8.8*, apresentando desvio médio relativo igual a 2.519 % entre estes resultados. O comportamento térmico segue o esperado para ambas as simulações evidenciando a endotermicidade do processo, onde as temperaturas de equilíbrio do sistema são sempre abaixo da temperatura inicial deste.

Figura 7. 2: Temperatura de equilíbrio calculada pela metodologia da maximização da entropia e pelo *software AspenPlus v10* a pressão atmosférica com 1 mol de metano na alimentação.



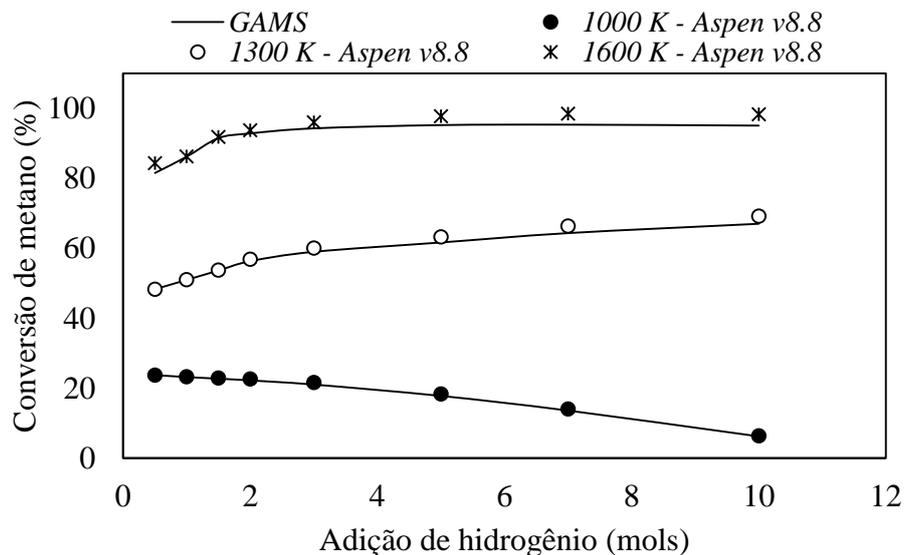
Fonte: Autor deste texto (2022)

Será verificada a influência do hidrogênio na alimentação do sistema com o objetivo de verificar se esta apresenta efeitos consideráveis sobre o desenvolvimento da reação quando condicionada a um reator adiabático. A verificação do processo de craqueamento térmico do metano utilizando a metodologia da maximização da entropia indica que acréscimos de hidrogênio na alimentação tendem a minimizar a conversão de metano para temperaturas abaixo de 1100 K e acima desta temperatura a adição de hidrogênio passa a maximizar a conversão de metano. A Figura 7.3 apresenta os resultados para a conversão de metano ao longo do processo de craqueamento do metano obtidos de simulações no *AspenPlus v10* com resultados obtidos da metodologia da maximização da entropia do sistema. Foi utilizado um reator de Gibbs (*RGibbs*) operando

de forma adiabática e ambas as simulações foram realizadas considerando a pressão do sistema sendo 1 atm fixando 1 mol de metano na alimentação para diferentes razões de adição de hidrogênio na alimentação.

A adição de hidrogênio apresenta uma possibilidade para reduzir a demanda térmica da seção de reação de craqueamento térmico do metano aumentando os índices de conversão da reação. Os resultados apresentados na Figura 7.3 indicam boa concordância entre os resultados obtidos de simulações no software GAMS e resultados obtidos no *AspenPlus v10* com desvio médio relativo inferior a 4 %.

Figura 7. 3: Efeito da adição de hidrogênio sobre a conversão de metano ao longo do processo de craqueamento térmico do metano em um reator de Gibbs adiabático com 1 mol de metano fixado na alimentação a pressão atmosférica.



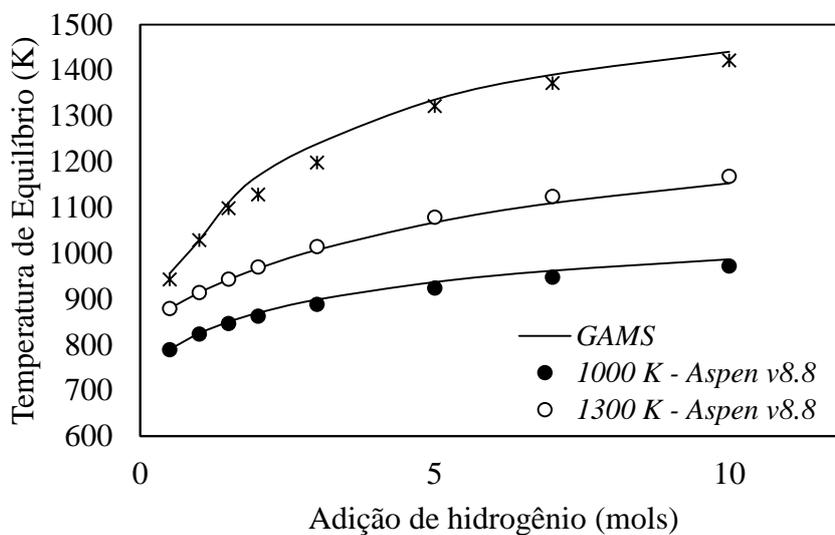
Fonte: Autor deste texto (2022)

Além do efeito da adição de hidrogênio sobre a conversão de metano, é interessante verificar o comportamento térmico do processo em função da adição de hidrogênio na alimentação do sistema. A Figura 7.4 apresenta o comportamento térmico do processo em função da adição de hidrogênio na alimentação do sistema para o processo condicionado a pressão atmosférica.

Os resultados para as temperaturas de equilíbrio do processo de craqueamento térmico do metano obtidos de simulações no *AspenPlus v10* apresentam desvio médio relativo de 3.987 % com respeito aos resultados obtidos no GAMS utilizando a

metodologia da maximização da entropia, assim, todos os resultados obtidos e apresentados no Capítulo 6 deste texto estão de acordo com os resultados das simulações no *AspenPlus v10*. Deste ponto em diante será dado início às simulações do processo de craqueamento térmico do metano com o objetivo de verificar este com respeito às demandas térmicas e a possibilidade de minimizar estas, uma vez que já foi discutido anteriormente que este é um dos problemas desta rota.

Figura 7. 4: Efeito da adição de hidrogênio sobre a temperatura de equilíbrio ao longo do processo de craqueamento térmico do metano em um reator de Gibbs adiabático com 1 mol de metano fixado na alimentação a pressão atmosférica.

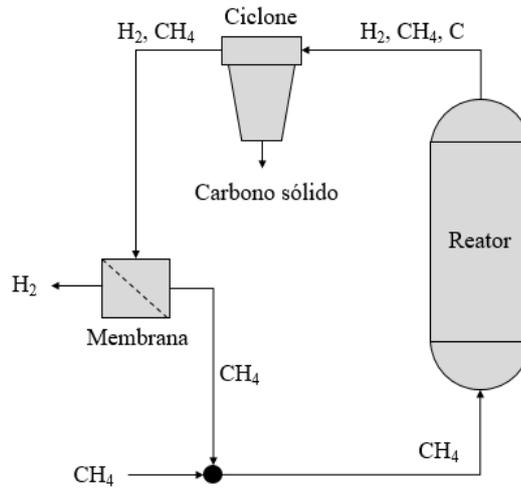


Fonte: Autor deste trabalho (2022)

7.2. Simulação do processo de craqueamento do metano

As simulações a serem apresentadas nesta seção foram realizadas tomando como referência a conformação operacional apresentada por Sánchez-Bastardo et al., (2021) utilizando trabalhos reportados anteriormente por Muradov (2000). Este apresenta a possibilidade da ocorrência do processo de craqueamento catalítico do metano utilizando um reator de leito fluidizado, um ciclone para separação gás-sólido, um separador de membrana para separação do hidrogênio e metano possibilitando o reciclo do metano não reagido, além da regeneração de catalisadores para o reator de leito fluidizado. No entanto, este trabalho tem como objetivo tratar do processo de craqueamento térmico do metano na ausência de catalisadores. A Figura 7.5 apresenta uma versão adaptada do processo de craqueamento do metano apresentada por Sánchez-Bastardo et al., (2021).

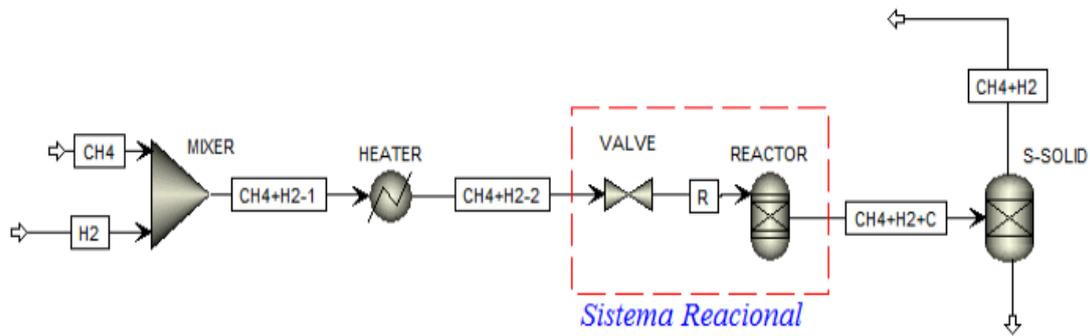
Figura 7. 5: Potencial conformação operacional para o processo de craqueamento térmico do metano.



Fonte: Adaptado de Sánchez-Bastardo et al., (2021)

A Figura 7.6 apresenta a conformação inicial para a simulação do processo de craqueamento térmico do metano. Para esta simulação, serão feitas considerações com base nos resultados apresentados na seção anterior, assim, a alimentação do processo será composta por metano e hidrogênio, uma vez que se verificou que a adição de hidrogênio tende a minimizar o efeito endotérmico do processo e maximizar a conversão de metano. O metano é misturado ao hidrogênio em um misturador de correntes simples (*MIXER*) e estes seguem para um trocador de calor (*HEATER*). A mistura aquecida de metano e hidrogênio segue para o sistema reacional. Como apresentado no Capítulo 6 deste texto, espera-se verificar o processo de craqueamento térmico do metano ocorrendo por meio da variação de pressão da corrente aquecida de metano e hidrogênio. O *software AspenPlus* reconhece que reações químicas podem ocorrer somente dentro de reatores químicos (Al-Malah, 2016), dessa forma, para a condução da reação será utilizado um reator de Gibbs (*RGibbs*) acompanhado de uma válvula isentálpica (*VALVE*), representando assim o processo de despressurização da corrente aquecida de metano e hidrogênio provocando a conversão do metano em hidrogênio e carbono sólido. O reator de Gibbs deve operar de forma adiabática uma vez que o processo de conversão do metano conduzido por efeito de despressurização deve ocorrer em um curto intervalo de tempo. Após a ocorrência da reação os produtos são separados em um separador simples (*SEP*), separando os componentes em fase sólida, destinando estes para o fundo e os componentes nas demais fases saindo no topo do separador.

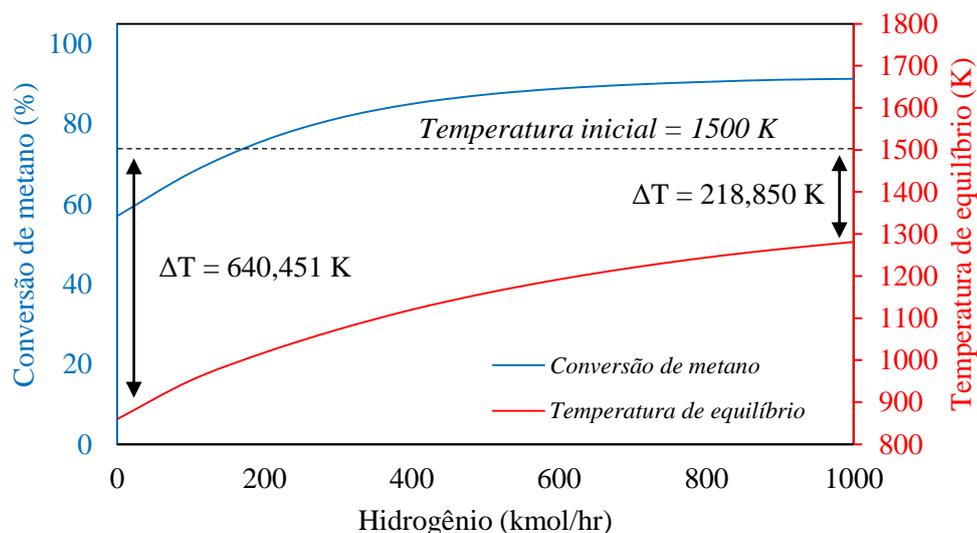
Figura 7. 6: Conformação inicial para o processo de craqueamento térmico do metano.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

A Figura 7.6 apresenta uma possível conformação operacional para o processo de craqueamento térmico do metano. Tendo um ponto inicial para a planta, o passo seguinte é verificar a influência dos parâmetros operacionais sobre o desenvolvimento do processo. Buscando otimizar a conversão global de metano, serão verificados os efeitos da adição de hidrogênio junto ao metano no misturador e a variação de temperatura da corrente de reagentes no trocador de calor. A Figura 7.7 apresenta o comportamento da conversão de metano e da temperatura da corrente que deixa o sistema reacional (CH_4+H_2+C) em função da adição de hidrogênio no misturador considerando que a corrente de reagentes deixa o trocador de calor a 1500 K com 50 bar de pressão, fixando a taxa molar de metano em 100 kmol/hr.

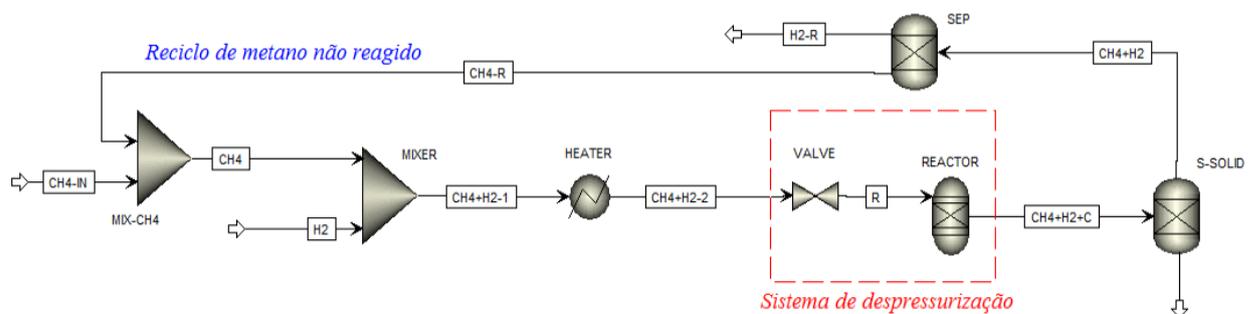
Figura 7. 7: Efeito da adição de hidrogênio na alimentação do sistema sobre a conversão de metano e da temperatura de equilíbrio do sistema reacional.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Os resultados seguem o esperado conforme apresentado na seção 7.1 deste capítulo, onde verifica-se que a adição de hidrogênio junto ao metano no misturador tende a aumentar a conversão de metano e reduzir o efeito endotérmico. No entanto, para esta condição operacional faz-se necessário que a temperatura inicial no sistema reacional seja demasiadamente elevada, o que implica em altos custos no projeto do trocador de calor. Uma possível alternativa para esta limitação operacional, seria operar a temperaturas menores no sistema reacional, obtendo assim menores índices de conversão de metano e a quantidade não reagida seria reciclada para a alimentação do sistema. A Figura 7.8 apresenta o processo de craqueamento térmico do metano com reciclo do metano não reagido. A corrente que deixa o sistema reacional é composta por metano, hidrogênio e carbono sólido. O carbono sólido é depositado no fundo do separador (*S-SOLID*) e a corrente de topo é composta por metano não reagido e hidrogênio. Esta segue para uma unidade de separação simples (*SEP*), separando o metano do hidrogênio. O metano segue para um segundo misturador (*MIX-CH₄*) que tem o propósito de misturar a corrente de metano reciclado (*CH₄-R*) com o metano inserido no processo (*CH₄*).

Figura 7. 8: Conformação operacional para o processo de craqueamento térmico do metano com reciclo do metano não reagido.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

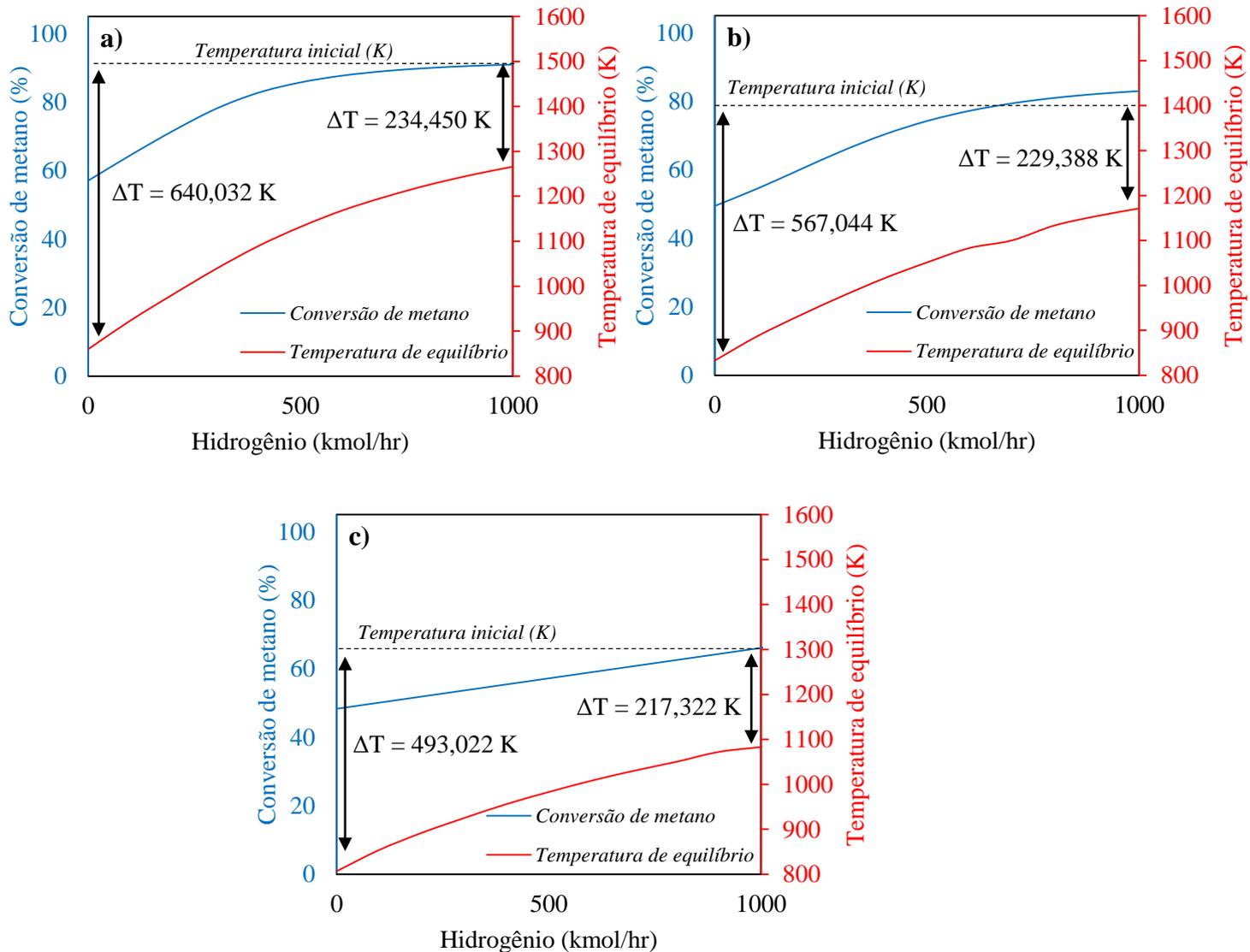
Uma vez que o metano não reagido será reciclado para integrar a corrente de alimentação do processo, abre-se a possibilidade para que o mesmo ocorra a temperaturas inferiores ao verificado na Figura 7.7, pois reduzir a temperatura no sistema reacional implica em menores índices de conversão de metano, no entanto, este será reciclado. A Figura 7.9 apresenta os efeitos combinados da adição de hidrogênio na alimentação e da temperatura do meio reacional. Para esta verificação, a alimentação de metano será fixada em 100 kmol/hr com temperatura de 25°C a pressão atmosférica. A adição de hidrogênio será verificada de 0 a 1000 kmol/hr com temperatura de 25°C a pressão atmosférica. Para

o primeiro momento, será considerado que o separador (*SEP*) opera com total eficiência separando todo o hidrogênio do metano. Esta consideração será discutida novamente ao longo desse texto.

A Figura 7.9a apresenta os resultados obtidos da simulação do processo para condições operacionais semelhantes aos resultados reportados na Figura 7.7. Para o sistema reacional operando a 1500 K percebe-se que o reciclo de metano não implica em mudanças consideráveis no perfil de conversão de metano em função da adição de hidrogênio na corrente de alimentação, uma vez que para esta condição de temperatura o processo alcança índices de conversão de metano que continuam altos. Para alimentação composta por 100 kmol/h de metano com 1000 kmol/h de hidrogênio esta conversão é de 91,02 %, assim, a quantidade de metano reciclada não minimiza a conversão global do processo de forma considerável, uma vez que a razão CH_4/H_2 continua alta. Para esta condição de temperatura, nota-se que adições de hidrogênio junto ao metano na alimentação do processo passa apresentar pouca influência sobre a conversão global do processo para vazões molares acima de 700 kmol/h, assim, existe um ponto ótimo de operação. Para as demais temperaturas analisadas este comportamento não é verificado, uma vez que para temperaturas abaixo de 1500 K, os índices de conversão de metano apresentam índices abaixo de 82 %, para alimentação composta por 100 kmol/h de metano com 1000 kmol/h de hidrogênio, o que implica numa taxa considerável de reciclo de metano, reduzindo a conversão global do processo.

Como esperado, a redução da temperatura do meio reacional implica em menores índices de conversão global de metano, além disso, o efeito endotérmico também é minimizado. Condicionando o sistema reacional a 1300 K, como apresenta a Figura 7.9c, o processo apresenta conversão global de metano acima de 60 % para quando a razão de CH_4/H_2 é igual a 1:10, apresentando 66 % de hidrogênio na composição de gases resultantes do sistema racional. Este resultado é superior ao reportado por Abánades et al., (2016), onde estes apresentam como fração molar máxima de hidrogênio na corrente de produtos igual a 45% para o sistema operando a condições semelhantes de pressão e temperatura. No entanto, o sistema experimental verificado por Abánades et al., (2016) utiliza somente metano na corrente de alimentação, o que é razoável, pois como já foi verificado ao longo deste, a adição de hidrogênio na alimentação tende a maximizar a conversão de metano.

Figura 7. 9: Efeito da adição de hidrogênio na alimentação e da temperatura do sistema reacional sobre a conversão de metano e da temperatura de equilíbrio (a: 1500 K; b: 1400 K; c: 1300 K; d: 1200 K).



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Resultados semelhantes foram obtidos por investigações experimentais realizadas por Serban et. al. (Serban *et al.*, 2003) e Plevan et. al., (2015) ao estudar o processo de craqueamento térmico do metano utilizando borbulhamento de metais de baixo ponto de fusão em leitos fundidos. A 900 °C foi alcançada uma conversão máxima de 57 % do metano em uma suspensão de carboneto de sílica sólida em estanho líquido. Utilizando estanho fundido puro, a conversão de metano foi um pouco menor sendo igual a 51 %.

7.3. Conclusões acerca das simulações e da conformação operacional do processo

Ao longo deste capítulo, são apresentados aspectos gerais da simulação do processo de craqueamento térmico do metano. Inicialmente, com o intuito de validar e buscar relacionar os resultados obtidos das simulações em *AspenPlus v10* com resultados apresentados anteriormente obtidos da metodologia da maximização da entropia, foram apresentados comparativos entre estes, onde verificou-se que simulações utilizando um reator de Gibbs (*RGibbs*) adiabático seguem os resultados obtidos da metodologia da maximização da entropia. Verificou-se também o efeito da adição de hidrogênio na corrente de alimentação do processo, onde ambos os resultados são semelhantes com desvios abaixo de 4 %, indicando que acréscimos de hidrogênio tendem a aumentar os índices de conversão de metano e minimizam o efeito endotérmico da reação. Dessa forma, as afirmações indicadas no Capítulo 6 deste texto com respeito ao processo de craqueamento térmico do metano são válidas dentro do ambiente de simulação *AspenPlus v10*.

Após as verificações do comportamento reacional do processo de craqueamento térmico do metano, iniciou-se a discussão com respeito a conformação operacional deste processo. Nota-se que a operação do mesmo com altos índices de conversão de metano implicam em demandas térmicas exageradas, fazendo com que seja necessário operar a menores temperaturas e conseqüentemente com menores índices de conversão de metano. As reduções dos índices de conversão de metano implicam na possibilidade de reutilizar o metano não reagido reciclando o mesmo para a corrente de alimentação do processo. Das informações apresentadas até este ponto, verifica-se que a adição de hidrogênio na corrente de alimentação é benéfica para a ocorrência do processo, maximizando a conversão de metano. Verificou-se também que operar visando menores índices de conversão de metano é uma possibilidade para reduzir a demanda térmica deste. Assim, a conformação operacional sugerida utiliza uma mistura de metano com hidrogênio na corrente de alimentação do processo que segue para uma unidade de aquecimento, alcançando a temperatura necessária para seguir para o sistema reacional. Ao deixar o sistema de reação, tem-se uma mistura de carbono sólido, metano e hidrogênio. Esta segue para uma unidade de separação de sólidos onde o carbono sólido deixa a unidade no fundo e os demais componentes seguem para a corrente de topo, esta é direcionada para outra unidade de separação que tem por objetivo separar o metano do hidrogênio, direcionando o metano como reciclo para a corrente de alimentação do processo.

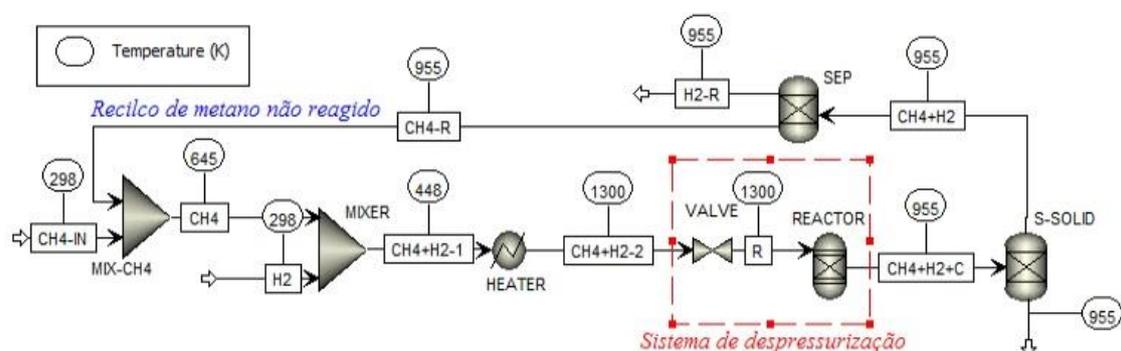
CAPÍTULO**8****ANÁLISE ECONÔMICA DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO**

Este capítulo tem por objetivo apresentar a análise econômica do processo de craqueamento térmico do metano utilizando a conformação operacional desenvolvida no Capítulo 7 deste texto. Serão verificadas 5 possibilidades para ocorrência deste processo. O projeto 1 apresentará resultados para o processo de craqueamento térmico utilizando metano puro na corrente de alimentação junto ao hidrogênio e será considerado que o único produto a ser comercializado será o hidrogênio gerado. O projeto 2 ainda verifica o processo utilizando metano puro ao hidrogênio na corrente de alimentação, mas essa possibilidade considera a comercialização de ambos os produtos gerados ao longo do processo, o hidrogênio e os produtos de carbono. Os projetos 3 e 4 utilizam gás natural na corrente de alimentação junto ao hidrogênio, no entanto, o projeto 3 desconsidera a possibilidade de comercialização dos produtos de carbono, o projeto 4 considera a possibilidade de venda de ambos os produtos. Uma vez que o objetivo principal desta rota é apresentar altos índices de formação de hidrogênio livre de gases CO_x , será verificada a possibilidade de utilizar parte do hidrogênio gerado para suprir as demandas térmicas da planta, este será o projeto 5.

Os capítulos anteriores deste texto trazem informações gerais com respeito ao processo de craqueamento térmico do metano. Com base em conclusões obtidas através de metodologias termodinâmicas sobre o processo, foi elaborada uma conformação operacional para ocorrência do processo de craqueamento térmico do metano. A Figura 8.1 apresenta novamente a conformação operacional utilizada para este processo. Em suma, o metano é inserido no processo junto ao hidrogênio com o objetivo de maximizar a conversão de metano ao longo do processo e minimizar o efeito endotérmico do processo. Como verificado no Capítulo 6 deste trabalho, é possível promover bons índices de conversão de metano por meio de uma despressurização brusca. Os resultados apresentados no Capítulo 6 demonstram uma condição ótima de operação para o processo, este é obtido despressurizando uma corrente de metano com hidrogênio numa razão de

1:10 com temperatura inicial de 1600 K. Variando a pressão desta corrente de 50 para 1 bar, é possível obter conversão de metano superior a 94 %. No entanto, um possível limitante para este processo é a alta demanda térmica para aquecimento da corrente de reagentes. O Capítulo 7 apresenta um resultado a temperaturas inferiores, operando a 1300 K o processo apresenta conversão global de metano acima de 60 % para quando a razão de CH_4/H_2 é igual a 1:10, apresentando 66 % de hidrogênio na composição de gases resultantes do sistema reacional. O metano não reagido é reciclado para o início do processo assim sendo reutilizado.

Figura 8. 1: Conformação operacional para o processo de craqueamento térmico do metano com regeneração do metano não reagido ao longo do processo.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Este processo apresenta como produtos o carbono sólido e o hidrogênio com bom grau de pureza, uma vez que uma unidade de separação é responsável por separar o metano não reagido do hidrogênio que segue livre de metano. Assim, é possível comercializar o hidrogênio com bom grau de pureza e o carbono sólido para demais fins. Para a análise econômica do processo serão projetadas 5 possibilidades. A Tabela 1 apresenta os projetos a serem verificados. O projeto 1 apresentará resultados para o processo de craqueamento térmico utilizando metano puro na corrente de alimentação junto ao hidrogênio e será considerado que o único produto a ser comercializado será o hidrogênio gerado. O projeto 2 ainda verifica o processo utilizando metano puro ao hidrogênio na corrente de alimentação, mas essa possibilidade considera a comercialização de ambos os produtos gerados ao longo do processo, o hidrogênio e os produtos de carbono. Os projetos 3 e 4 utilizam gás natural na corrente de alimentação junto ao hidrogênio, no entanto, o projeto 3 desconsidera a possibilidade de comercialização dos produtos de carbono e o projeto 4 considera a possibilidade de venda de ambos os produtos.

Os projetos 1, 2, 3 e 4 utilizam a fonte de aquecimento definida como padrão pelo *software AspenPlus v10*. Esta utilidade não foi especificada e não será discutida ao longo deste texto. No entanto, uma vez que o objetivo principal desta rota é apresentar altos índices de formação de hidrogênio livre de gases CO_x , a combustão de hidrogênio é uma alternativa que atende a este objetivo, assim, será verificada a possibilidade de utilizar parte do hidrogênio gerado para suprir as demandas térmicas da planta, este será o projeto 5.

Tabela 8. 1: Possíveis projetos com descrições quanto a fonte material e aos produtos comercializados.

	Fonte material	Produtos comercializados	Fonte térmica
Projeto 1	Metano puro	Hidrogênio	Fluido de aquecimento no trocador de calor (Aspen default)
Projeto 2	Metano puro	Hidrogênio Produtos de carbono	Fluido de aquecimento no trocador de calor (Aspen default)
Projeto 3	Gás natural	Hidrogênio	Fluido de aquecimento no trocador de calor (Aspen default)
Projeto 4	Gás natural	Hidrogênio Produtos de carbono	Fluido de aquecimento no trocador de calor (Aspen default)
Projeto 5	Gás natural	Hidrogênio Produtos de carbono	Combustão de parte do hidrogênio gerado ao longo do processo

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Vale ressaltar que para o projeto 5 será considerado somente o hidrogênio gerado ao longo da reação para ser parcialmente destinado ao processo de combustão. Assim, a corrente de hidrogênio gerado é resultado da diferença entre a quantidade de hidrogênio que deixa o sistema reacional com a quantidade de hidrogênio na alimentação do processo.

Para as análises econômicas do processo de craqueamento térmico, estes foram caracterizados para o processamento de 1 ton/hr de metano/gás natural acionados com hidrogênio na alimentação numa razão de 1:10. Para ambos os processos que utilizam metano puro na alimentação, a corrente de sólidos apresenta 2.659 ton/hr de produtos de carbono. A corrente de separação de produtos gasosos divide estes em uma corrente com 0.540 ton/hr de hidrogênio e uma segunda corrente com 0.465 ton/hr de metano que segue para o início do processo sendo reciclado. Para os processos que utilizam gás natural na alimentação, a corrente de sólidos apresenta 2.541 ton/hr de produtos de carbono. A corrente de separação de produtos gasosos divide estes em uma corrente com 0.529 ton/hr

de hidrogênio e uma segunda corrente com 0.485 ton/hr de gás natural, este é regenerado seguindo para a corrente de alimentação.

Deve ser ressaltado o fato de que a corrente resultante de hidrogênio desconsidera a quantidade inicial inserida deste na alimentação do processo. Assim, as análises econômicas não incluem os custos do hidrogênio inserido na alimentação do processo.

A Tabela 8.2 apresenta o custo dos materiais envolvidos ao longo do processo. Estes serão utilizados para as estimativas de custos para os projetos descritos na Tabela 8.1. Os dados para os custos do gás natural e metano foram obtidos do Trade Economics e U.S. Energy Information Administration. Ambos apresentam resultados médios para os custos das respectivas matérias-primas. Os dados apresentados para os custos do hidrogênio e carbono sólido foram obtidos de trabalhos publicados por Guerra et al., (2019) e Dagle *et al.*, (2017), respectivamente.

Tabela 8. 2: Custo material para as avaliações econômicas dos projetos.

Meterial	Custo	
Gás natural	0.268	\$/MMBtu
Metano puro	1.350	\$/kg
Carbono sólido	0.400	\$/kg
Hidrogênio	8.000	\$/kg

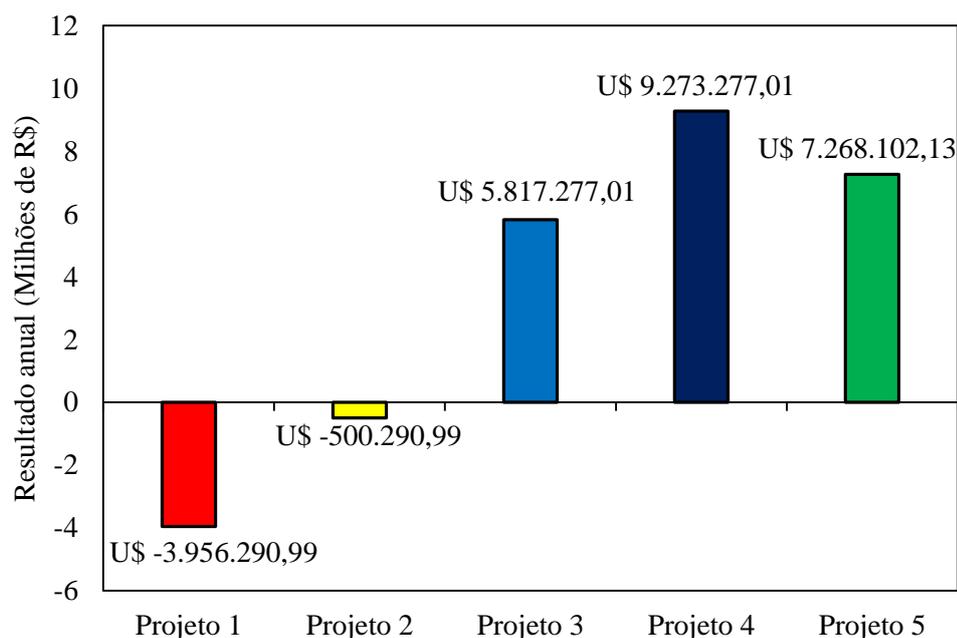
Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Para a avaliação econômica dos projetos foi utilizado o *Aspen Economic Evaluation*. Este está incluindo numa funcionalidade do *software* designada por *Activated Analysis* e permite a otimização do processo com respeito aos parâmetros econômicos e também fatores energéticos (Conceição, 2016). A Figura 8.2 apresenta o resultado anual considerando as quatro possibilidades verificadas para a ocorrência do processo de craqueamento térmico do metano. O valor apresentado para renda anual diz respeito ao saldo obtido entre a diferença dos gastos anuais para ocorrência do processo e valores arrecadados com as vendas de produtos.

O projeto 1 apresenta o processo de craqueamento térmico do metano utilizando metano puro na corrente de alimentação e desconsiderando a possibilidade de venda do carbono sólido formado ao longo do processo. Este apresenta um resultado anual negativo, indicando inviabilidade para a ocorrência do mesmo. O uso de metano puro para a ocorrência do processo implica em acréscimos no custo do processo devido ao alto custo de comercialização deste, tornando assim o processo de craqueamento pouco

viável. Como alternativa, o uso de gás natural implica maior viabilidade para a ocorrência do processo de craqueamento térmico, uma vez que este é mais barato se comparado ao metano puro. A Figura 2.13 apresenta o comportamento do processo de craqueamento térmico utilizando metano puro e gás natural, nota-se que o uso de gás natural não implica em reduções nos índices de conversão de metano e formação de hidrogênio ao longo do processo, assim, deste ponto de vista não se percebe ainda problemas quanto ao uso de gás natural para ocorrência deste processo. No entanto, a depender da origem do gás natural, os compostos secundários podem variar, contendo impurezas como etano, propano, etileno, nitrogênio, enxofre e monóxido de carbono (Pinilla *et al.*, 2009). Dessa forma, pode ser necessário um pré-tratamento da corrente de gás natural com o intuito de remover impurezas que podem ocasionar problemas ao longo do processo (Sánchez-Bastardo *et al.*, 2021).

Figura 8. 2: Resultado anual para o processo de craqueamento térmico do metano considerando distintas possibilidades de projeto.



Fonte: Autor deste trabalho (2022)

As impurezas presentes no gás natural apresentam problemas principalmente para o uso de catalisadores, reduzindo as atividades catalíticas dos mesmos. Os resultados verificados neste texto não consideram a atividade de catalisadores, assim, não serão utilizados processos de pré-tratamento da corrente de gás natural para ocorrência do processo, uma vez que os resultados indicados na Figura 2.13 não apresentam formações excessivas dos demais subprodutos.

O projeto 2 continua a discussão acerca do processo de craqueamento térmico do metano utilizando metano puro, agora considerando também a possibilidade de venda dos produtos de carbono sólido gerados ao longo do processo. Uma vez que não é considerado o efeito de catalisadores sobre o processo, considera-se que o carbono sólido gerado possui predominantemente a forma de negro de fumo, produto amplamente empregado em processos de fortalecimento de pneus e outros produtos de borracha e plástico (Muradov, 1998; Sánchez-Bastardo *et al.*, 2021).

Os projetos 3 e 4 passam a utilizar gás natural na alimentação do processo de craqueamento térmico. O projeto 3 não considera a venda dos produtos de carbono, no entanto, este apresenta um resultado anual positivo de U\$ 5.817.277,01. Este resultado é otimizado considerando a venda dos produtos de carbono, passando a apresentar resultado anual de U\$ 9.273.277,01. Estes resultados reforçam as afirmações de Sánchez e colaboradores (2021), onde estes discutem que a venda dos produtos de carbono é indispensável para que este processo seja competitivo e atrativo do ponto de vista industrial.

Com o intuito de minimizar qualquer possibilidade de geração de poluentes ao longo do processo, o projeto 5 apresenta a possibilidade de ocorrência deste utilizando combustão de parte do hidrogênio para gerar a energia necessária ao longo do processo. Este utiliza gás natural na corrente de alimentação junto ao hidrogênio considerando a possibilidade de venda de todos os produtos gerados. Este apresenta um resultado anual de U\$ 7.268.102,13, resultado abaixo do obtido com o projeto 4 e a justificativa para este resultado reside no fato de que o projeto 5 utiliza cerca de 30 % do hidrogênio gerado para combustão com intuito de gerar energia para a ocorrência do processo.

O projeto 4 apresenta o melhor cenário possível dentre os projetos verificados neste texto, possuindo melhor resultado anual. Relacionando os custos associados para a ocorrência do processo com a quantidade de hidrogênio gerado, este processo apresenta o custo de U\$ 2,88 por kg de hidrogênio gerado. Este resultado é abaixo do esperado levando em conta trabalhos anteriores reportados na literatura tratando do processo de craqueamento térmico do metano. Trabalhos reportados por Dahl *et al.*, (2004) e Rodat *et al.*, (2011) apresentam que o custo médio para o processo de craqueamento térmico do metano utilizando energia solar é de U\$ 3,90 por kg de hidrogênio gerado.

O processo de craqueamento térmico utilizando gás natural como substrato, considerando a venda dos produtos de carbono sólidos gerados apresentado no projeto 4 deste texto, é uma boa alternativa para os processos convencionais de conversão de fontes fósseis em energia. Este é competitivo com o processo de reforma a vapor do metano, uma vez que este apresenta custos médios de U\$ 2,65 por kg de hidrogênio gerado, sendo ainda mais barato que o processo de craqueamento térmico, no entanto, a quantidade de gases poluentes gerados ao longo da reforma a vapor do metano e os custos associados ao tratamento destes gases podem justificar a escolha do processo de craqueamento térmico (Hirsch and Steinfeld, 2004; Lemus and Duarte, 2010; Sánchez-Bastardo *et al.*, 2021). A Tabela 8.3 apresenta os resultados das análises econômicas obtidas do *Aspen Economic Evaluation* para o projeto 4.

Tabela 8. 3: Avaliação econômica do processo de craqueamento térmico do metano caracterizado para o processamento de 1 ton/hr de gás natural com adição de 10 ton/hr de hidrogênio na alimentação considerando a venda de hidrogênio e carbono sólido.

	Custo em \$
Custo capital	\$ 5.617.818
Custo de operação anual	\$ 2.980.608
Custo de utilidades anual	\$ 612.803
Custo de equipamento	\$ 576.391
Custo de instalação	\$ 786.000
Custo material anual	\$20,895,252.48
Venda anual de H ₂	\$13,115,520.00
Venda anual de produtos de carbono	\$3,456,000.00

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

O projeto para o processo de craqueamento térmico do metano como descrito na Figura 8.1 é uma possível conformação resumida para este processo. Nesta, não são verificadas as necessidades de bombas, compressores e processo de separação específicos que são necessários para aplicação real deste processo. No entanto, os resultados verificados neste capítulo estão de acordo com observações feitas previamente em literaturas. O processo como descrito na Figura 8.1 possui custo total de capital igual a U\$ 5.617.818 com *payback* previsto para 2 anos.

CAPÍTULO

9

CONCLUSÕES GERAIS

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar termodinamicamente a reação de craqueamento térmico do metano. Para isso, foram utilizadas metodologias baseadas na minimização da energia de Gibbs e na maximização da entropia total do sistema, fornecendo resultados que descrevem o comportamento de reatores isotérmicos e adiabáticos, respectivamente. Uma vez que a reação de craqueamento térmico do metano é moderadamente endotérmica, maiores índices de decomposição do metano foram obtidos para quando o sistema é condicionado a reatores isotérmicos, uma vez que este oferece o suporte térmico necessário para suprir a dependência causada pela endotermicidade deste processo. Fixando a temperatura inicial do sistema em 1500 K, quando condicionado a um reator isotérmico, obtém-se conversões de metano próximas a 100 % a pressão ambiente. Nas mesmas condições operacionais, para quando o sistema é condicionado a um reator adiabático, os índices de conversão de metano são reduzidos para 68.81 %. Como esperado pela natureza da reação, acréscimos de temperatura favorecem o desenvolvimento da reação no sentido da formação de produtos e acréscimos de pressão tendem a minimizar os índices de conversão de metano. Essa observação é facilmente justificada pelo princípio de *Le Chatelier*.

Visando maximizar a conversão de metano ao longo do processo, foi verificado o efeito da adição de hidrogênio na alimentação do processo junto ao metano. Quando operando em um reator isotérmico, os acréscimos de hidrogênio na alimentação tendem a minimizar os índices de conversão de metano. De forma contrária, para quando o processo é condicionado a um reator adiabático, para temperaturas acima de 1100 K, adições de hidrogênio na alimentação tendem a maximizar a conversão de metano, amenizando também o efeito endotérmico do processo, onde são obtidas maiores temperaturas de equilíbrio ao final do processo. Fixando a temperatura inicial do sistema em 1500 K, para uma razão de CH_4/H_2 igual a 1:10 sob pressão atmosférica, obtém-se índices de conversão de metano próximos a 91.28 %, resultado muito próximo ao obtido

para quando este sistema é condicionado a um reator isotérmico. O objetivo em buscar melhores condições operacionais para o processo em reatores adiabáticos reside no fato de que operar este tipo de sistema de forma isotérmica requer uma alta demanda térmica, o que implica em altos custos para o processo.

Ainda verificando o efeito da adição de hidrogênio na alimentação do sistema sob o comportamento do processo de craqueamento térmico do metano, para uma temperatura inicial igual a 1600 K com razão CH_4/H_2 igual a 1:10 sob pressão igual a 50 atm, a conversão de metano é nula, mas despressurizando o sistema, variando a pressão de 50 para 1 atm, a conversão do metano passa a ser igual a 94.68 %, assim, verifica-se uma possível conformação operacional para a ocorrência do processo de craqueamento térmico utilizando um trocador de calor para o aquecimento da corrente de alimentação e uma válvula de despressurização para ocorrência da conversão de metano. Uma vez que teoricamente a reação irá ocorrer após a válvula de despressurização, o carbono sólido será gerado somente após a válvula, minimizando assim os efeitos associados a formação de carbono sólido que ocasionam entupimentos dos reatores como é comumente reportado na literatura. Esta passa a ser uma ótima alternativa para ocorrência desta reação, uma vez que as principais desvantagens do processo de craqueamento térmico do metano frente a outras tecnologias são a alta demanda térmica e a alta taxa de formação de carbono sólido.

Dadas as conclusões acerca do processo de craqueamento térmico do metano obtidas das metodologias termodinâmicas baseadas na minimização da energia de Gibbs e da maximização da entropia, foi apresentada uma possível conformação operacional para ocorrência deste processo. Esta é baseada na mistura de metano e hidrogênio na alimentação do processo que seguem para um trocador de calor. Após o trocador de calor, a corrente aquecida a altas pressões segue para uma válvula de despressurização, provocando uma variação brusca na pressão do sistema, possibilitando a ocorrência da reação, convertendo o metano em hidrogênio e carbono sólido. A corrente de produtos segue para um ciclone, onde o carbono sólido deixa o sistema pelo fundo do ciclone e os demais componentes deixam o ciclone pelo topo.

Dadas as conclusões com respeito a possível conformação operacional do processo de craqueamento térmico do metano, este foi simulado no *software AspenPlus* v8.8. Para verificação deste processo, este foi projetado para processar 100 kmol/hr de

metano. Inicialmente, verificou-se que para obtenção de altos índices de conversão de metano, seriam necessárias altas temperaturas, o que implicaria em altos custos associados ao trocador de calor e as demandas por utilidades térmicas. Como alternativa, reduzir a temperatura do sistema implica em reduzir os índices de conversão de metano, porém, o metano gerado pode ser reciclado para a corrente de alimentação do processo. Assim, para o processo de craqueamento térmico do metano com reciclo do metano não reagido operando a 1300 K, o processo alcança índices de conversão do metano próximos as 60 %, resultado semelhante aos reportados na literatura por outros autores.

Caracterizando o processo para processar 1 ton/hr de metano, na corrente de produtos é gerado 0,540 ton/hr de hidrogênio e 2.659 ton/hr de carbono sólido. Levando em conta os altos índices de carbono sólidos formados ao longo do processo, é notável que uma possível comercialização deste produto se faz necessário para aumentar os lucros obtidos deste processo. Além de buscar vender todos os possíveis produtos obtidos, o uso de metano puro adiciona custos consideráveis ao processo, fazendo deste inviável e pouco competitivo frente a outros processos como o processo de reforma a vapor do metano. Como alternativa, para processos não catalíticos o uso de gás natural é uma opção viável. Assim, para o processo de craqueamento térmico utilizando gás natural como substrato e comercializando todos os produtos gerados ao longo do processo, para as condições verificadas, visando processar 1 ton/hr de gás natural condicionando o sistema reacional a 1300 K, o processo apresenta custo total igual a U\$ 5.617.818 com *payback* previsto para 2 anos.

CAPÍTULO

10

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este texto apresenta uma análise detalhada do ponto de vista de abordagens termodinâmicas com respeito ao comportamento da reação de craqueamento térmico do metano na ausência de catalisadores. Utilizando metodologias baseadas na minimização da entropia e na maximização da entropia foi possível estudar o comportamento da reação de craqueamento do metano em reatores isotérmicos e adiabáticos. Utilizando o *software AspenPlus v8.8*, o processo de craqueamento térmico do metano foi simulado considerando reatores ideais e processos de separação não especificados para o desenvolvimento da reação. Não foi especificada a distribuição do tamanho de partícula (*PSD*) dos componentes formados em fase sólida, impossibilitando assim o uso de operações mais robustas para o processamento de componentes em fase sólida.

Assim, as sugestões para trabalhos futuros sobre o processo de craqueamento do metano são as seguintes:

1. Estudo de modelos que considerem a influência de catalisadores, possibilitando assim uma melhor elucidação do processo de craqueamento térmico do metano e de possibilidades para minimizar a demanda térmica deste, uma vez que este é um dos principais limitantes do ponto de vista operacional do processo de craqueamento térmico do metano;
2. Verificação da possibilidade do uso de catalisadores compostos de carbono sólido para minimizar a demanda térmica do processo;
3. Simular em *AspenPlus* o processo de craqueamento térmico do metano considerando a distribuição do tamanho de partícula dos componentes formados em fase sólida, possibilitando assim o uso de operações específicas para o processamento de sólidos, fazendo com que a verificação econômica do processo seja mais detalhada.

4. Simular em *AspenPlus* o processo de craqueamento térmico do metano considerando o efeito de catalisadores sobre o comportamento do processo;
5. Simular em *AspenPlus* o processo de craqueamento térmico do metano utilizando carbono sólido como catalisador, possibilitando que este possa ser regenerado, retornando para o leito catalítico;
6. Como apresentado neste texto, o projeto 5 descrito no Capítulo 8 utiliza cerca de 30 % do hidrogênio gerado em processo de combustão para gerar energia para a ocorrência do processo. Seria interessante verificar formas de minimizar o percentual de hidrogênio utilizado para gerar energia para a ocorrência do processo mantendo bons resultados.

CAPÍTULO

11

THERMODYNAMIC APPROACH OF METHANE CRACKING PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CO₂-FREE HYDROGEN

Contrary to the steam reforming process of methane, the cracking process does not present pollutant gas emissions, forming only hydrogen with a high degree of purity and solid carbon that can be commercialized for other industrial purposes. This work aims to thermodynamically characterize the thermal cracking process of methane. Chemical and phase equilibrium calculations were performed using the Gibbs global energy minimization and entropy maximization methodologies. The equilibrium problems were written in the form of nonlinear programming and optimized with the software GAMS. High temperatures, low pressures and additions of hydrogen with methane in the process feed are the most relevant factors for methane conversion. The combined effects of adding hydrogen to the feed combined with a system of extreme pressure variation present a possibility for the process to occur so that the formation of solid carbon is not so harmful to the occurrence of this process.

Keywords: Methane; thermal cracking; hydrogen; minimization of Gibbs energy; entropy maximization.

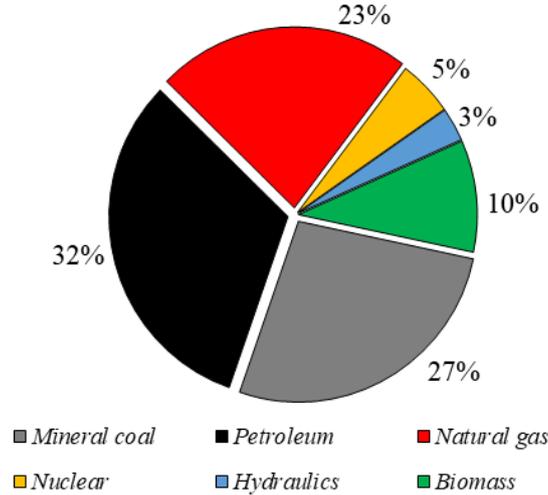
10.1. Introduction

Among the main objectives of modern engineering, the search for energy sources with low environmental impact gains exponential importance and attention over time. The effects of global warming associated with the means of energy supply have attracted increasing attention around the world. This problem is directly associated with the global energy matrix, as most of the current energy needs are provided by the combustion of fossil sources as shown in Fig. 10.1.

The excessive use of fossil sources in a conventional way to generate energy, implies the release of large amounts of greenhouse gases (GHGs) and especially carbon monoxide, this presents a constant increase in emissions rates year after year as shown in Fig. 10.2. It is possible to verify a drop in CO₂ emission rates between 2019 and 2020, the period when the pandemic caused by COVID-19 began. During the peak of the pandemic, there was a sharp drop in global CO₂ emissions rates due to reductions in energy demands and mainly from industrial activities

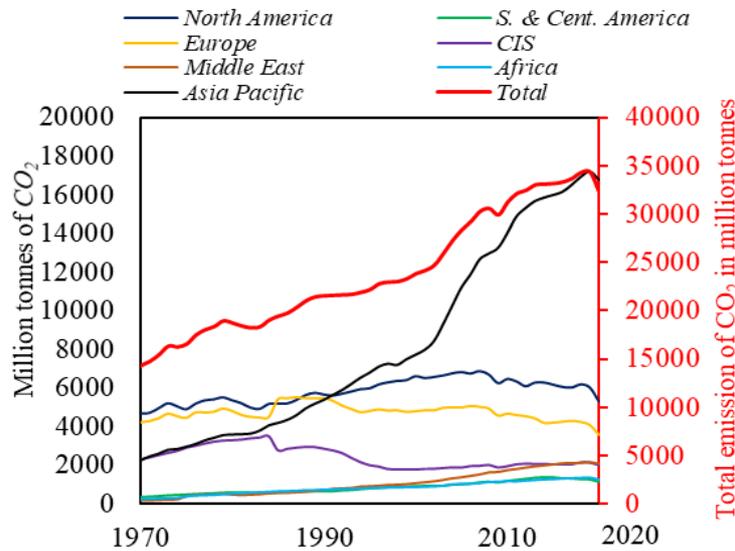
which dropped by 30% over this period. The effects of the pandemic caused reductions in CO₂ emission rates of more than 5%, being most pronounced in the US (7.6%), India (12.7%) and the United Kingdom (19.3%) (Amin *et al.*, 2011; Mahmood *et al.*, 2020; Warwick and Roshen, 2020).

Fig. 10. 1: World energy matrix with data from IEA, World Energy Outlook 2020.



Font: Adapted by Khatib (2012)

Fig. 10. 2: CO₂ emissions in million tonnes based on data reported by BP, 2020.



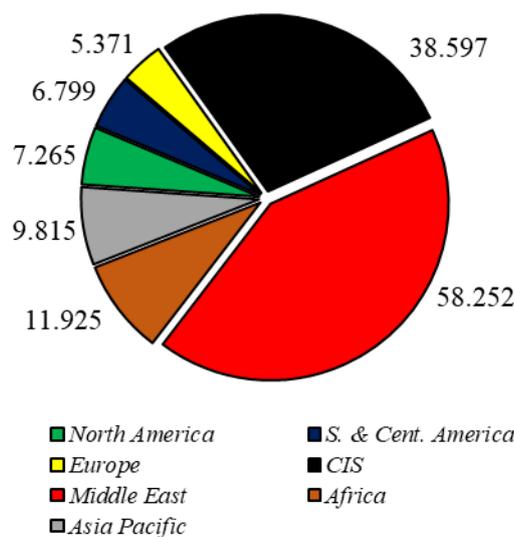
Fonte: Adapted by BP, 2020.

The high levels of polluting gases caused by the use of fossil sources has generated considerable interest in the use of alternative energy sources. However, the high energy demand, which tends to grow by 30% until 2035, and the high availability of these, makes the use of fossil fuels to remain essential for the coming decades. Thus, it is necessary to seek more efficient ways of using fossil fuels, reducing the environmental impacts caused by them (Rubbia, 2016).

Several pollutant-free energy sources are known, such as wind, solar and nuclear, however, these are inefficient due to high costs and safety concerns. Within this scope, hydrogen is considered a clean fuel, as it only produces water in its combustion, in addition to its high energy density (Stephens-Romero *et al.*, 2009; Serrano *et al.*, 2010). Hydrogen generates up to three times more energy during its combustion (39.4 kWh/kg) compared to any other mass-based fuel (13.1 kWh/kg) (Züttel, 2004). More clearly, a kilogram of hydrogen gas has about the same energy potential as a gallon of gasoline (Ashik *et al.*, 2015) and this indicates that hydrogen has the potential to replace conventional energy sources from fossil sources or reduce dependence on the energy matrix of these types of energy sources.

In 2015, around 48% of the hydrogen generated worldwide was obtained from the natural gas conversion process, a favorable situation considering that this raw material exists in abundance in proven reserves, as shown in Fig. 10.3 (Ashik *et al.*, 2015).

Fig. 10. 3: Proved natural gas reserves in thousand million barrels based on data reported by BP, 2020.

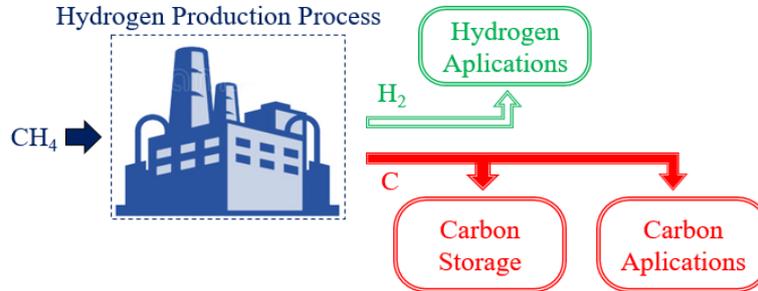


Fonte: Adapted by BP, 2020.

Currently, hydrogen is generated mainly by the steam reforming route of methane, the majority component of natural gas (83 to 97%), a process that demands excessively water for its use in the form of steam and presents significant CO_2 emissions (Guéret *et al.*, 1997; Msheik *et al.*, 2021). The current socioeconomic situation and the environmental problems that worsen year after year have driven the search for energy generation routes with low environmental impact, and therefore, CO_2 emissions during the steam reform process become one of the main problems of this route. As an alternative to this, the methane cracking process fulfills the objective of being a route with low environmental impact, since it presents zero theoretical emissions of CO_x gases (Abánades *et al.*, 2016). Fig. 10.4 presents a schematic of the methane cracking process. Since

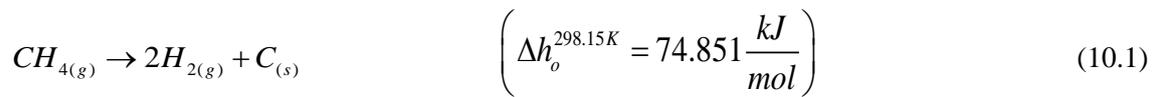
this does not show the formation of CO and CO_2 , it is not necessary to use the water-gas-shift reactor and CO_2 removal processes.

Fig. 10. 4: Hydrogen production process by methane cracking.



Font: Author of this text (2022)

The cracking process is based on the decomposition of the methane molecule into two hydrogen molecules and one solid carbon, as shown in Eq. 10.1. It is an endothermic process, where the Gibbs energy of the process is zero at 819 K and to obtain good methane conversion rates, the process must operate at temperatures above 1273 K (Abánades *et al.*, 2013).



With the objective of producing 100 Mtoe (toe = ton of oil equivalent) of hydrogen, the methane cracking process produces 103.08 Mton of solid carbon, eliminating the formation of 255.18 Mton of CO_2 that would be generated by the steam reforming process of the methane (Steinberg, 1999; Abánades *et al.*, 2013).

Table 10.1 shows the average cost of hydrogen production using natural gas by steam reforming and thermal cracking routes. It appears that the most competitive route among those presented is the steam reforming process. This must be implemented together with carbon capture processes to avoid high levels of CO_2 emissions and these imply increases of more than 30% in production costs (House *et al.*, 2009; Pregger *et al.*, 2009). The processes of obtaining hydrogen through the cracking of natural gas were verified by different authors using solar energy as a thermal source. The SOL-YCARB project verifies the cracking process of methane by direct heating with solar energy. The production costs were estimated between 3 to 4 \$/kg of generated H_2 , which makes this project uncompetitive compared to the methane steam reforming process, which has costs of 2 \$/kg of generated H_2 (Pregger *et al.*, 2009; Rodat *et al.*, 2011). However, the costs calculated for the SOL-YCARB project do not include the sale of solid carbon that is generated in large quantities, which should considerably reduce the project's courses, since the

solid carbon generated during the process of Methane cracking has a wide range of possible applications in rubber products, tires, paints, plastics and electronics (Sajid *et al.*, 2020).

Tabela 10. 1: Cost of hydrogen Production technologies using natural gas.

Technology	Source	Cost (\$/kg)	Reference
Central steam reforming	Natural gas	1.5	(Lemus and Duart, 2010)
Distrib. steam reforming	Natural gas	2.6	(Lemus and Duart, 2010)
Pyrolysis/Cracking	Natural gas + solar	3.0	(Rodat <i>et al.</i> , 2011)
Pyrolysis/Cracking	Natural gas + solar	3.6	(Dahl <i>et al.</i> , 2004)
Pyrolysis/Cracking	Natural gas + solar	4.5	(Rodat <i>et al.</i> , 2011)
Steam reforming	Natural gas + solar	2.2	(Hirsch and Steinfeld, 2004)

The fact that it does not produce CO_x gases throughout the process makes methane cracking a possibility of using fossil sources for the production of energy with low carbon content. However, the high thermal demands for the reaction to occur is a restriction for its industrial application. In the absence of catalysts, the activation energy of the methane cracking process ranges from 356 to 452 kJ/mol (Holmen *et al.*, 1995; Gonzalez-Aguilar *et al.*, 2004). This energy demand is considerably reduced to the range of 205 to 236 kJ/mol in the presence of metallic or carbonaceous catalysts, causing the reaction to occur with good methane decomposition rates between 923 to 973°C using $Mo-Fe/Al_2O_3$ as catalyst (Ashok *et al.*, 2008; Cunha *et al.*, 2009). In addition to the high thermal demand, the amount of solid carbon is another barrier to its application, as the solid carbon formed is deposited in the equipment, causing clogging in addition to deactivating the catalysts (Abánades *et al.*, 2016).

Within this context, the present work presents the thermodynamic study of the thermal cracking process of methane in the absence of catalysts using methods based on Gibbs energy minimization and entropy maximization, simulating operational conditions of isothermal and adiabatic reactors, respectively. In order to provide information for better elucidation of the process in question, the thermal behavior of the process is verified using the entropy maximization method, since studies using this methodology to verify this process are not reported in the literature, in addition to verifying the possibility to operate this in such a way that the formation of solid carbon throughout the process, which, although it cannot be avoided, is less harmful to its development.

10.2. Methodology

The resolution methodology used in this text is based on works reported by Dowling and Biegler (Dowling and Biegler, 2015), Marques and Guirardello (Marques, F. H. and Guirardello, R., 2019), Freitas and Guirardello (Freitas, A. C. D. and Guirardello, R., 2014), and Rossi *et al.*, (Rossi *et al.*, 2011). It is about analyzing a system from the point of view of chemical equilibrium

thermodynamics and combined phases. In order to simulate operational conditions of isothermal and adiabatic reactors, the problem in question will be verified seeking to minimize the Gibbs energy and maximize the entropy. These methodologies can be written in the form of non-linear programming problems defined as an objective function, respecting constraints that attribute physical meaning to the problem to evaluate the solutions found and select the optimal solution (Edgar, Thomas F *et al.*, 2001).

10.2.1. Equilibrium written as a nonlinear Gibbs energy minimization problem simulating isothermal reactor

For reactive systems with components conditioned to constant P and T , the thermodynamic equilibrium condition can be formulated as a Gibbs energy minimization ($minG$) problem, as shown in Equation 10.2.

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \mu_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \mu_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \mu_i^s \quad (10.2)$$

The system in the Gibbs minimum energy condition must obey two restrictions, these are the non-negativity of the number of moles (Eq.10.3) and the equilibrium of the atoms (Eq.10.4).

$$n_i^k \geq 0; i = 1, \dots, NC; k = 1, \dots, NF \quad (10.3)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \left(\sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^o, m = 1, \dots, NE \quad (10.4)$$

The values of μ_i^g can be calculated from the formation values under reference conditions using the following thermodynamic relationships given in Eq. 10.5 and 10.6.

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i^g}{\partial T} \right) = Cp_i^g, i = 1, \dots, NC \quad (10.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^g}{RT} \right) = - \frac{\bar{H}_i^g}{RT^2}, i = 1, \dots, NC \quad (10.6)$$

Considering that the products formed during the methane thermal cracking process are hydrogen and solid carbon, the chemical potentials for the respective phases can be written according to Eq. 10.7 and 10.8. The methane cracking process occurs at high temperatures and low pressures, which makes it unnecessary to consider the formation of components in the liquid phase. The only possible solid-phase-formed component during the reaction is coke, so it is reasonable to consider that this behaves as ideal.

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P + RT \ln y_i + RT \ln \widehat{\phi}_i \quad (10.7)$$

$$\mu_i^s = \mu_i^0 \quad (10.8)$$

To calculate the non-ideality of the gas phase, by determining the fugacity coefficients ($\widehat{\phi}_i$), the truncated virial equation in the second term proposed by Pitzer and Curl (1955) modified by Tsonopoulos (1974) as presented in Equation 10.9 will be used.

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_j^{NC} y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (10.9)$$

This methodology has the advantage that the estimation of the second virial coefficient is possible when there is no availability of experimental data (Smith *et al.*, 2000). Furthermore, the application of the virial equation presents low mathematical complexity when compared to cubic state equations, so that the search for the global minimum required in the optimization process can be achieved with less computational efforts.

10.2.2. Equilibrium written as a nonlinear entropy maximization problem simulating adiabatic reactor

Under conditions of constant P and H , the thermodynamic equilibrium for a reactive multicomponent system can be determined by the maximum entropy of the system ($maxS$) can be written according to Equation 10.10 (Rossi *et al.*, 2011).

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g S_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l S_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s S_i^s \quad (10.10)$$

The entropy maximization methodology must obey the same restrictions employed for the Gibbs energy minimization methodology applied to a reactive multicomponent system presented in Eq. 10.3 and 10.4. However, the maintenance of the system's enthalpy is also a restriction (Eq 10.11).

$$\sum_{i=1}^{NC} \left(n_i^g \overline{H}_i^g + n_i^l \overline{H}_i^l + n_i^s \overline{H}_i^s \right) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^o \overline{H}_i^o = H^o \quad (10.11)$$

To determine the entropy of each component in the mixture and the enthalpy balance, the thermodynamic relationships presented in Eq. 10.12 and 10.13 can be used.

$$\overline{S}_i^k = - \left(\frac{\partial \mu_i^k}{\partial T} \right)_{P, n_i^k} \quad (10.12)$$

$$\frac{\overline{H}_i^k}{RT^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^k}{T} \right)_{P, n_i^k}, i = 1, \dots, NC \quad (10.13)$$

The formulation of equilibrium as an entropy maximization problem is interesting to determine the equilibrium temperature of the system mainly in exothermic reactions (Freitas and Guirardello, 2013). The total system entropy maximization methodology was used to verify the thermal behavior of the methane thermal cracking reaction, simulating the operation conditions of adiabatic reactors.

The methodology for applying the virial equation combined with the Gibbs energy minimization and entropy maximization methodologies has been widely reported in the literature with very satisfactory results. Freitas and Guirardello (Freitas, A. C. D. and Guirardello, R., 2014) present the thermodynamic approach of biomass gasification reactions using supercritical water as the reaction medium, obtaining excellent results. The reaction system verified by Freitas and Guirardello (Freitas, A. C. D. and Guirardello, R., 2014) is of greater complexity compared to the reactions that occur in the thermal cracking of methane, therefore, this proposal is suitable for the verification of the methane cracking reaction, combining complexity and robustness to solve the proposed optimization problems.

10.2.3. Mathematical method for solving models

The calculation of the combined chemical and phase equilibrium described in the previous sections is framed in the convex nonlinear programming model, which guarantees the existence of a global optimum point (McDonald and Floudas, 1995). The thermodynamic models covered in this work were solved in the GAMS 23.9.5 software, with the help of the CONOPT 3 solver, which uses the GRG (Generalized Reduced Gradient) search method to find solutions for nonlinear problems (Carpentier and Abadie, 1966).

The Gibbs energy minimization methodology is widely used to determine the equilibrium compositions of complex reaction systems, obtaining satisfactory results (Letellier *et al.*, 2010; Ortiz *et al.*, 2011; Macrì *et al.*, 2020b). The entropy maximization methodology, although less used, presents excellent results for the verification of equilibrium reaction systems for the determination of equilibrium compositions, in addition to the thermal characterization of the verified systems (Castier, 2009; Rossi *et al.*, 2011; Freitas, A. C. and Guirardello, R. J. J. O. C. U., 2014).

The methane thermal cracking process will be verified through Gibbs energy minimization and entropy maximization models simulating the operational conditions of isothermal and adiabatic reactors, respectively.

10.3. Results and discussions

10.3.1. About the validation of methodology

In order to validate the methodologies used in this work, data on the methane cracking process reported in the literature will be used. In the absence of experimental data that can be used to validate the methodologies, simulated data will be used Kogan and Kogan (Kogan and Kogan, 2003), data calculated using correlations reported by Ginsburg et al. (Ginsburg *et al.*, 2005) and data calculated based on kinetic parameters obtained from experiments performed by Rodat et al. (Rodat, Abanades, Coulié, *et al.*, 2009).

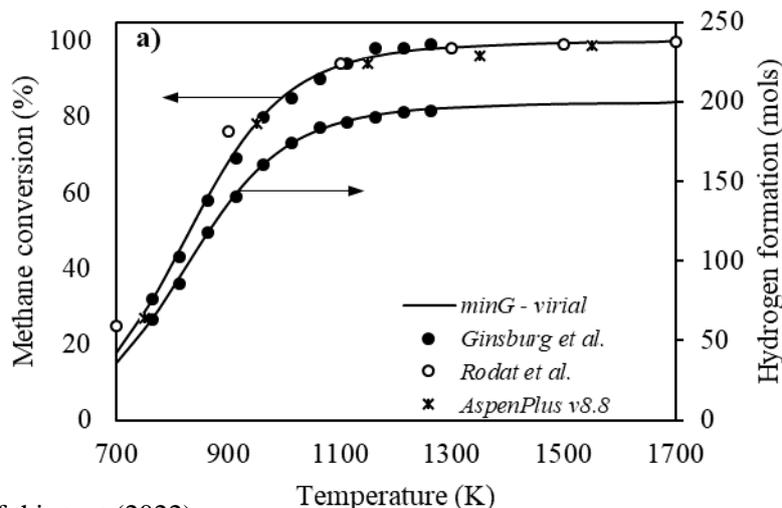
Data regarding the equilibrium compositions and thermal behavior of the methane cracking process for when it is conditioned to adiabatic reactors are not reported in the literature. However, the research group that developed this article has several publications using the Gibbs energy minimization and entropy maximization methodologies validated with experimental data. Freitas and Guirardello (Freitas, A. C. D. and Guirardello, R., 2012) discuss the methane oxidative reform process and throughout the text they validate both methodologies with experimental data in a satisfactory way. That said, the following sections of this text present evaluations of the methane cracking process using methodologies based on Gibbs energy minimization and system entropy maximization, in order to present the behavior of this process operating in isothermal and adiabatic reactors.

10.3.2. Behavior of the methane cracking process in an isothermal reactor (*minG*)

The Fig. 10.5 shows the methane conversion and hydrogen formation as a function of temperature throughout the methane cracking process, calculated using the Gibbs energy minimization methodology. These are verified in data calculated using correlations to calculate the equilibrium constants reported by Ginsburg et al. (Ginsburg *et al.*, 2005). In addition to this, kinetic parameters presented by Rodat et al. (Rodat, Abanades, Coulié, *et al.*, 2009) for calculating the conversion of methane. Both results show the behavior of the methane cracking process at 1 atm with 100 moles of methane in the feed.

Ginsburg et al. (Ginsburg *et al.*, 2005) presents correlations for the calculation of equilibrium constants as a function of temperature, thus, the equilibrium compositions of the methane cracking process were calculated. It is verified that the data obtained from the Gibbs energy minimization methodology show a good fit with the results of Ginsburg et al. (Ginsburg *et al.*, 2005), with a mean relative deviation of 0.498% for the conversion of methane and 0.552% for the formation of hydrogen.

Fig. 10. 5: Conversion of methane and formation of hydrogen in the equilibrium condition as a function of 1 atm temperature with 100 moles of methane in the feed.



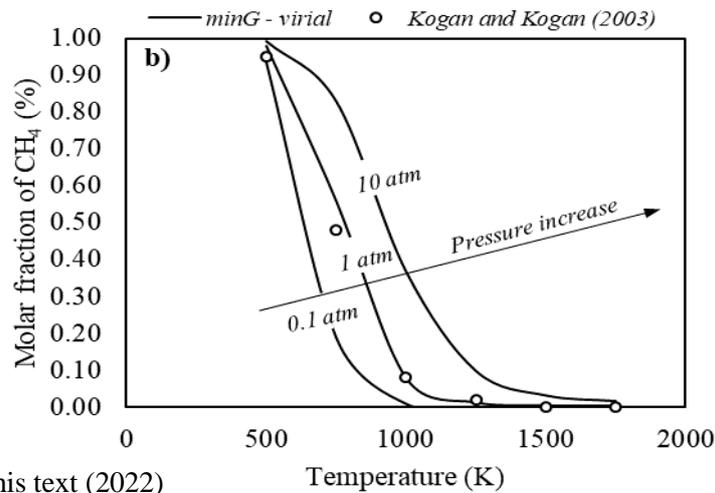
Font: Author of this text (2022)

Rodat et al. (Rodat, Abanades, Coulié, *et al.*, 2009) presents the development of the kinetic model for the cracking process of methane without solid carbon in the feed for the conditioned system at 1 atm. Both agree that the reaction can be considered as order 1 and with the kinetic data reported by them, it was possible to calculate the compositions for when the system reaches a behavior close to equilibrium. The data obtained from the Gibbs energy minimization methodology show a good fit with the results of Rodat et al. (Rodat, Abanades, Coulié, *et al.*, 2009), with a mean relative deviation of 1.072% for methane conversion. In addition to the results reported in the literature, the results calculated with the Gibbs energy minimization methodology show a good fit with the results obtained from the AspenPlus v8.8 *software*, with an average relative deviation of 2.031%.

Checking the results reported in Figure 10.5, the behavior of the methane conversion follows the expected, showing conversions close to the totality for temperatures above 1273 K, following the results presented by Abánades et al. (Abánades *et al.*, 2016). At this point, we verified a possible first negative point of this process, the high thermal demand for the good development of the process.

Fig. 10.6 shows the influence of pressure on the methane cracking process. Results are presented for the molar fraction of methane as a function of temperature for fixed pressure conditions with 1 mol of methane in the feed. Data simulated using the Gibbs energy minimization methodology are presented with results reported by Kogan and Kogan (Kogan and Kogan, 2003). These present the molar fraction of methane in the gas phase as a function of temperature for the system operating at 1 atm with 1 mol of methane in the feed. Data were obtained in thermodynamic equilibrium condition using NASA CET-85 program simulating operating conditions of isothermal reactors.

Fig. 10. 6: Molar fraction of hydrogen as a function of temperature for fixed pressures with 1 mol of methane in the feed.



Font: Author of this text (2022)

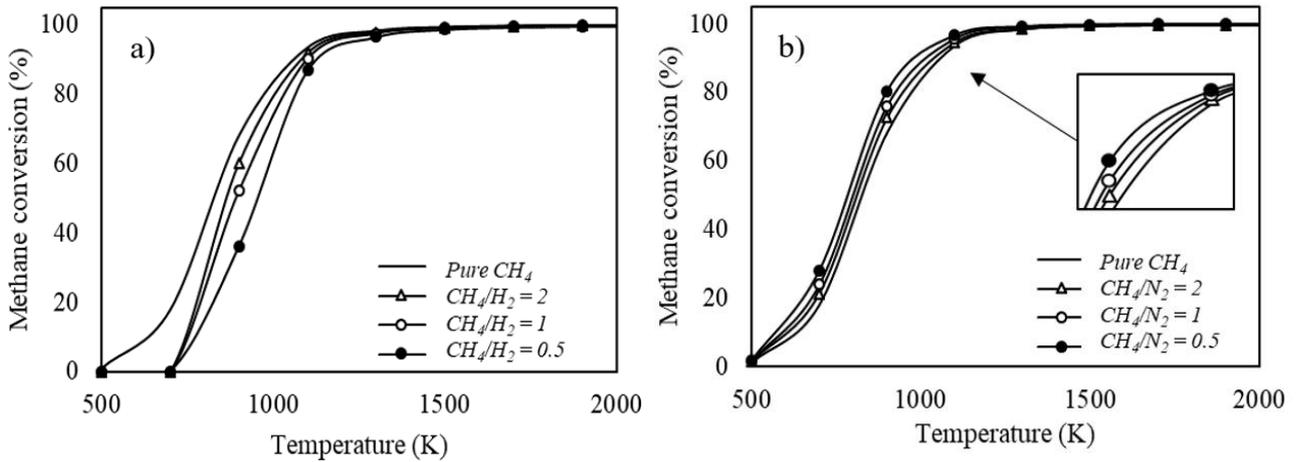
The results presented in Fig. 10.6 indicate a good fit of the data calculated using the Gibbs energy minimization methodology with results reported by Kogan and Kogan [42] with a mean relative deviation of 0.764%. It is verified that increased pressure reduces the conversion of methane throughout the process since the molar fraction of methane tends to decrease, respecting the *Le Chatelier* principle, taking into account that the process in question is based on the decomposition of a molecule of methane into two of hydrogen and one of solid carbon, with a greater amount of molecules in the product compared to the reactants (Rodat, Abanades, Sans, *et al.*, 2009; Younessi-Sinaki *et al.*, 2009; Plevan *et al.*, 2015). By conditioning the process at 1500 K and 1 mol of methane in the feed, the addition of pressure from 0.1 bar to 10 bar reduces the formation of hydrogen by 10.931%.

To better understand the behavior of the thermal cracking process of methane operating in isothermal reactors, it is interesting to verify the influence of the addition of inerts and components that can influence the reaction behavior due to differences in heat capacities. Fig. 10.7 shows the effect of adding inerts to the feed with methane. Fig. 10.7a shows the effect of the addition of hydrogen throughout the methane cracking process. It appears that increasing the CH_4/H_2 ratio tends to minimize the conversion of methane. Considering that this is an isothermal process, the difference in heat capacities between methane and hydrogen justifies this behavior.

The inert component considered to nitrogen and its influence on the process is shown in Fig. 10.7b. It is verified that the addition of nitrogen implies in higher rates of methane conversion throughout the process for the temperature conditions verified in this study. These results are in agreement with verifications made by Ozalp and Shilapuram (Ozalp and Shilapuram, 2010). The fact that it behaves as an inert and maximizes methane conversion during the thermal cracking process makes this a possibility to optimize the process, increasing methane conversion and

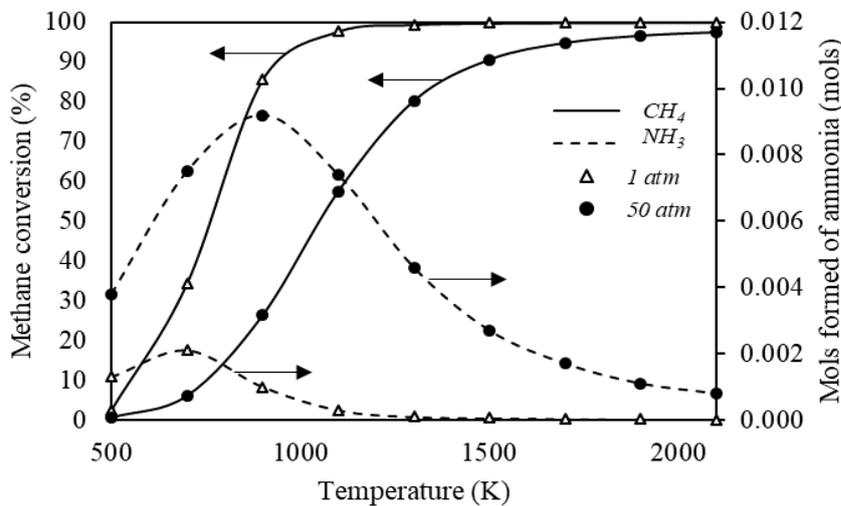
reducing thermal demand. However, to fully understand the influence of the addition of this component in the process feed, it is also necessary to verify the influence of pressure under a system containing methane and nitrogen in the feed. Considering that smaller CH_4/N_2 ratios favor methane decomposition, Fig. 10.8 shows the methane conversion as a function of temperature conditioning the system to 1 atm with a CH_4/N_2 feed ratio equal to 0.25.

Fig. 10. 7: Effect of hydrogen (a) and nitrogen (b) addition on the methane cracking process at 1 atm.



Font: Author of this text (2022)

Fig. 10. 8: Combined effects of nitrogen addition to the feed with pressure on process behavior.



Font: Author of this text (2022)

The conversion behavior continues to show lower rates with pressure increases, however, the addition of nitrogen in the feed reduces the thermal demand necessary for methane conversion rates close to the entirety, requiring 1178 K to convert 99,488 % of the methane in the feed. However, it is noted that increases in pressure favor the formation of ammonia throughout the process. This has maximum indexes for temperatures between 800 and 1000 K with a decreasing

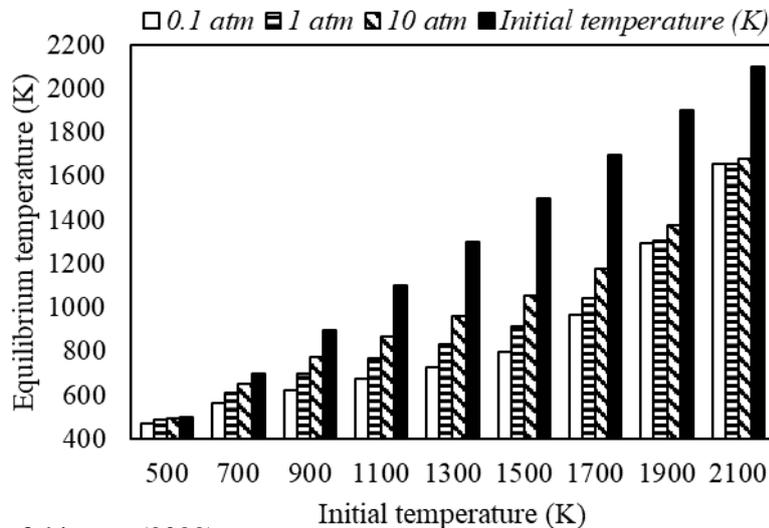
profile for temperatures above this. Despite having low rates of ammonia formation, a more elaborate separation process would be needed to remove the amount of ammonia, nitrogen and unreacted methane from the product stream to obtain pure hydrogen.

The next section presents the behavior of the methane cracking process when conditioned in adiabatic reactors. The entropy maximization methodology simulates the operational conditions of these reactors, providing the equilibrium compositions and the thermal behavior of the process as a response. This discussion is fundamental, since the current literature on the methane cracking process does not present the verification of this process through this methodology, making this work the first to present such results.

10.3.3. Behavior of the methane cracking process in an adiabatic reactor (*maxS*)

The Fig. 10.9 shows the thermal behavior of the methane cracking process. For the simulations, the amount of methane was fixed at 1 mol of the process feed. The equilibrium temperature profile follows as expected, since it is an endothermic process, so the equilibrium temperatures are lower than the initial temperatures for all conditions verified. It is noted that increases in pressure reduce the endothermic behavior of the process, however, increases in the initial temperature minimize the effect of pressure on the thermal behavior of the process. Pressure increases reduce the methane conversion rates, thus, the endothermic effect tends to be smaller and this justifies the results presented in Fig. 10.9.

Fig. 10. 9: Thermal behavior of the methane cracking process as a function of initial temperature and pressure.

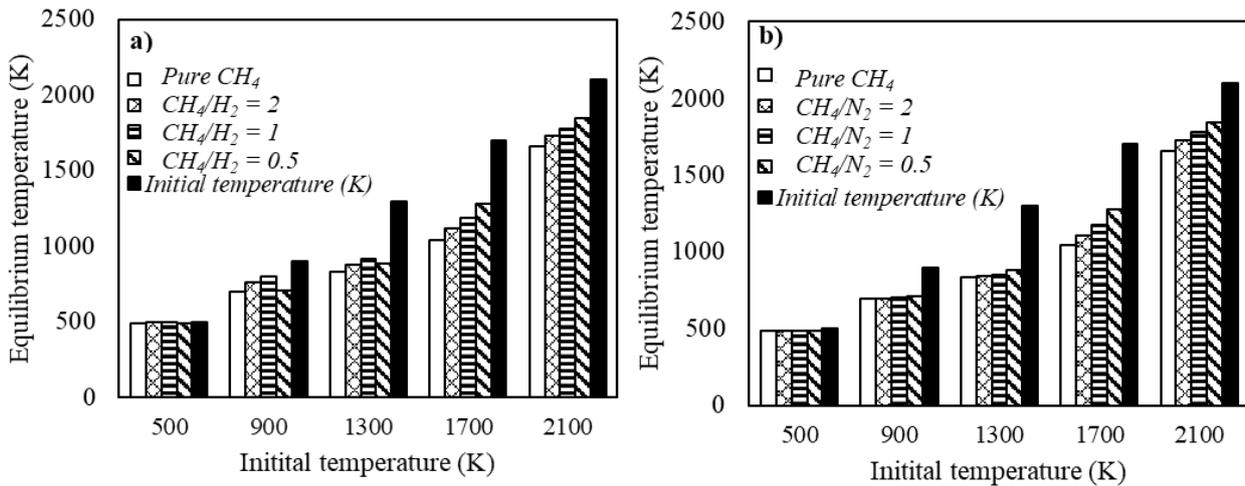


Font: Author of this text (2022)

As done for the verification of the process conditioned by an isothermal reactor, Fig. 10.10 shows the influence of the addition of hydrogen (a) and nitrogen (b) on the thermal behavior of the methane cracking process. The simulations are carried out conditioning the process to 1 atm.

In general, addition of nitrogen and hydrogen to the feed reduces the endothermic effect of the process. The differences between the equilibrium temperatures obtained with the addition of hydrogen and nitrogen in the feed with respect to the results obtained using pure methane tend to increase with increases in temperature. This result is justified by the fact that hydrogen and nitrogen have a lower heat capacity than methane.

Fig. 10. 10: Effect of the addition of hydrogen (a) and nitrogen (b) on the thermal behavior of the methane cracking process at 1 atm.

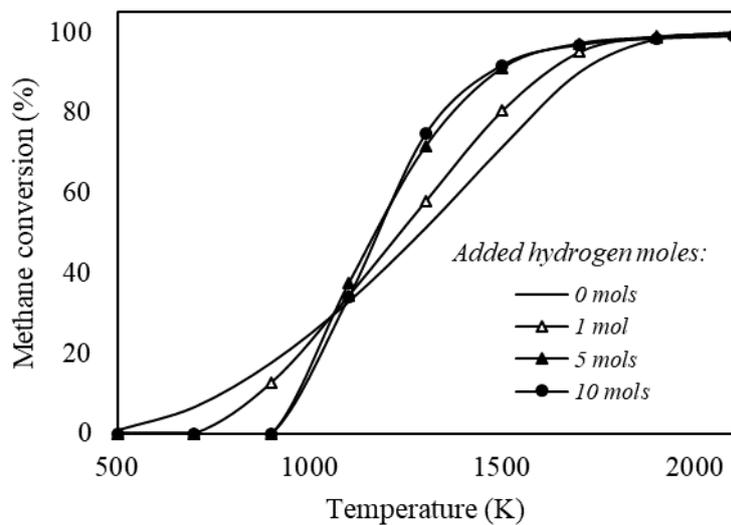


Font: Author of this text (2022)

Considering that the use of nitrogen in the feed implies problems with the formation of ammonia at high pressures, in addition to the need for more accurate processes for purification of the product stream, the use of nitrogen as an additional component is no longer interesting. Thus, Fig. 10.11 presents the effect of adding hydrogen together with methane in the feed stream on the behavior of the methane cracking process in an adiabatic reactor. The addition of hydrogen implies lower methane conversion rates for temperatures below 1100 K, a result of what was verified for the process operating in an isothermal reactor, however, for temperatures above 1100 K the process takes the opposite behavior, presenting higher conversion rates of methane with additions of hydrogen in the feed. By setting the temperature at 1500 K, adding 10 moles of hydrogen to the feed with 1 mole of methane increases the conversion of methane by 28,347%.

In general, from the results reported in Figs. 10 and 11, the addition of hydrogen implies gains with respect to the development of the methane cracking process, as it maximizes the methane conversion rates and reduces the endothermic effect of the process. The next step is to check operating conditions with respect to temperature, pressure and ratio of CH_4/H_2 in the process feed.

Fig. 10. 11: Effect of hydrogen addition on the methane cracking process at 1 atm.



Font: Author of this text (2022)

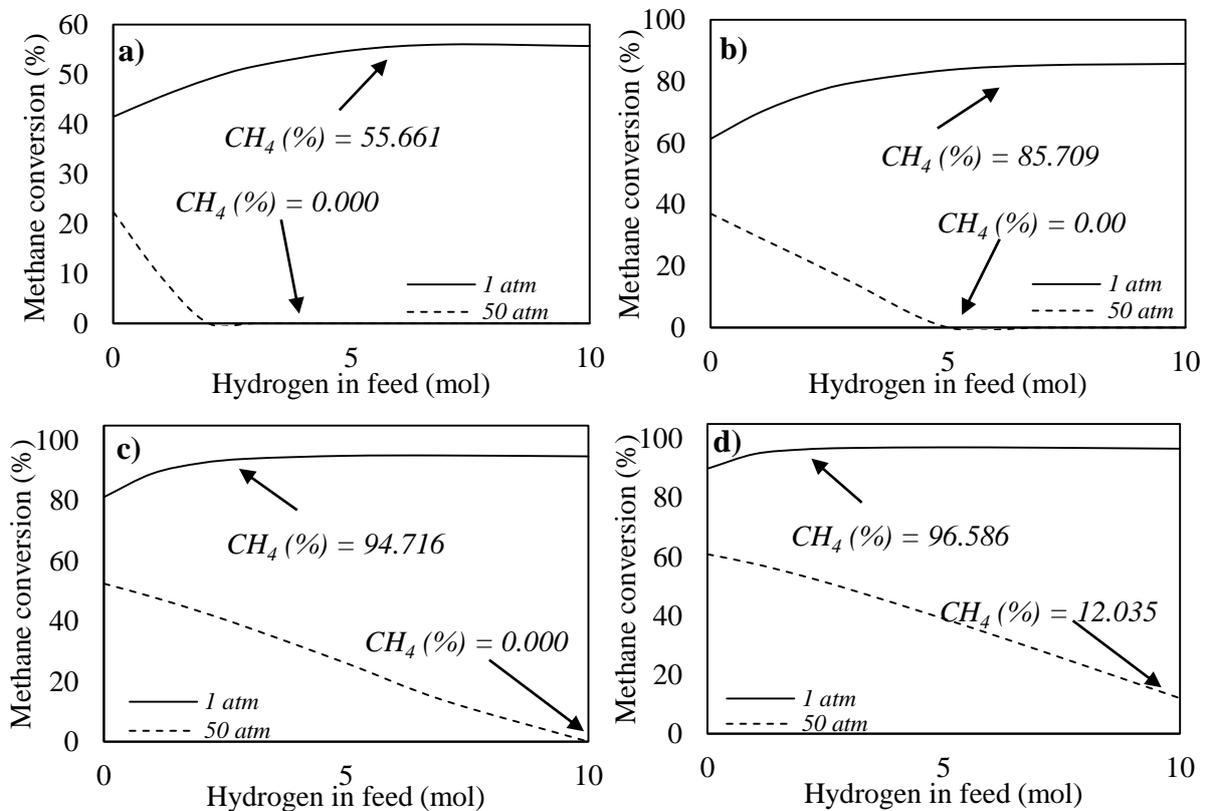
10.3.4. Optimization of the methane cracking process in adiabatic reactor

The Fig. 10.12 shows the behavior of methane conversion as a function of the addition of hydrogen in the feed stream together with methane for fixed conditions of temperature and pressure. The simulations were carried out using the entropy maximization methodology with 1 mol of methane in the feed. As seen in this text, pressure increases reduce methane conversion rates and this result is again shown in Fig. 10.12, where the process is verified operating at 1 atm and 50 atm under similar operating conditions, with higher conversion rates than methane operating at low pressures. Note that when the system is conditioned at 1000 K, the addition of hydrogen in the feed tends to reduce the conversion of methane, however, for the results verified at 1500, 1600 and 1700 K, the behavior becomes inverse, where methane conversion increases with decreasing CH_4/H_2 ratio. The purpose of this verification is to obtain optimal operating conditions so that it is possible to obtain good methane conversion rates with extreme pressure variations.

For the system verified with an initial temperature equal to 1000 K, good methane conversion rates are not verified for both conditions of pressure and quantity of hydrogen in the feed verified. Increasing the initial temperature to 1500 K, it is noted that for when the system feed is composed of 1 mol of methane with 10 mols of hydrogen, the pressure variation from 50 atm to 1 atm implies a conversion of 91.251% of the amount of methane introduced into the feed. For when the initial temperature of the system is equal to 1600 K, the methane conversion rates are better, being 94.716% for when the system is conditioned at 1 atm and null for it at 50 atm. Thus, under these operating conditions with a feed consisting of 1 mole of methane with 10 moles of hydrogen operating in an adiabatic reactor with an initial temperature at 1600 K, the pressure variation from 50 atm to 1 atm implies excellent methane conversion rates, when previously,

conditioning the system to 50 atm the conversion was null. It is expected that increases in the initial temperature of the problem present better methane conversion rates and this result is confirmed for when the initial temperature of the process is equal to 1700 K, however, under these conditions the process presents methane conversion to high pressures, where at 50 atm the conversion of this is equal to 12.035%, which is no longer interesting for the study in question. Thus, the optimal operating condition of this system is using 1600 K as the initial temperature, a ratio of CH_4/H_2 in the supply equal to 0.1 with pressure variations from 50 to 1 atm.

Fig. 10. 12: Combined effects of hydrogen addition, temperature and pressure on methane conversion throughout the process (a: 1200 K, b: 1400 K, c: 1600 K, d: 1800 K).



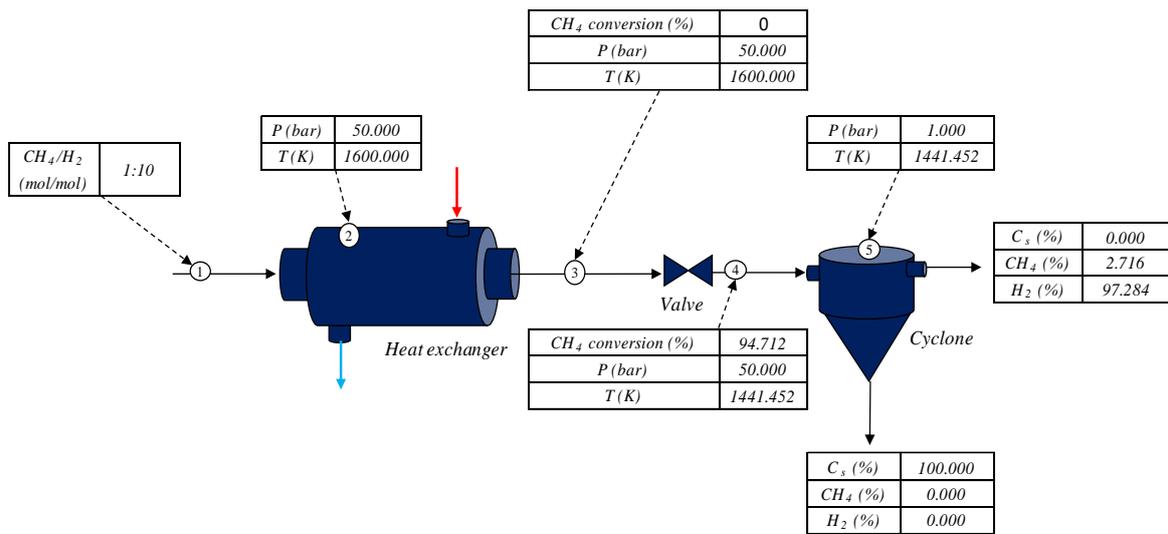
Font: Autor of this text (2022)

The results presented in Fig. 10.12 present the theoretical simulation of a methane cracking process based on the extreme pressure variation after heating the current composed of methane and hydrogen. Fig. 10.13 presents the operational scheme with the optimal result obtained from Fig. 10.12, with a CH_4/H_2 feed ratio equal to 0.1 initially at 1600 K, varying the pressure from 50 to 1 atm.

The feed stream with composed of 1 mole of methane with 10 moles of hydrogen is fed to a heat exchanger that heats the mixture to 1600 K under 50 atm pressure. Then, the current heated under high pressure leaves the heat exchanger, at this point the methane conversion is still

null, as can be seen in Fig. 10.12, it goes to an isentropic depressurization valve, causing a pressure reduction of 50 to 1 atm, thus causing the conversion of 94.712% of the methane initially introduced into the system. The stream containing the unreacted methane, solid carbon and generated hydrogen plus the hydrogen entered at the beginning of the process follows 1441.452 K for a cyclone that will separate the gas stream from the solid carbon generated in the cracking process. Solid carbon leaves the cyclone through the bottom stream and the top stream will contain unreacted methane and hydrogen.

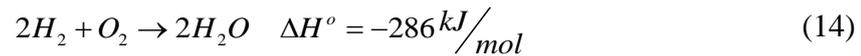
Fig. 10. 13: Theoretical operational conformation with optimal entropy maximization results.



Font: Author of this text (2022)

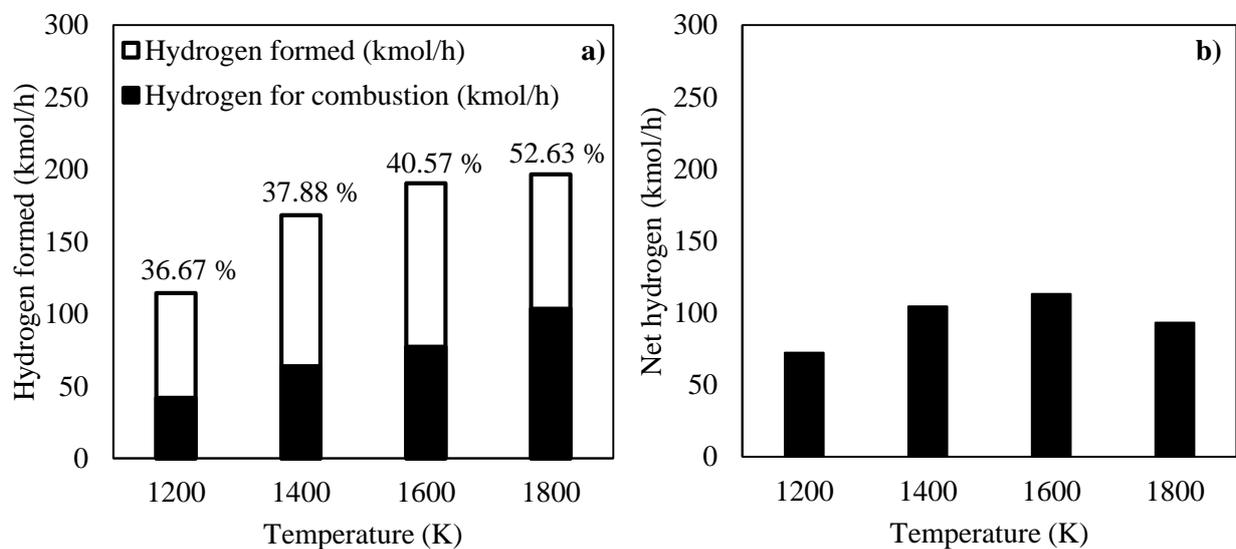
The result presented in Fig. 10.13 is expected based on the verifications made previously in this text, where the effect of the addition of hydrogen in the feed and pressure on the behavior of the methane conversion was verified. At the time of publication of this text, studies on the influence of the addition of hydrogen in the feed with methane to verify its influence on the methane cracking process are not reported in the literature, however, the pressure behavior is widely discussed by Ozal et al. (Ozalp and Shilapuram, 2010), Plevan et al. (Plevan *et al.*, 2015) and Younessi-Sinaki et al. (Younessi-Sinaki *et al.*, 2009).

The thermal cracking process of methane presents good rates of hydrogen formation, as verified throughout this text. This product is generated with a high degree of purity and has a high energy density. An alternative for its use is direct combustion, generating only water as a product, as can be seen in Eq. 14 (Mentado and Mendoza, 2013).



An interesting verification is to try to use part of the generated hydrogen to supply the demands for thermal utilities throughout the process. Taking as reference the operational conformation presented in Fig. 13 and the results presented for the behavior of the methane cracking reaction conditioned to an adiabatic reactor, Fig. 10.14 presents the hydrogen formation indices and the amount of hydrogen needed to heat the process through direct combustion and the amount of useful hydrogen.

Fig. 10. 14: Rates of hydrogen formation and consumption for energy generation through hydrogen combustion (a) and net hydrogen (b).



Font: Autor of this text (2022)

The results presented were obtained by characterizing the system for processing 100 kmol/h of methane and the CH_4/H_2 ratios in the feed were obtained from the results presented in Fig. 12. Conditioning the system at 1200 K, the CH_4/H_2 ratio in the power is 1:6. For temperatures of 1400 K, 1600 K and 1800 K are equal to 1:6, 1:10 and 1:10, respectively.

As expected, increases in the initial temperature of the system imply a greater demand for the hydrogen generated to be used for heating the system. The optimal operating condition is the one with the highest rate of liquid hydrogen. For the optimal condition discussed above, at 1600 K about 52.63% of the hydrogen generated would be destined to supply the thermal utility demands of the process. In this condition, for when the system feed stream must be heated up to 1600 K considering that the thermal utilities

will be provided with part of the generated hydrogen, the product streams will be 113.31 kmol/h of hydrogen and 84.21 kmol/h of solid carbon.

10.4. Conclusions

Increases in temperature combined with reductions in system pressure maximize the formation of hydrogen throughout the methane thermal cracking process, which is conditioned to isothermal or adiabatic reactors. The isothermal reactor has the advantage of constant energy support, since it is an endothermic process, more methane conversion rates are obtained. However, the high need for hot utilities implies increases in the process costs. When operating in adiabatic reactors, there is the possibility of using hydrogen together with methane in the feed to favor the development of the reaction and reduce the endothermic effect of the process. This result opens the possibility for the verification of a possible operational conformation that minimizes possible damages caused by the formation of solid carbon.

The combined effects of adding hydrogen to the system feed with extreme pressure variations enable good methane conversion rates, so solid carbon can only be generated after a pressure variation process. Operating with a CH_4/H_2 ratio equal to 1:10 in the feed for an initial temperature of 1600 K, it is possible to convert the feed methane to 94.712% by varying the pressure from 50 to 1 atm, which is the optimal operating condition presented in this text.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K. et al. Chapter 4 - Synthesis gas production for FT synthesis. In: STEYNBERG, A. e DRY, M. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v.152, 2004. p.258-405. ISBN 0167-2991.

ABÁNADES, A. Low Carbon Production of Hydrogen by Methane Decarbonization. In: (Ed.). **Production of Hydrogen from Renewable Resources**: Springer, 2015. p.149-177.

ABÁNADES, A. et al. Development of methane decarbonisation based on liquid metal technology for CO₂-free production of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 19, p. 8159-8167, 2016/05/25/ 2016. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915027421> >.

ABÁNADES, A.; RUBBIA, C.; SALMIERI, D. J. I. J. O. H. E. Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas. v. 38, n. 20, p. 8491-8496, 2013. ISSN 0360-3199.

ABÁNADES, A. et al. Experimental analysis of direct thermal methane cracking. v. 36, n. 20, p. 12877-12886, 2011. ISSN 0360-3199.

ABBAS, H. F.; DAUD, W. M. A. W. Influence of reactor material and activated carbon on the thermocatalytic decomposition of methane for hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 388, n. 1, p. 232-239, 2010/11/20/ 2010. ISSN 0926-860X. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X10006381> >.

ABDIN, Z. et al. Hydrogen as an energy vector. v. 120, p. 109620, 2020. ISSN 1364-0321.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. J. A. J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975. ISSN 0001-1541.

ACAR, C.; DINCER, I. J. J. O. C. P. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. v. 218, p. 835-849, 2019. ISSN 0959-6526.

AKERS, W. W.; CAMP, D. P. Kinetics of the methane-steam reaction. v. 1, n. 4, p. 471-475, 1955. ISSN 0001-1541. Available at: < <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690010415> >.

AL-HAMAMRE, Z.; VOß, S.; TRIMIS, D. Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 827-832, 2009/01/01/ 2009. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908014663> >.

AL-MALAH, K. I. **Aspen plus: chemical engineering applications**. John Wiley & Sons, 2016. ISBN 1119131235.

ALBERTI, R. A.; FURTADO, J. C.; KIPPER, L. M. J. R. D. E. D. E. Simulação como ferramenta no ensino de engenharia: problematização e promoção da vivência em processos produtivos. v. 34, n. 1, 2015. ISSN 2236-0158.

ALBERTON, A. L.; SOUZA, M. M.; SCHMAL, M. J. C. T. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. v. 123, n. 1-4, p. 257-264, 2007. ISSN 0920-5861.

AMIN, A. M.; CROISSET, E.; EPLING, W. J. I. J. O. H. E. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. v. 36, n. 4, p. 2904-2935, 2011. ISSN 0360-3199.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis - Anuário Estatístico 2020**.

ASHIK, U. et al. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane—A review. v. 44, p. 221-256, 2015. ISSN 1364-0321.

ASHOK, J. et al. Catalytic decomposition of CH₄ over NiO–Al₂O₃–SiO₂ catalysts: influence of catalyst preparation conditions on the production of H₂. v. 33, n. 18, p. 4809-4818, 2008. ISSN 0360-3199.

ÁVILA-NETO, C. et al. Hydrogen production from methane reforming: thermodynamic assessment and autothermal reactor design. v. 1, n. 6, p. 205-215, 2009. ISSN 1875-5100.

BARELLI, L. et al. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review. v. 33, n. 4, p. 554-570, 2008. ISSN 0360-5442.

BAYAT, N.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Thermocatalytic decomposition of methane to CO_x-free hydrogen and carbon over Ni–Fe–Cu/Al₂O₃ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 30, p. 13039-13049, 2016/08/10/ 2016. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916304669> >.

BAYAT, N.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni–Pd/Al₂O₃ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 12, p. 5494-5503, 2016/04/06/ 2016a. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915317420> >.

_____. Methane decomposition over Ni–Fe/Al₂O₃ catalysts for production of CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 3, p. 1574-1584, 2016/01/21/ 2016b. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915025392> >.

BAZARAA, M. S.; SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M. **Nonlinear programming: theory and algorithms**. John Wiley & Sons, 2013. ISBN 1118626303.

BEZERRA, F. D. **Análise Setorial Indústria da Construção**. 2020.

BOROWIECKI, T.; MACHOCKI, A. The effect of the molybdenum promoter on the coking induction time of the catalysts in the hydrocarbons steam reforming. In: (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v.126, 1999. p.435-438. ISBN 0167-2991.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável**. Pearson Prentice Hall, 2005.

BROOKE, A. et al. The general algebraic modeling system. v. 1050, 1998.

BROOKE, A.; KENDRICK, D. A.; MEERAUS, A. **GAMS: Sistema geral de modelagem algébrica**. Edgard Blucher, 1997.

CARPENTIER, J.; ABADIE, J. Generalisation de la• methode du gradient reduit de Wolfe au cas de contraintes nonlineaires. Proceedings of IFORS Congress, Cambridge, Mass., August, 1966.

CASTIER, M. J. F. P. E. Solution of the isochoric–isoenergetic flash problem by direct entropy maximization. v. 276, n. 1, p. 7-17, 2009. ISSN 0378-3812.

CASTILLO, J.; GROSSMANN, I. E. Computation of phase and chemical equilibria. **Computers & Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 99-108, 1981/01/01/ 1981. ISSN 0098-1354. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0098135481870056> >.

CESÁRIO, M. R. **Reforma a vapor catalítica do metano: Otimização da produção e seletividade em hidrogênio por absorção in situ do CO₂ produzido**. 2013. Université de Strasbourg

CHANGE, C. J. T. P. S. B. IPCC fourth assessment report. v. 2, p. 580-595, 2007.

CHASE JR, M. W.; TABLES, N.-J. T. J. J. P. C. R. D., MONOGRAPH. Data reported in NIST standard reference database 69, June 2005 release: NIST Chemistry WebBook. v. 9, p. 1-1951, 1998.

CHEN, Z. et al. Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts. v. 32, n. 13, p. 2359-2366, 2007. ISSN 0360-3199.

CHI, J.; YU, H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 3, p. 390-394, 2018/03/01/ 2018. ISSN 1872-2067. Available at: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206717629498>>.

CHYNOWETH, D. P.; OWENS, J. M.; LEGRAND, R. J. R. E. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. v. 22, n. 1-3, p. 1-8, 2001. ISSN 0960-1481.

CLARIDGE, J. B. et al. A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas. v. 22, n. 4, p. 299-305, 1993. ISSN 1572-879X.

CONCEIÇÃO, S. M. D. A. D. **A análise económica de processos como ferramenta de decisão no decurso do seu desenvolvimento**. 2016. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. J. I. J. O. H. E. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. v. 32, n. 1, p. 55-66, 2007. ISSN 0360-3199.

CUNHA, A.; ÓRFÃO, J.; FIGUEIREDO, J. J. I. J. O. H. E. Methane decomposition on Ni-Cu alloyed Raney-type catalysts. v. 34, n. 11, p. 4763-4772, 2009. ISSN 0360-3199.

DAGLE, R. A. et al. An overview of natural gas conversion technologies for Co-production of hydrogen and value-added solid carbon products. 2017.

DAHL, J. K. et al. Solar-thermal dissociation of methane in a fluid-wall aerosol flow reactor. v. 29, n. 7, p. 725-736, 2004. ISSN 0360-3199.

DE VALLADARES, M.-R. J. I. E. A. Global trends and outlook for hydrogen. 2017.

DOWLING, A. W.; BIEGLER, L. T. A framework for efficient large scale equation-oriented flowsheet optimization. **Computers & Chemical Engineering**, v. 72, p. 3-20,

2015/01/02/ 2015. ISSN 0098-1354. Available at: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S009813541400163X>>.

DUFOUR, J. et al. Life cycle assessment of processes for hydrogen production. Environmental feasibility and reduction of greenhouse gases emissions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 3, p. 1370-1376, 2009/02/01/ 2009. ISSN 0360-3199. Available at: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908016078>>.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. **Optimization of chemical processes**. 2001. ISBN 0070393591.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; S., L. L. **Optimization of chemical processes**. Second edition. New York: McGraw-Hill, 2001. 666.

EL-EMAM, R. S.; ÖZCAN, H. Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 593-609, 2019/05/20/ 2019. ISSN 0959-6526. Available at: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619303361>>.

ENGER, B. C.; LØDENG, R.; HOLMEN, A. J. A. C. A. G. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. v. 346, n. 1-2, p. 1-27, 2008. ISSN 0926-860X.

EPE, E. D. P. E. J. R. D. J. Balanço Energético Nacional 2020-Ano base 2019. 2020.

FANG, Z.; SMITH, R. L.; QI, X. **Production of hydrogen from renewable resources**. Springer, 2015. ISBN 9401773300.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. J. A. J. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. v. 21, n. 6, p. 1086-1099, 1975. ISSN 0001-1541.

FREITAS, A.; GUIRARDELLO, R. J. C. E. T. Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of microalgae biomass for hydrogen and syngas production. v. 32, p. 553-558, 2013. ISSN 2283-9216.

FREITAS, A. C.; GUIRARDELLO, R. Supercritical water gasification of glucose and cellulose for hydrogen and syngas production. **Chem Eng Trans**, v. 27, n. 1, p. 361-366, 2012.

FREITAS, A. C.; GUIRARDELLO, R. J. J. O. C. U. Thermodynamic analysis of methane reforming with CO₂, CO₂+ H₂O, CO₂+ O₂ and CO₂+ air for hydrogen and synthesis gas production. v. 7, p. 30-38, 2014. ISSN 2212-9820.

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, n. 5, p. 571-580, 2012/09/01/ 2012. ISSN 1003-9953. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003995311604064> >.

_____. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 31, p. 17969-17984, 2014/10/22/ 2014. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914008222> >.

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

_____. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. 2015.

GALLUCCI, F. et al. Experimental study of the methane steam reforming reaction in a dense Pd/Ag membrane reactor. v. 43, n. 4, p. 928-933, 2004. ISSN 0888-5885.

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Hydrogen production by methane decomposition: A comparative study of supported and bulk ex-hydrotalcite mixed oxide catalysts with Ni, Mg and Al. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 20, p. 9607-9621, 2018/05/17/ 2018. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918311145> >.

GINSBURG, J. M. et al. Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 4846-4854, 2005/07/01 2005. ISSN 0888-5885. Available at: < <https://doi.org/10.1021/ie0496333> >.

GOMES DE AZEVEDO, E. J. L. P. Termodinâmica aplicada. p. 351-386, 1995.

GONZALEZ-AGUILAR, J. et al. Comparison of simple particle-radiation coupling models applied on a plasma black process. v. 24, n. 4, p. 603-623, 2004. ISSN 1572-8986.

GUÉRET, C.; DAROUX, M.; BILLAUD, F. J. C. E. S. Methane pyrolysis: thermodynamics. v. 52, n. 5, p. 815-827, 1997. ISSN 0009-2509.

GUERRA, O. J. et al. Cost competitiveness of electrolytic hydrogen. v. 3, n. 10, p. 2425-2443, 2019. ISSN 2542-4351.

HERMES, N. A. Hidrogênio e nanotubos de carbono por decomposição catalítica do metano: desempenho de catalisadores à base de cobalto e alumínio. 2010.

HIRSCH, D.; STEINFELD, A. J. I. J. O. H. E. Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor. v. 29, n. 1, p. 47-55, 2004. ISSN 0360-3199.

HOFFMANN, P. **Tomorrow's energy: hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet.** MIT press, 2012. ISBN 0262516950.

HOLLADAY, J. D. et al. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009/01/30/ 2009. ISSN 0920-5861. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108004100> >.

HOLMEN, A.; OLSVIK, O.; ROKSTAD, O. J. F. P. T. Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts. v. 42, n. 2-3, p. 249-267, 1995. ISSN 0378-3820.

HOU, K.; HUGHES, R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 82, n. 1, p. 311-328, 2001/03/15/ 2001. ISSN 1385-8947. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894700003673> >.

HOUSE, K. Z. et al. The energy penalty of post-combustion CO₂ capture & storage and its implications for retrofitting the US installed base. v. 2, n. 2, p. 193-205, 2009.

Jl, Y. et al. Partial Oxidation of Methane with Air or O₂ and Steam to Synthesis Gas over a Ni-Based Catalyst. v. 9, n. 4, p. 291-303, 2000.

KEIPI, T. et al. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies. v. 159, p. 264-273, 2018. ISSN 0196-8904.

KHATIB, H. J. E. P. IEA world energy outlook 2011—A comment. v. 48, p. 737-743, 2012. ISSN 0301-4215.

KOGAN, M.; KOGAN, A. Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. I. The unseeded reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, n. 11, p. 1187-1198, 2003/11/01/ 2003. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319902002823> >.

KOH, A. C. et al. Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel-cobalt catalysts. v. 32, n. 6, p. 725-730, 2007. ISSN 0360-3199.

KÖKSOY, O. J. A. M.; COMPUTATION. A nonlinear programming solution to robust multi-response quality problem. v. 196, n. 2, p. 603-612, 2008. ISSN 0096-3003.

KUSAKABE, K. et al. Methane steam reforming over Ce–ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature. v. 86, n. 3, p. 319-326, 2004. ISSN 0378-3820.

LEAL PÉREZ, B. J. et al. Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 7, p. 4917-4935, 2021/01/27/2021. ISSN 0360-3199. Available at: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920342816>>.

LEE, D. Hydrogen production via the Kværner process and plasma reforming. In: (Ed.). **Compendium of Hydrogen Energy**: Elsevier, 2015. p.349-391.

LEE, D. I. J. K. C. E. R. The Second and Third Virial Coefficients of Alkali Metal Vapors. v. 7, n. 3, p. 127-135, 1969. ISSN 0304-128X.

LEMUS, R. G.; DUART, J. M. M. J. I. J. O. H. E. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. v. 35, n. 9, p. 3929-3936, 2010. ISSN 0360-3199.

LETELLIER, S. et al. Gasification of aqueous biomass in supercritical water: a thermodynamic equilibrium analysis. v. 51, n. 3, p. 353-361, 2010. ISSN 0896-8446.

LETTIERI, P.; AL-SALEM, S. M. Chapter 17 - Thermochemical Treatment of Plastic Solid Waste. In: LETCHER, T. M. e VALLERO, D. A. (Ed.). **Waste**. Boston: Academic Press, 2011. p.233-242. ISBN 978-0-12-381475-3.

MA, R.; XU, B.; ZHANG, X. Catalytic partial oxidation (CPOX) of natural gas and renewable hydrocarbons/oxygenated hydrocarbons—A review. **Catalysis Today**, v. 338, p. 18-30, 2019/11/01/ 2019. ISSN 0920-5861. Available at: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586118316237>>.

MACHHAMMER, O.; BODE, A.; HORMUTH, W. Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale. v. 39, n. 6, p. 1185-1193, 2016. ISSN 0930-7516. Available at: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.201600023>>.

MACHHAMMER, O. et al. Financial and ecological evaluation of hydrogen production processes on large scale. v. 39, n. 6, p. 1185-1193, 2016. ISSN 0930-7516.

MACRÌ, D. et al. Supercritical water gasification of biomass and agro-food residues: Energy assessment from modelling approach. **Renewable Energy**, v. 150, p. 624-636, 2020/05/01/ 2020a. ISSN 0960-1481. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148119320269> >.

MACRÌ, D. et al. Supercritical water gasification of biomass and agro-food residues: Energy assessment from modelling approach. v. 150, p. 624-636, 2020b. ISSN 0960-1481.

MAHMOOD, A. et al. COVID-19 and frequent use of hand sanitizers; human health and environmental hazards by exposure pathways. v. 742, p. 140561, 2020. ISSN 0048-9697.

MANGASARIAN, O. L. **Nonlinear programming**. SIAM, 1994. ISBN 0898713412.

MARQUES, F. H.; GUIRARDELLO, R. Gibbs energy minimization with cubic equation of state and Henry's law to calculate thermodynamic equilibrium of Fischer-Tropsch synthesis. **Fluid Phase Equilibria**, v. 502, p. 112290, 2019/12/15/ 2019. ISSN 0378-3812. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381219303516> >.

MARQUES, F. H.; GUIRARDELLO, R. J. F. P. E. Gibbs energy minimization with cubic equation of state and Henry's law to calculate thermodynamic equilibrium of Fischer-Tropsch synthesis. v. 502, p. 112290, 2019. ISSN 0378-3812.

MARTINELLI, D. D. M. H. Síntese de catalisadores do tipo $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ como precursores catalíticos para reação oxidação parcial do metano. 2011.

MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. Global Optimization and Analysis for the Gibbs Free Energy Function Using the UNIFAC, Wilson, and ASOG Equations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 5, p. 1674-1687, 1995/05/01 1995. ISSN 0888-5885. Available at: < <https://doi.org/10.1021/ie00044a020> >.

MENG, X. et al. Status quo of China hydrogen strategy in the field of transportation and international comparisons. 2020. ISSN 0360-3199.

MENTADO, J.; MENDOZA, E. Calibration and testing of an isoperibolic micro-combustion calorimeter developed to measure the enthalpy of combustion of organic compounds containing C, H, O and N. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 59, p. 209-213, 2013/04/01/ 2013. ISSN 0021-9614. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961413000037> >.

MSHEIK, M.; RODAT, S.; ABANADES, S. J. E. Methane Cracking for Hydrogen Production: A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis. v. 14, n. 11, p. 3107, 2021.

MURADOV, N. Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels. Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890, 2000, Citeseer.

MURADOV, N. Z. CO₂-Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 1, p. 41-48, 1998/01/01 1998. ISSN 0887-0624. Available at: < <https://doi.org/10.1021/ef9701145> >.

NASIR UDDIN, M.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Potential hydrogen and non-condensable gases production from biomass pyrolysis: Insights into the process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 204-224, 2013/11/01/ 2013. ISSN 1364-0321. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113004085> >.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597-611, 2017/01/01/ 2017. ISSN 1364-0321. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116305366> >.

OLIVEIRA, A. C. P. Reforma a vapor do propano com captura de dióxido de carbono utilizando catalisadores a base de níquel e óxido de cálcio. 2019.

OLIVIER, J. G.; PETERS, J. A.; JANSSENS-MAENHOUT, G. Trends in global CO₂ emissions. 2012 report. 2012.

ORTIZ, F. G. et al. Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. v. 36, n. 15, p. 8994-9013, 2011. ISSN 0360-3199.

OSTROWSKI, T. et al. Comparative study of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in fixed-bed and fluidized-bed membrane reactors: Part I: A modeling approach. v. 40, n. 2-3, p. 181-190, 1998. ISSN 0920-5861.

OZALP, N.; SHILAPURAM, V. J. I. J. O. H. E. Step-by-step methodology of developing a solar reactor for emission-free generation of hydrogen. v. 35, n. 10, p. 4484-4495, 2010. ISSN 0360-3199.

ÖZDEMİR, H.; ÖKSÜZÖMER, M. F.; GÜRKAYNAK, M. A. J. I. J. O. H. E. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition. v. 35, n. 22, p. 12147-12160, 2010. ISSN 0360-3199.

PACHECO, K. A. Métodos de otimização global para cálculos de equilíbrio químico e de adsorção na síntese de fischer tropsch. 2017.

PARKINSON, B. et al. Hydrogen production using methane: Techno-economics of decarbonizing fuels and chemicals. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 5, p. 2540-2555, 2018/02/01/ 2018. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917347201> >.

PARO, A. D. C. **Estudo da contribuição do gás natural no setor elétrico-uma análise de cenários de sua expansão nos setores de geração termelétrica, cogeração e residencial**. 2005. Universidade de São Paulo

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. J. I.; FUNDAMENTALS, E. C. A new two-constant equation of state. v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976. ISSN 0196-4313.

PEREIRA, M. A. P. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com alcoóis secundario e terciario. 2001.

PETROLEUM, B. Statistical Review of World Energy June 2020. 2020.

_____. Statistical review of world energy 2021.

PINILLA, J. L. et al. Influence on hydrogen production of the minor components of natural gas during its decomposition using carbonaceous catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 192, n. 1, p. 100-106, 2009/07/01/ 2009. ISSN 0378-7753. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308024592> >.

PITZER, K. S. et al. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization1. v. 77, n. 13, p. 3433-3440, 1955. ISSN 0002-7863.

PLEVAN, M. et al. Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis. v. 40, n. 25, p. 8020-8033, 2015. ISSN 0360-3199.

POIRIER, M.; SAPUNDZHIEV, C. J. I. J. O. H. E. Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications. v. 22, n. 4, p. 429-433, 1997. ISSN 0360-3199.

POIRIER, M. G.; SAPUNDZHIEV, C. Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, n. 4, p. 429-433, 1997/04/01/ 1997. ISSN 0360-3199. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319996001012> >.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. Mcgraw-hill New York, 2001.

PREGGER, T. et al. Prospects of solar thermal hydrogen production processes. v. 34, n. 10, p. 4256-4267, 2009. ISSN 0360-3199.

PUDUKUDY, M. et al. Catalytic decomposition of undiluted methane into hydrogen and carbon nanotubes over Pt promoted Ni/CeO₂ catalysts. v. 42, n. 18, p. 14843-14856, 2018.

RAKASS, S. et al. Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts. v. 158, n. 1, p. 485-496, 2006. ISSN 0378-7753.

RAO, S. S. **Engineering optimization: theory and practice**. John Wiley & Sons, 2019. ISBN 1119454719.

REIS, C. V. **Emissões de CO₂ e aquecimento global: desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂**. 2013. Faculdade de Ciências e Tecnologia

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. J. A. J. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968. ISSN 0001-1541.

RODAT, S. et al. Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor. v. 146, n. 1, p. 120-127, 2009. ISSN 1385-8947.

RODAT, S.; ABANADES, S.; FLAMANT, G. Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype. **Solar Energy**, v. 85, n. 4, p. 645-652, 2011/04/01/ 2011. ISSN 0038-092X. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X10001581> >.

RODAT, S. et al. Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10kW solar chemical reactor prototype. **Solar Energy**, v. 83, n. 9, p. 1599-1610, 2009/09/01/ 2009. ISSN 0038-092X. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X09001194> >.

ROSSI, C. et al. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. v. 35, n. 7, p. 1226-1237, 2011. ISSN 0098-1354.

RUBBIA, C. The Future of Energy. 2016. Available at: < <https://www.mediatheque.lindau-nobel.org/videos/36127/lecture-future-energy/laureate-rubbia> >.

SAJID, M. U.; BICER, Y. J. T. S.; PROGRESS, E. Thermodynamic assessment of chemical looping combustion and solar thermal methane cracking-based integrated system for green ammonia production. v. 19, p. 100588, 2020. ISSN 2451-9049.

SALIBA, S. E. ESTIMATIVA DA EMISSÃO DE GASES DO EFEITO ESTUFA E SEQUESTRO DE CARBONO EM UM SISTEMA DE PRODUÇÃO AGRÍCOLA.

SÁNCHEZ-BASTARDO, N.; SCHLÖGL, R.; RULAND, H. Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 32, p. 11855-11881, 2021/08/18 2021. ISSN 0888-5885. Available at: < <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01679> >.

SATTERFIELD, C. N. Heterogeneous catalysis in industrial practice. 1991.

SCHÄDEL, B. T.; DUISBERG, M.; DEUTSCHMANN, O. J. C. T. Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst. v. 142, n. 1-2, p. 42-51, 2009. ISSN 0920-5861.

SCHNEIDER, S. et al. State of the art of hydrogen production via pyrolysis of natural gas. v. 7, n. 5, p. 150-158, 2020. ISSN 2196-9744.

SERBAN, M. et al. Hydrogen Production by Direct Contact Pyrolysis of Natural Gas. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 3, p. 705-713, 2003/05/01 2003. ISSN 0887-0624. Available at: < <https://doi.org/10.1021/ef020271q> >.

SERRANO, D. P. et al. Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials. **Fuel**, v. 89, n. 6, p. 1241-1248, 2010/06/01/ 2010. ISSN 0016-2361. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109005523> >.

SMITH, J.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª edição. LTC, Rio de Janeiro, v. 200, 2007.

SMITH, J. M. et al. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. LTC, 2000. ISBN 8521611943.

SOAVE, G. J. C. E. S. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. v. 27, n. 6, p. 1197-1203, 1972. ISSN 0009-2509.

STEINBERG, M.; CHENG, H. C. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 14, n. 11, p. 797-820, 1989/01/01/ 1989. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360319989900189> >.

STEINBERG, M. J. I. J. O. H. E. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. v. 24, n. 8, p. 771-777, 1999. ISSN 0360-3199.

STEPHENS-ROMERO, S. et al. Determining Air Quality and Greenhouse Gas Impacts of Hydrogen Infrastructure and Fuel Cell Vehicles. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 23, p. 9022-9029, 2009/12/01 2009. ISSN 0013-936X. Available at: < <https://doi.org/10.1021/es901515y> >.

STIEGEL, G. J.; RAMEZAN, M. Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. **International Journal of Coal Geology**, v. 65, n. 3, p. 173-190, 2006/01/17/ 2006. ISSN 0166-5162. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516205001217> >.

SUPAT, K. et al. Synthesis gas production from partial oxidation of methane with air in AC electric gas discharge. v. 17, n. 2, p. 474-481, 2003. ISSN 0887-0624.

TAKENAKA, S. et al. Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd–Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 220, n. 2, p. 468-477, 2003/12/10/ 2003. ISSN 0021-9517. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951703002446> >.

TANG, M.; XU, L.; FAN, M. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. **Applied Energy**, v. 151, p. 143-156, 2015/08/01/ 2015. ISSN 0306-2619. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261915004729> >.

TEIXEIRA, J. P. B. **Gás Natural: O energético mais competitivo**. PoD, 2015. ISBN 8555890012.

TRIMM, D. L. J. C. T. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. v. 37, n. 3, p. 233-238, 1997. ISSN 0920-5861.

_____. Catalysts for the control of coking during steam reforming. v. 49, n. 1-3, p. 3-10, 1999. ISSN 0920-5861.

TRINDADE JÚNIOR, V. N. Aplicação do Método da Minimização da Energia de Gibbs no Cálculo de Equilíbrio Químico e de Fases em sistemas Eletrolíticos. 2011.

TSONOPOULOS, C. An empirical correlation of second virial coefficients. v. 20, n. 2, p. 263-272, 1974. ISSN 0001-1541. Available at: < <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690200209> >.

VAN DER LAAN, G. P. **Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer-Tropsch synthesis**. Groningen, 1999. ISBN 9036710111.

VAN HOOK, J. P. Methane-Steam Reforming. **Catalysis Reviews**, v. 21, n. 1, p. 1-51, 1980/01/01 1980. ISSN 0161-4940. Available at: < <https://doi.org/10.1080/03602458008068059> >.

VON WALD, G. A. et al. Optimization-based technoeconomic analysis of molten-media methane pyrolysis for reducing industrial sector CO₂ emissions. v. 4, n. 9, p. 4598-4613, 2020.

WANG, S. Application of Solid Ash Based Catalysts in Heterogeneous Catalysis. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 19, p. 7055-7063, 2008/10/01 2008. ISSN 0013-936X. Available at: < <https://doi.org/10.1021/es801312m> >.

WARWICK, M.; ROSHEN, F. J. C. F. A. M. A. W. P. The global macroeconomic impacts of COVID-19: Seven scenarios. v. 19, p. 1-43, 2020.

WEATHERUP, R. S. et al. In Situ Characterization of Alloy Catalysts for Low-Temperature Graphene Growth. **Nano Letters**, v. 11, n. 10, p. 4154-4160, 2011/10/12 2011. ISSN 1530-6984. Available at: < <https://doi.org/10.1021/nl202036y> >.

WEGER, L.; ABÁNADES, A.; BUTLER, T. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 1, p. 720-731, 2017/01/05/ 2017. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916333213> >.

WEISE, T. J. S.-P. T. W. Global optimization algorithms-theory and application. 2009.

XU, J.; FROMENT, G. F. J. A. J. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. v. 35, n. 1, p. 88-96, 1989. ISSN 0001-1541.

YENJAICHON, W. et al. Natural gas conversion. p. 313-330, 2017.

YORK, A. P.; XIAO, T.; GREEN, M. L. J. T. I. C. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. v. 22, n. 3, p. 345-358, 2003. ISSN 1572-9028.

YOUN, M. H. et al. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of second metal addition. v. 162, n. 2, p. 1270-1274, 2006. ISSN 0378-7753.

YOUNESSI-SINAKI, M.; MATIDA, E. A.; HAMDULLAHPUR, F. J. I. J. O. H. E. Kinetic model of homogeneous thermal decomposition of methane and ethane. v. 34, n. 9, p. 3710-3716, 2009. ISSN 0360-3199.

ZHANG, J. et al. Hydrogen production by catalytic methane decomposition: Carbon materials as catalysts or catalyst supports. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 19755-19775, 2017/08/03/ 2017. ISSN 0360-3199. Available at: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917326289> >.

ZHANG, L. et al. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. v. 51, n. 5, p. 969-982, 2010. ISSN 0196-8904.

ZHANG, T.; AMIRIDIS, M. D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 167, n. 2, p. 161-172, 1998/02/27/ 1998. ISSN 0926-860X. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X97001439> >.

ZÜTTEL, A. J. N. Hydrogen storage methods. v. 91, n. 4, p. 157-172, 2004. ISSN 1432-1904.

APÊNDICE A – DADOS APRESENTADOS AO LONGO DA DISCUSSÃO DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO METANO

Apêndice A1 - Validação da metodologia de minimização da energia de Gibbs com dados experimentais reportados por Rakass et al. (2006) e Schadel et al. (2009), além dados simulados apresentados por Avila et al., (2009).

Tabela A 1: Dados experimentais reportados por Rakass et al. (2006) para o processo de reforma a vapor do metano com uso de catalisador de níquel.

Rakass et al. (2006)	
T(K)	CH4(%)
625	15,750
675	22,750
700	42,750
730	49,750
780	59,750
830	80,750
875	88,750
925	92,000
1070	95,000
1170	98,000
1270	99,000
1350	99,000

Fonte: Adaptado de Rakass et al. (2006)

Tabela A 2: Dados experimentais reportados por Schadel et al. (2009) para o processo de reforma a vapor do metano com uso de catalisador de níquel.

Schadel et al. (2009)	
T(K)	CH4(%)
725	18,250
830	31,250
870	45,850
930	59,750
975	66,050
1025	82,450
1125	91,250

Fonte: Adaptado de Schadel et al. (2009)

Tabela A 3: Dados simulados reportados por Avila et al., (2009) com dados simulados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs reportada neste trabalho fixando a alimentação em 1 mol de CH_4 com 0.5 mols de H_2 a pressão atmosférica.

$T(K)$	Avila et al. (2009)				Este trabalho (2022)			
	$CH_4(\%)$	$H_2(\%)$	$CO_2(\%)$	$CO(\%)$	$CH_4(\%)$	$H_2(\%)$	$CO_2(\%)$	$CO(\%)$
773	0,252	0,401	0,050	0,013	0,253	0,402	0,050	0,013
873	0,115	0,599	0,049	0,059	0,115	0,600	0,050	0,059
973	0,043	0,698	0,029	0,150	0,044	0,699	0,029	0,151
1073	0,017	0,730	0,009	0,219	0,017	0,730	0,009	0,220
1173	0,007	0,741	0,002	0,242	0,007	0,742	0,002	0,242
1273	0,003	0,746	0,001	0,248	0,003	0,746	0,001	0,248

Fonte: Adaptado de Avila et al., (2009)

Apêndice A2 - Dados simulados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs descrita neste trabalho.

Tabela A 4: Efeito da razão CH_4/H_2O sobre a formação de hidrogênio e carbono sólido ao longo do processo de reforma a vapor do metano fixando a temperatura em 1073 K com alimentação sendo composta por 1 mol de CH_4 com 1 mol de H_2O a pressão atmosférica.

1 bar			10 bar		
CH_4/H_2O	$H_2(mols)$	Cs	CH_4/H_2O	$H_2(mols)$	Cs
4,00	0,864	0,000	4,000	0,811	0,000
2,00	1,600	0,000	2,000	1,283	0,000
1,33	2,262	0,000	1,333	1,586	0,000
1,00	2,776	0,069	1,000	1,894	0,138
0,80	3,245	0,306	0,800	2,223	0,318
0,67	3,715	0,542	0,667	2,552	0,496

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela A 5: Efeito da formação de coque sobre a formação de produtos ao longo do processo de reforma a vapor do metano com alimentação composta por 1 mol de CH_4 com 1 mol de H_2O a pressão atmosférica.

$T(K)$	Com formação de coque			Sem formação de coque			
	$CH_4(mols)$	$H_2(mols)$	$CO(mols)$	$T(K)$	$CH_4(mols)$	$H_2(mols)$	$CO(mols)$
600	0,961	0,134	0,000	600	0,968	0,129	0,000
800	0,582	0,980	0,027	800	0,821	0,655	0,063
1000	0,149	2,089	0,312	1000	0,531	1,421	0,457
1200	0,034	2,421	0,482	1200	0,500	1,499	0,500
1400	0,011	2,476	0,498	1400	0,500	1,500	0,500
1600	0,005	2,490	0,499	1600	0,500	1,500	0,500

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Apêndice A3 - Dados simulados utilizando a metodologia de maximização da entropia descrita neste trabalho com alimentação composta por 1 mol de CH_4 com 1 mol de H_2O a pressão atmosférica.

Tabela A 6: Dados simulados utilizando a metodologia da maximização da entropia com alimentação composta por 1 mol de CH_4 com 1 mol de H_2O a pressão atmosférica.

$T(K)$	$T_{eq}(K)$	$CH_4(mols)$	$H_2(mols)$	$CO_2(mols)$	$CO(mols)$	$C_s(mols)$
600	549,144	0,975	0,100	0,025	0,000	0,000
800	648,823	0,920	0,320	0,079	0,002	0,000
1000	717,029	0,793	0,636	0,106	0,010	0,091
1200	771,816	0,639	1,003	0,125	0,032	0,205
1400	823,738	0,480	1,403	0,141	0,081	0,297
1600	880,777	0,323	1,842	0,147	0,195	0,335
1800	954,316	0,177	2,324	0,115	0,448	0,260
2000	1110,106	0,046	2,844	0,020	0,895	0,038

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela A 7: Dados simulados utilizando a metodologia da maximização da entropia com alimentação composta por 1 mol de CH_4 com 1 mol de H_2O , temperatura fixada em 1600 K e pressões variando de 1 a 10 bar.

	1 bar	5 bar	10 bar
$T(K)$	$T_{eq}(K)$	$T_{eq}(K)$	$T_{eq}(K)$
600	549,144	566,174	572,215
800	648,823	685,229	700,041
1000	717,029	773,184	796,708
1200	771,816	839,359	869,904
1400	823,738	899,454	934,676
1600	880,777	962,936	1002,214

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela A 8: Efeitos combinados da pressão e razão de CH_4/H_2 na alimentação sobre a temperatura de equilíbrio do sistema.

	1 bar	5 bar	10 bar
CH_4/H_2O	$T_{eq}(K)$	$T_{eq}(K)$	$T_{eq}(K)$
4,00	952,864	1004,072	1035,810
2,00	879,854	961,115	999,890
1,33	879,453	960,271	998,865
1,00	880,777	962,936	1002,214
0,80	881,709	964,948	1004,775
0,67	882,391	966,524	1006,802

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela A 9: Efeito da formação de coque sobre a temperatura de equilíbrio fixando a alimentação em 1 mol de metano com 0.5 mols de água a 1 bar.

Com coque		Sem coque	
$T(K)$	$T_{eq}(K)$	$T(K)$	$T_{eq}(K)$
600	554,472	600	554,472
800	659,519	800	664,742
1000	734,132	1000	753,015
1200	797,780	1200	824,376
1400	858,166	1400	883,106
1600	920,153	1600	942,985

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

APÊNDICE B – DADOS APRESENTADOS AO LONGO DA DISCUSSÃO DO PROCESSO OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Apêndice B1 - Dados simulados para o processo de oxidação parcial do metano utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs.

Tabela B 1: Dados simulados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs fixando a alimentação em 1 mol de metano com 0.5 mols de oxigênio a 1 bar.

1 bar						
<i>T(K)</i>	<i>CH₄(mols)</i>	<i>H₂(mols)</i>	<i>CO₂(mols)</i>	<i>CO(mols)</i>	<i>C_s(mols)</i>	<i>H₂O(mols)</i>
600	0,578	0,104	0,130	0,001	0,2915	0,740
800	0,360	0,750	0,210	0,050	0,380	0,530
1000	0,095	1,640	0,129	0,571	0,204	0,170
1200	0,022	1,937	0,012	0,957	0,010	0,020
1400	0,005	1,985	0,002	0,993	0,000	0,004
1600	0,002	1,995	0,000	0,998	0,000	0,001

5 bar						
<i>T(K)</i>	<i>CH₄(mols)</i>	<i>H₂(mols)</i>	<i>CO₂(mols)</i>	<i>CO(mols)</i>	<i>C_s(mols)</i>	<i>H₂O(mols)</i>
600	0,602	0,047	0,126	0,000	0,272	0,749
800	0,511	0,377	0,189	0,020	0,280	0,601
1000	0,265	1,127	0,187	0,283	0,265	0,343
1200	0,091	1,735	0,046	0,826	0,037	0,082
1400	0,026	1,929	0,007	0,967	0,000	0,019
1600	0,009	1,976	0,002	0,990	0,000	0,007

10 bar						
<i>T(K)</i>	<i>CH₄(mols)</i>	<i>H₂(mols)</i>	<i>CO₂(mols)</i>	<i>CO(mols)</i>	<i>C_s(mols)</i>	<i>H₂O(mols)</i>
600	0,607	0,033	0,123	0,000	0,2694	0,753
800	0,554	0,272	0,184	0,014	0,249	0,619
1000	0,354	0,885	0,198	0,198	0,251	0,407
1200	0,155	1,555	0,073	0,719	0,054	0,135
1400	0,050	1,865	0,014	0,937	0,000	0,036
1600	0,017	1,954	0,004	0,980	0,000	0,013

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela B 2: Efeito da razão de O_2/CH_4 combinado com o efeito da formação de carbono sólido sobre a formação de produtos ao longo do processo de oxidação parcial do metano fixando a temperatura do sistema em 1600 K a pressão atmosférica.

Com formação de coque								
O_2/CH_4	$CH_4(mols)$	$H_2(mols)$	$CO_2(mols)$	$CO(mols)$	$C_s(mols)$	$H_2O(mols)$	H_2/CO	$O_2(mols)$
1,000	0,000	1,255	0,255	0,745	0,000	0,745	1,684	0,000
0,400	0,008	4,982	0,000	1,998	0,494	4,982	2,494	0,000
0,250	0,015	7,968	0,000	1,998	1,987	0,002	3,989	0,000
0,182	0,022	10,955	0,000	1,998	3,480	0,002	5,484	0,000
0,143	0,029	13,941	0,000	1,998	4,973	0,002	6,978	0,000
0,118	0,036	16,927	0,000	1,998	6,467	0,002	8,473	0,000
0,100	0,043	19,913	0,000	1,998	7,960	0,002	9,967	0,000

Sem formação de coque								
O_2/CH_4	$CH_4(mols)$	$H_2(mols)$	$CO_2(mols)$	$CO(mols)$	$C_s(mols)$	$H_2O(mols)$	H_2/CO	$O_2(mols)$
1,000	0,000	1,255	0,255	0,745	0,000	0,745	1,684	0,000
0,400	0,500	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000
0,250	2,000	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000
0,182	3,500	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000
0,143	5,000	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000
0,118	6,500	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000
0,100	8,000	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela B 3: Efeito da temperatura sobre a razão H_2/CO a pressão atmosférica.

Com formação de coque								
$T(K)$	$CH_4(mols)$	$H_2(mols)$	$CO_2(mols)$	$CO(mols)$	$C_s(mols)$	$H_2O(mols)$	H_2/CO	$O_2(mols)$
600	1,157	0,207	0,260	0,001	0,583	1,480	206,900	0,000
800	0,720	1,500	0,420	0,100	0,761	1,060	15,032	0,000
1000	0,190	3,280	0,259	1,143	0,409	0,340	2,870	0,000
1100	0,087	3,705	0,086	1,708	0,119	0,121	2,169	0,000
1200	0,043	3,874	0,023	1,914	0,020	0,040	2,024	0,000
1400	0,011	3,970	0,003	1,986	0,000	0,008	1,999	0,000
1600	0,003	3,990	0,001	1,996	0,000	0,003	1,999	0,000

Sem formação de coque								
$T(K)$	$CH_4(mols)$	$H_2(mols)$	$CO_2(mols)$	$CO(mols)$	$C_s(mols)$	$H_2O(mols)$	H_2/CO	$O_2(mols)$
600	1,463	0,145	0,534	0,002	0,000	0,929	62,826	0,000
800	1,176	1,092	0,620	0,204	0,000	0,556	5,343	0,000
1000	0,367	3,084	0,186	1,447	0,000	0,182	2,131	0,000
1100	0,136	3,650	0,059	1,805	0,000	0,077	2,023	0,000
1200	0,052	3,863	0,019	1,929	0,000	0,033	2,003	0,000
1400	0,011	3,970	0,003	1,986	0,000	0,008	1,999	0,000
1600	0,003	3,990	0,001	1,996	0,000	0,003	1,999	0,000

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Apêndice B – Dados simulados para o processo de oxidação parcial do metano utilizando a metodologia de maximização da entropia.

Tabela B 4: Efeitos combinados da razão O_2/CH_4 e da formação de coque sobre o processo de oxidação parcial do metano a 1 bar.

O ₂ com formação de carbono sólido									
O_2/CH_4	$T_{eq}(K)$	$CH_4(mols)$	$H_2(mols)$	$CO_2(mols)$	$CO(mols)$	$C_s(mols)$	$H_2O(mols)$	H_2/CO	$O_2(mols)$
1,000	3550,229	0,739	1,261	0,133	0,867	0,000	0,739	1,454	0,064
0,400	1826,353	0,005	4,990	0,000	1,999	0,496	0,000	2,496	0,000
0,250	1476,793	0,024	7,947	0,001	1,994	1,981	0,004	3,985	0,000
0,182	1313,069	0,077	10,829	0,003	1,977	3,442	0,016	5,477	0,000
0,143	1224,136	0,173	13,615	0,008	1,944	4,875	0,040	7,003	0,000
0,118	1171,015	0,305	16,319	0,014	1,901	6,281	0,072	8,585	0,000
0,100	1136,462	0,465	18,963	0,019	1,855	7,662	0,108	10,225	0,000

O ₂ sem formação de carbono sólido									
O_2/CH_4	$T_{eq}(K)$	$CH_4(mols)$	$H_2(mols)$	$CO_2(mols)$	$CO(mols)$	$C_s(mols)$	$H_2O(mols)$	H_2/CO	$O_2(mols)$
1,000	3550,229	0,000	1,261	0,133	0,867	0,000	0,739	1,454	0,064
0,400	1929,597	0,500	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000
0,250	1789,596	2,000	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000
0,182	1733,774	3,500	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000
0,143	1703,482	5,000	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000
0,118	1684,417	6,500	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000
0,100	1671,300	8,000	4,000	0,000	2,000	0,000	0,000	2,000	0,000

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela B 5: Efeitos do agente oxidante sobre o processo de oxidação parcial do metano fixando a alimentação em 1 mol de metano com 0.5 mols de oxigênio a 1 bar.

<i>O₂</i>									
<i>T</i> (K)	<i>T_{eq}</i> (K)	<i>CH₄</i> (mols)	<i>H₂</i> (mols)	<i>CO₂</i> (mols)	<i>CO</i> (mols)	<i>C_s</i> (mols)	<i>H₂O</i> (mols)	<i>H₂/CO</i>	<i>O₂</i> (mols)
600	1106,690	0,043	1,860	0,048	0,850	0,059	0,054	2,188	0,000
800	1175,230	0,026	1,922	0,020	0,935	0,019	0,025	2,055	0,000
1000	1311,292	0,011	1,972	0,004	0,985	0,000	0,007	2,001	0,000
1200	1521,642	0,003	1,993	0,001	0,997	0,000	0,002	2,000	0,000
1400	1770,297	0,001	1,998	0,000	0,999	0,000	0,001	2,000	0,000
1600	2043,385	0,000	1,999	0,000	1,000	0,000	0,000	2,000	0,000

<i>Ar</i>									
<i>T</i> (K)	<i>T_{eq}</i> (K)	<i>CH₄</i> (mols)	<i>H₂</i> (mols)	<i>CO₂</i> (mols)	<i>CO</i> (mols)	<i>C_s</i> (mols)	<i>H₂O</i> (mols)	<i>H₂/CO</i>	<i>O₂</i> (mols)
600	859,617	0,287	1,215	0,069	0,071	0,573	0,211	17,038	0,000
800	905,916	0,204	1,429	0,064	0,129	0,603	0,163	11,087	0,000
1000	960,942	0,131	1,630	0,048	0,217	0,604	0,107	7,511	0,000
1200	1036,570	0,070	1,809	0,022	0,326	0,582	0,050	5,553	0,000
1400	1179,525	0,024	1,942	0,003	0,404	0,569	0,010	4,808	0,000
1600	1424,992	0,006	1,987	0,000	0,419	0,575	0,001	4,746	0,000

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

APÊNDICE C – DADOS APRESENTADOS AO LONGO DA DISCUSSÃO DO PROCESSO CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO METANO

Apêndice C1 - Comparativo dos dados simulados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs reportada neste trabalho com dados simulados apresentados por Abánades et al. (2016) e Poirier et al. (1997).

Esta seção apresenta o comparativo entre as composições de equilíbrio da reação de craqueamento do metano obtidas através da metodologia de minimização de energia de Gibbs com respeito a dados equilíbrio reportados na literatura para o problema em questão. Os demais resultados foram verificados em função da temperatura fixando as condições de pressão e composição de metano em 1 bar e 1 mol, respectivamente.

Tabela C 1: Frações molares de hidrogênio na fase gasosa na condição de equilíbrio termodinâmico da reação de craqueamento térmico do metano obtidas pela metodologia de minimização de energia de Gibbs em comparação com os dados simulados de Abánades et al. (2016).

<i>T(K)</i>	<i>CH₄</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>%H₂</i>	<i>%CH₄</i>	Abanades et al. (2016)	
						<i>%H₂</i>	<i>Desvio</i>
500.000	0.990	0.019	0.010	0.019	0.990	0.060	0.683
600.000	0.951	0.097	0.049	0.093	0.951	0.150	0.383
700.000	0.844	0.312	0.156	0.270	0.844	0.320	0.155
800.000	0.639	0.723	0.361	0.531	0.639	0.600	0.115
900.000	0.384	1.232	0.616	0.762	0.384	0.810	0.059
1000.000	0.192	1.616	0.808	0.894	0.192	0.940	0.049
1100.000	0.092	1.816	0.908	0.952	0.092	0.979	0.028
1200.000	0.046	1.907	0.954	0.976	0.046	0.984	0.008
1300.000	0.025	1.949	0.975	0.987	0.025	0.990	0.003
1400.000	0.015	1.970	0.985	0.992	0.015	0.995	0.003
1500.000	0.010	1.980	0.990	0.995	0.010	0.999	0.004
						<i>DAM</i>	0.351

Fonte: Adaptado de Abánades et al. (2016)

Tabela C 2: Conversão de hidrogênio e metano na condição de equilíbrio termodinâmico da reação de craqueamento térmico do metano obtidas pela metodologia de minimização de energia de Gibbs em comparação com os dados simulados de Poirier et al. (1997).

<i>T(K)</i>	<i>CH₄</i>	<i>H₂</i>	% <i>H₂</i>	% <i>CH₄</i>	Poirier and Sapundzhiev (1997)		<i>Desvio%_{H2}</i>	<i>Desvio%_{CH4}</i>
					% <i>H₂</i>	% <i>CH₄</i>		
100.000	1.000	0.000	0.000	100.000	0.000	100.000	0.000	0.000
300.000	1.000	0.000	0.004	99.998	0.000	100.000	0.000	0.000
500.000	0.990	0.019	1.904	99.039	3.260	98.440	0.416	0.006
700.000	0.844	0.312	27.025	84.375	30.330	82.341	0.109	0.025
900.000	0.384	1.232	76.230	38.410	80.010	33.456	0.047	0.148
1100.000	0.092	1.816	95.183	9.191	95.980	7.480	0.008	0.229
1300.000	0.025	1.949	98.712	2.543	98.850	1.830	0.001	0.390
1500.000	0.010	1.980	99.509	0.978	99.360	0.831	0.001	0.177
DAM							0.425	0.415

Fonte: Adaptado de Poirier et al. (1997)

Apêndice C2 - Dados calculados para a reação de craqueamento térmico do metano utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs.

Esta seção apresenta dados simulados da reação de craqueamento do metano através da metodologia de minimização de energia de Gibbs aliada a equação virial. A reação foi caracterizada para a formação de hidrogênio e carbono sólido em função da temperatura fixando valores de pressão e composição de metano.

Tabela C 3: Fração molar de hidrogênio em fase gasosa ao longo da reação de craqueamento do metano em função da temperatura para condições distintas de pressão e alimentação de metano igual a 1 mol.

<i>T(K)</i>	<i>1 bar</i>		<i>5 bar</i>		<i>10 bar</i>		<i>15 bar</i>		<i>20 bar</i>		<i>50 bar</i>	
	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>
500.000	0.010	0.010	0.004	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001
600.000	0.049	0.049	0.022	0.022	0.016	0.016	0.012	0.012	0.011	0.011	0.007	0.007
700.000	0.156	0.156	0.070	0.071	0.053	0.053	0.041	0.041	0.035	0.035	0.022	0.022
800.000	0.361	0.361	0.171	0.171	0.128	0.128	0.099	0.099	0.086	0.086	0.054	0.054
900.000	0.616	0.616	0.330	0.330	0.252	0.252	0.198	0.198	0.172	0.172	0.109	0.109
1000.000	0.808	0.808	0.523	0.523	0.416	0.416	0.334	0.334	0.293	0.293	0.190	0.190
1100.000	0.908	0.908	0.696	0.696	0.586	0.586	0.488	0.488	0.436	0.436	0.293	0.293
1200.000	0.954	0.954	0.817	0.817	0.726	0.726	0.633	0.633	0.578	0.578	0.409	0.409
1300.000	0.975	0.975	0.889	0.889	0.823	0.823	0.747	0.747	0.697	0.697	0.524	0.524
1400.000	0.985	0.985	0.930	0.930	0.884	0.884	0.826	0.826	0.785	0.785	0.626	0.626
1500.000	0.990	0.990	0.954	0.954	0.921	0.921	0.878	0.878	0.846	0.846	0.708	0.708

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela C 4: Fração molar de hidrogênio em fase gasosa ao longo da reação de craqueamento do metano em função da temperatura para condições distintas de pressão e alimentação de metano igual a 1 mol.

<i>T(K)</i>	<i>1 bar</i>		<i>5 bar</i>		<i>10 bar</i>		<i>15 bar</i>		<i>20 bar</i>		<i>50 bar</i>	
	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂</i>
500.000	0.010	0.010	0.004	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001
600.000	0.049	0.049	0.022	0.022	0.016	0.016	0.012	0.012	0.011	0.011	0.007	0.007
700.000	0.156	0.156	0.070	0.071	0.053	0.053	0.041	0.041	0.035	0.035	0.022	0.022
800.000	0.361	0.361	0.171	0.171	0.128	0.128	0.099	0.099	0.086	0.086	0.054	0.054
900.000	0.616	0.616	0.330	0.330	0.252	0.252	0.198	0.198	0.172	0.172	0.109	0.109
1000.000	0.808	0.808	0.523	0.523	0.416	0.416	0.334	0.334	0.293	0.293	0.190	0.190
1100.000	0.908	0.908	0.696	0.696	0.586	0.586	0.488	0.488	0.436	0.436	0.293	0.293
1200.000	0.954	0.954	0.817	0.817	0.726	0.726	0.633	0.633	0.578	0.578	0.409	0.409
1300.000	0.975	0.975	0.889	0.889	0.823	0.823	0.747	0.747	0.697	0.697	0.524	0.524
1400.000	0.985	0.985	0.930	0.930	0.884	0.884	0.826	0.826	0.785	0.785	0.626	0.626
1500.000	0.990	0.990	0.954	0.954	0.921	0.921	0.878	0.878	0.846	0.846	0.708	0.708

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela C 5: Composições de equilíbrio da reação de craqueamento do metano em função da temperatura e composição de metano para pressão fixada em 1 bar.

<i>CH4</i>	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
<i>T(K)</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>
700	0.156	0.469	0.781	1.094	1.406	0.078	0.234	0.391	0.547	0.703	0.422	1.266	2.109	2.953	3.797
1000	0.808	2.424	4.040	5.656	7.272	0.404	1.212	2.020	2.828	3.636	0.096	0.288	0.480	0.672	0.864
1300	0.975	2.924	4.873	6.822	8.771	0.487	1.462	2.436	3.411	4.386	0.013	0.038	0.064	0.089	0.114
1600	0.993	2.980	4.966	6.953	8.939	0.498	1.490	2.483	3.476	4.470	0.002	0.010	0.017	0.024	0.030
1900	0.997	2.990	4.983	6.976	8.969	0.497	1.495	2.492	3.488	4.485	0.003	0.005	0.008	0.012	0.015

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela C 6: Composições de equilíbrio da reação de craqueamento do metano em função da temperatura e composição de metano para pressão fixada em 5 bar.

<i>CH4</i>	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
<i>T(K)</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>
700	0.071	0.212	0.353	0.494	0.635	0.035	0.106	0.176	0.247	0.317	0.465	1.394	2.324	3.253	4.183
1000	0.523	1.568	2.614	3.659	4.704	0.261	0.784	1.307	1.829	2.352	0.239	0.716	1.193	1.670	2.148
1300	0.889	2.668	4.447	6.225	8.004	0.445	1.334	2.223	3.113	4.002	0.055	0.166	0.277	0.387	0.498
1600	0.967	2.902	4.837	6.772	8.707	0.484	1.451	2.419	3.386	4.353	0.016	0.049	0.081	0.114	0.147
1900	0.983	2.950	4.917	6.883	8.850	0.492	1.475	2.458	3.442	4.425	0.008	0.025	0.042	0.058	0.075

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela C 7: Composições de equilíbrio da reação de craqueamento do metano em função da temperatura e composição de metano para pressão fixada em 10 bar.

<i>CH4</i>	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
<i>T(K)</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>
700	0.050	0.150	0.249	0.349	0.449	0.025	0.075	0.125	0.174	0.224	0.475	1.425	2.375	3.325	4.275
1000	0.398	1.193	1.989	2.784	3.580	0.301	0.597	0.994	1.392	1.790	0.199	0.903	1.505	2.108	2.710
1300	0.809	2.426	4.044	5.662	7.279	0.404	1.213	2.022	2.831	3.639	0.096	0.287	0.478	0.669	0.860
1600	0.938	2.814	4.689	6.565	8.441	0.469	1.407	2.345	3.282	4.220	0.031	0.093	0.155	0.217	0.280
1900	0.968	2.902	4.837	6.772	8.707	0.484	1.451	2.419	3.386	4.354	0.016	0.049	0.081	0.114	0.146

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela C 8: Composições de equilíbrio da reação de craqueamento do metano em função da temperatura e composição de metano para pressão fixada em 20 bar.

<i>CH4</i>	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
<i>T(K)</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₄</i>
700	0.035	0.106	0.176	0.246	0.317	0.018	0.053	0.088	0.123	0.158	0.482	1.447	2.412	3.377	4.341
1000	0.293	0.879	1.465	2.051	2.637	0.146	0.439	0.732	1.025	1.318	0.353	1.060	1.767	2.474	3.181
1300	0.697	2.091	3.486	4.880	6.274	0.349	1.046	1.743	2.440	3.137	0.151	0.454	0.757	1.060	1.362
1600	0.886	2.658	4.430	6.202	7.974	0.443	1.329	2.215	3.101	3.987	0.057	0.171	0.285	0.399	0.513
1900	0.938	2.814	4.690	6.566	8.442	0.469	1.407	2.345	3.283	4.221	0.031	0.093	0.155	0.217	0.279

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Apêndice C3- Dados calculados para a reação de craqueamento térmico do metano utilizando a metodologia de maximização da entropia.

Esta seção apresenta o comportamento da reação de craqueamento térmico do metano condicionada a reatores isobáricos, utilizando a metodologia de maximização da entropia do sistema para a caracterização térmica do processo além das composições de equilíbrio.

Tabela C 9: Efeitos da pressão e temperatura inicial sobre o processo de craqueamento térmico do metano operando em um reator adiabático com 1 mol de metano na alimentação.

<i>T (K)</i>	1 bar				5 bar				10 bar			
	<i>CH₄(mols)</i>	<i>H₂(mols)</i>	<i>C_s(mols)</i>	<i>T_{eq}(K)</i>	<i>CH₄(mols)</i>	<i>H₂(mols)</i>	<i>C_s(mols)</i>	<i>T_{eq}(K)</i>	<i>CH₄(mols)</i>	<i>H₂(mols)</i>	<i>C_s(mols)</i>	<i>T_{eq}(K)</i>
500	0,992	0,016	0,008	487,350	0,996	0,008	0,004	493,602	0,997	0,006	0,003	495,323
700	0,935	0,130	0,065	614,465	0,957	0,085	0,043	644,579	0,966	0,069	0,034	655,528
900	0,825	0,351	0,175	699,738	0,868	0,263	0,132	752,594	0,887	0,226	0,113	774,472
1100	0,673	0,653	0,327	769,190	0,737	0,526	0,263	840,667	0,766	0,467	0,234	872,221
1300	0,490	1,019	0,510	836,357	0,572	0,855	0,428	923,418	0,612	0,777	0,388	963,412
1500	0,288	1,424	0,712	916,040	0,384	1,231	0,616	1014,359	0,432	1,136	0,568	1061,094
1700	0,102	1,796	0,898	1046,086	0,196	1,608	0,804	1138,211	0,247	1,506	0,753	1186,313
1900	0,017	1,966	0,983	1308,138	0,063	1,874	0,937	1349,765	0,101	1,799	0,899	1382,400
2100	0,004	1,992	0,996	1659,060	0,019	1,962	0,981	1669,925	0,035	1,929	0,965	1681,874

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela C 10: Efeito da adição de hidrogênio na alimentação do sistema sobre o comportamento do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a um reator adiabático fixando a quantidade de metano na alimentação igual a 1 mol a pressão atmosférica.

<i>T (K)</i>	<i>1 mol de H₂</i>				<i>4 mols de H₂</i>				<i>7 mols de H₂</i>			
	<i>CH₄(mols)</i>	<i>H₂(mols)</i>	<i>C_s(mols)</i>	<i>T_{eq}(K)</i>	<i>CH₄(mols)</i>	<i>H₂(mols)</i>	<i>C_s(mols)</i>	<i>T_{eq}(K)</i>	<i>CH₄(mols)</i>	<i>H₂(mols)</i>	<i>C_s(mols)</i>	<i>T_{eq}(K)</i>
500	1,000	1,000	0,000	500,000	1,000	4,000	0,000	500,000	1,000	7,000	0,000	500,000
700	1,000	1,000	0,000	700,000	1,000	4,000	0,000	700,000	1,000	7,000	0,000	700,000
900	0,876	1,247	0,124	802,607	0,993	4,015	0,007	896,857	1,000	7,000	0,000	900,000
1100	0,661	1,678	0,339	854,311	0,635	4,729	0,365	955,281	0,647	7,707	0,353	1003,223
1300	0,426	2,148	0,574	917,647	0,311	5,378	0,689	1043,778	0,273	8,454	0,727	1112,828
1500	0,200	2,601	0,800	1012,939	0,102	5,796	0,898	1195,072	0,087	8,826	0,913	1286,124
1700	0,052	2,896	0,948	1191,836	0,030	5,940	0,970	1413,936	0,031	8,939	0,969	1503,145
1900	0,012	2,976	0,988	1467,673	0,012	5,976	0,988	1662,604	0,014	8,971	0,986	1736,759
2100	0,004	2,991	0,996	1778,861	0,006	5,987	0,994	1923,126	0,009	8,982	0,991	1978,097

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

Tabela C 11: Efeito da adição de hidrogênio na alimentação do sistema sobre o comportamento do processo de craqueamento térmico do metano condicionado a um reator adiabático fixando a quantidade de metano na alimentação igual a 1 mol com variações de pressão de 1 a 50 bar para temperaturas fixadas (a: 1000 K; b: 1200 K; c:1500 K; d: 1600 K; e: 1700 K; f: 1800 K; g: 1900 K; h: 2000 K).

a)

H_2^{in} (mols)	1 bar					50 bar				
	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)
0,000	0,754	0,493	0,246	0,493	735,483	0,885	0,230	0,115	0,230	883,501
1,000	0,772	1,456	0,228	0,456	827,631	1,000	827,631	0,000	0,000	1000,000
2,000	0,783	2,434	0,217	0,434	872,594	1,000	872,594	0,000	0,000	1000,000
3,000	0,797	3,407	0,203	0,407	902,067	1,000	902,067	0,000	0,000	1000,000
5,000	0,832	5,335	0,168	0,335	940,574	1,000	940,574	0,000	0,000	1000,000
7,000	0,877	7,245	0,123	0,245	965,550	1,000	965,550	0,000	0,000	1000,000
10,000	0,956	10,089	0,044	0,089	990,517	1,000	990,517	0,000	0,000	1000,000

b)

H_2^{in} (mols)	1 bar					50 bar				
	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)
0,000	0,585	0,829	0,415	0,829	802,314	0,775	0,449	0,225	0,449	1001,193
1,000	0,545	1,910	0,455	0,910	883,740	0,906	1,188	0,094	0,188	1140,831
2,000	0,510	2,980	0,490	0,980	931,769	1,000	2,000	0,000	0,000	1200,000
3,000	0,484	4,033	0,517	1,033	966,642	1,000	3,000	0,000	0,000	1200,000
5,000	0,452	6,096	0,548	1,096	1016,401	1,000	5,000	0,000	0,000	1200,000
7,000	0,440	8,120	0,560	1,120	1050,956	1,000	7,000	0,000	0,000	1200,000
10,000	0,443	11,113	0,557	1,113	1086,749	1,000	10,000	0,000	0,000	1200,000

c)

H_2^{in} (mols)	1 bar					50 bar				
	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)
0,000	0,288	1,424	0,712	1,424	916,040	0,557	0,885	0,443	0,885	1176,701
1,000	0,200	2,601	0,800	1,601	1012,939	0,618	1,764	0,382	0,764	1295,330
2,000	0,146	3,707	0,854	1,707	1088,137	0,680	2,640	0,320	0,640	1364,263
3,000	0,117	4,765	0,883	1,765	1147,978	0,746	3,509	0,254	0,509	1410,616
5,000	0,093	6,813	0,907	1,813	1232,244	0,884	5,231	0,116	0,231	1469,740
7,000	0,087	8,826	0,913	1,826	1286,124	1,000	7,000	0,000	0,000	1500,000
10,000	0,087	11,825	0,913	1,825	1336,987	1,000	10,000	0,000	0,000	1500,000

d)

H_2^{in} (mols)	1 bar					50 bar				
	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)
0,000	0,188	1,623	0,812	1,623	970,186	0,475	1,049	0,525	1,049	1241,542
1,000	0,110	2,780	0,890	1,780	1087,902	0,519	1,961	0,481	0,961	1357,886
2,000	0,075	3,849	0,925	1,849	1179,571	0,569	2,863	0,431	0,863	1427,607
3,000	0,061	4,879	0,939	1,879	1247,801	0,623	3,755	0,377	0,755	1474,975
5,000	0,051	6,898	0,949	1,898	1337,115	0,739	5,522	0,261	0,522	1535,626
7,000	0,050	8,900	0,950	1,900	1391,417	0,862	7,276	0,138	0,276	1572,878
10,000	0,053	11,894	0,947	1,894	1441,452	1,000	10,000	0,000	0,000	1600,000

e)

H_2^{in} (mols)	1 bar					50 bar				
	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)
0,000	0,102	1,796	0,898	1,796	1046,086	0,392	1,216	0,608	1,216	1313,472
1,000	0,052	2,896	0,948	1,896	1191,836	0,424	2,151	0,576	1,151	1429,391
2,000	0,037	3,926	0,963	1,926	1293,844	0,465	3,070	0,535	1,070	1500,241
3,000	0,032	4,936	0,968	1,936	1363,870	0,510	3,979	0,490	0,979	1548,527
5,000	0,030	6,941	0,970	1,941	1451,293	0,610	5,780	0,390	0,780	1610,202
7,000	0,031	8,939	0,969	1,939	1503,145	0,716	7,568	0,284	0,568	1647,890
10,000	0,034	11,932	0,966	1,932	1550,432	0,880	10,241	0,120	0,241	1683,091

f)

H_2^{in} (mols)	1 bar					50 bar				
	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)
0,000	0,044	1,913	0,956	1,913	1158,247	0,311	1,378	0,689	1,378	1395,933
1,000	0,024	2,953	0,976	1,953	1322,063	0,337	2,326	0,663	1,326	1512,460
2,000	0,019	3,962	0,981	1,962	1423,041	0,372	3,255	0,628	1,255	1584,057
3,000	0,018	4,964	0,982	1,964	1489,467	0,413	4,175	0,587	1,175	1632,614
5,000	0,019	6,963	0,981	1,963	1570,853	0,500	5,999	0,499	0,999	1694,136
7,000	0,020	8,959	0,980	1,959	1618,697	0,593	7,813	0,407	0,813	1731,404
10,000	0,024	11,953	0,976	1,953	1662,179	0,736	10,527	0,264	0,527	1765,978

g)

H_2^{in} (mols)	1 bar					50 bar				
	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)
0,000	0,017	1,966	0,983	1,966	1308,138	0,237	1,526	0,763	1,526	1493,073
1,000	0,012	2,976	0,988	1,976	1467,673	0,262	2,476	0,738	1,476	1609,501
2,000	0,011	3,978	0,989	1,978	1560,329	0,295	3,410	0,705	1,410	1680,336
3,000	0,011	4,978	0,989	1,978	1620,467	0,332	4,336	0,668	1,336	1727,847
5,000	0,013	6,975	0,987	1,975	1693,764	0,41177	6,176	0,588	1,176	1787,378
7,000	0,014	8,971	0,986	1,971	1736,759	0,495	8,010	0,505	1,010	1823,086
10,000	0,017	11,965	0,983	1,965	1775,810	0,622	10,756	0,378	0,756	1855,988

h)

H_2^{in} (mols)	1 bar					50 bar				
	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)	CH_4 (mols)	H_2^{out} (mols)	C_s (mols)	H_2^f (mols)	T_{eq} (K)
0,000	0,008	1,985	0,992	1,985	1479,089	0,175	1,650	0,825	1,650	1608,771
1,000	0,007	2,987	0,993	1,987	1621,026	0,202	2,596	0,798	1,596	1721,732
2,000	0,007	3,986	0,993	1,986	1702,297	0,235	3,531	0,765	1,531	1789,136
3,000	0,008	4,985	0,992	1,985	1754,924	0,270	4,461	0,730	1,461	1833,774
5,000	0,009	6,982	0,991	1,982	1819,047	0,343	6,314	0,657	1,314	1889,112
7,000	0,011	8,978	0,989	1,978	1856,674	0,419	8,163	0,581	1,163	1922,024
10,000	0,014	11,973	0,986	1,973	1890,868	0,534	10,933	0,466	0,933	1952,184

Fonte: Autor deste trabalho (2022)

ANEXO A – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS COMPONENTES PUROS

Anexo A1 - Propriedades críticas dos componentes considerados ao durante as simulações

Esta seção apresenta as propriedades críticas utilizados para o cálculo dos coeficientes de fugacidade utilizando a equação virial truncada no segundo termo conforme está descrito no Capítulo 4 deste trabalho.

Tabela AA 1: Propriedades termodinâmicas dos componentes considerados para as simulações da reação de craqueamento do metano.

Componente	Fórmula	$V_c \left(\frac{m^3}{kmol} \right)$	$P_c (bar)$	$T_c (K)$	ω
Água	H_2O	0.056	220.600	647.300	0.344
Oxigênio	O_2	0.073	50.400	154.600	0.222
Hidrogênio	H_2	0.064	13.000	33.000	0.000
Nitrogênio	N_2	0.089	34.000	126.200	0.038
Metano	CH_4	0.099	45.800	191.100	0.011
Monóxido de carbono	CO	0.058	64.800	180.000	0.582
Dióxido de carbono	CO_2	0.082	101.500	431.002	0.851

Fonte: Poling *et al.* (2001)

Anexo A2 - Energia de Gibbs de formação e entalpia de formação componentes considerados ao durante as simulações.

Esta seção apresenta os dados referentes energia de Gibbs de formação e entalpia de formação (cal/mol) para os componentes considerados para as simulações da reação de craqueamento do metano. Os dados apresentados na Tabela AA2 foram retirados de Poling *et al.*, (2001).

Tabela AA 2: Energias de Gibbs e entalpias de formação a 298,15 K das espécies.

Componente	$\Delta H_{f,si}^o$	$\Delta G_{f,si}^o$
H_2O	-57839	-54684
O_2	0	0
H_2	0	0
N_2	0	0
CH_4	-17901	-12158
CO	-26434	-32839
CO_2	-94120	-94311

Fonte: Poling *et al.*, (2001)

Anexo A3 - Capacidade calorífica dos componentes em fase gasosa considerados ao durante as simulações.

Esta seção apresenta os dados referentes ao cálculo dos potenciais químicos para componentes em fase gasosa.

Tabela AA 3: Capacidade calorífica de gases.

<i>Componente</i>	<i>T_{máx} (K)</i>	<i>C_{p_a}</i>	<i>C_{p_b}</i> *10 ³	<i>C_{p_c}</i> *10 ⁶	<i>C_{p_d}</i> *10 ⁻⁵
<i>H₂O</i>	2000	3.470	1.450	-	0.121
<i>O₂</i>	2000	3.639	0.506	-	-0.227
<i>H₂</i>	3000	2.883	3.681	-0.772	0.692
<i>N₂</i>	2000	3.280	0.593	-	0.040
<i>CH₄</i>	1500	1.702	9.081	-2.164	-1.157
<i>CO</i>	2500	3.376	0.557	-	-0.031
<i>CO₂</i>	2000	5.457	1.045	-	-

Fonte: Smith et al., (2000)

As constantes apresentadas na Tabela AA2 dizem são características da Equação A1 apresentada por Smith et al., (2000).

$$\frac{C_{p_i}}{R} = C_{p_{a,i}} + C_{p_{b,i}}T + C_{p_{c,i}}T^2 + C_{p_{d,i}}T^{-2} \quad (A1)$$

Anexo A4 - Capacidade calorífica dos componentes em fase sólida.

Esta seção apresenta os dados referentes ao cálculo dos potenciais químicos para componentes em fase sólida. Estes dados foram retirados do Apêndice C do livro do Smith et al., (2007).

A Tabela AA4 apresenta as constantes para o cálculo das capacidades caloríficas de sólidos segundo a Equação A2, conforme consta no capítulo 4 deste trabalho.

Tabela AA 4: Capacidades caloríficas de sólidos.

<i>Componente</i>	<i>T_{máx} (K)</i>	<i>A</i>	<i>10³B</i>	<i>10⁻⁵D</i>
C (grafite)	2000	1.026	0.771	-0.867

Fonte: Smith et al., (2007)

$$\frac{C_{p_i}^s}{R} = A_i + B_iT + D_iT^{-2} \quad (A2)$$