

Análise computacional da influência de parâmetros na reforma a seco do metano com catalisador de Ni.

Rafael S. Silva^{*1}; Lucas A. Mendes¹; Pedro L. Q. Martins¹; Leonardo B. Silva¹; Ludmilla E. M. Silva¹; André T. S. Ribeiro¹

¹Unidade Acadêmica de Belo Jardim - Universidade Federal Rural de Pernambuco, rafael.santoss@ufrpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O estudo realizou uma análise computacional da influência de diferentes parâmetros no processo de reforma a seco do metano (RSM), uma reação catalítica que converte metano e gás carbônico em gás de síntese, importante na mitigação de gases de efeito estufa e produção de combustíveis. Utilizando simulações no *software* COCO, foram avaliados fatores como temperatura, dimensões do reator (leito empacotado - PBR) e quantidade de catalisador (Ni). Modelos cinéticos baseados nas leis de Langmuir-Hinshelwood e Arrhenius foram aplicados para prever o comportamento das reações. Os resultados indicaram que a eficiência na produção de gás de síntese é favorecida pelo aumento da temperatura (823,15 a 1273,15 K) e pela maior massa de catalisador. No entanto, a otimização do processo catalítico exige um equilíbrio entre temperatura, pressão e as propriedades do catalisador, com o objetivo de maximizar a conversão e minimizar a deposição de carbono, reduzindo, assim, reações secundárias indesejadas.

Palavras-chave: reforma a seco do metano, gás de síntese, simulação computacional, catalisador de níquel, cinética química.

ABSTRACT - This study presents a computational analysis of the influence of different parameters on the dry reforming of methane (DRM), a catalytic reaction that converts methane and carbon dioxide into synthesis gas, which is important for greenhouse gas mitigation and fuel production. Using simulations in the COCO software, factors such as temperature, reactor dimensions (packed bed reactor - PBR), and the catalyst (Ni) charge were evaluated. Kinetic models based on the Langmuir-Hinshelwood and Arrhenius equations were applied to predict the reaction behavior. The results indicated that the efficiency of syngas production increases with temperature (823.15 to 1273.15 K) and greater catalyst mass. However, optimizing the catalytic process requires a careful balance between temperature, pressure, and catalyst properties to maximize conversion and minimize carbon deposition, thus reducing undesirable side reactions.

Keywords: dry reforming of methane, synthesis gas, computational simulation, nickel catalyst, chemical kinetics.

Introdução

Desde a Primeira Revolução Industrial, a emissão de gases de efeito estufa provenientes da queima de combustíveis fósseis tem aumentado, o que impulsionou, especialmente nas últimas décadas, esforços para sua mitigação. Entre esses gases, destacam-se o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e os óxidos de nitrogênio (NO_x) (1). Estes gases contribuem para o aumento médio da temperatura global devido ao seu impacto no efeito estufa (2). Diante desse cenário, cientistas vêm desenvolvendo processos para reduzir a emissão dos gases responsáveis por esse fenômeno (3-5).

Um desses processos é a reforma seca do metano, que consiste em uma reação catalítica capaz de transformar o metano e o gás carbônico em gás de síntese — uma mistura gasosa composta principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio molecular (H₂) — utilizado na produção de combustíveis por meio da reação de Fischer-Tropsch — um processo químico que gera hidrocarbonetos líquidos, como gasolina e óleo diesel, contribuindo para a diminuição dos impactos ambientais (6).

A reforma seca do metano é uma reação importante na produção de gás de síntese, composto que pode apresentar uma relação de H₂:CO de (0,5 a 2) no trabalho foi utilizado de 1:1, desejada para diversas aplicações industriais. Esse processo consome dois gases conhecidos por sua contribuição ao efeito estufa, o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), visando gerar produtos úteis. No entanto, além da reação de reforma seca do metano, diversas reações paralelas podem ocorrer, influenciando a eficiência do processo e a qualidade do gás gerado. Entre estas reações paralelas, destacam-se as reações reversa de *water-gas-shift* (RWGS), a decomposição do metano e a reação de Boudouard, em que as duas últimas representam a principal causa de desativação do catalisador por deposição de coque (2).

Os estudos realizados sobre essas reações paralelas têm se concentrado principalmente na decomposição do metano e na RWGS. A decomposição do metano, que resulta na formação de carbono sólido e hidrogênio, segue uma lei cinética de primeira ordem do tipo Langmuir-Hinshelwood em relação ao metano. Isso significa que a taxa de decomposição depende da concentração de metano e da interação desse gás com a superfície do catalisador (7). Por

outro lado, a reação (RWGS), que converte CO_2 e H_2 em CO e H_2O , é descrita por uma lei cinética homogênea de segunda ordem, refletindo uma maior dependência das concentrações dos reagentes no sistema (8).

Este trabalho avaliou, de forma computacional, as condições ótimas para a síntese na reforma seca do metano, visando à maximização da conversão. Diversos parâmetros foram analisados, como a temperatura de operação, o volume do leito, as dimensões do leito em reator de fluxo pistonado (PBR) e o tipo de catalisador utilizado (níquel). As simulações foram conduzidas no *software* COCO, conforme a metodologia proposta por (9).

Experimental

Neste estudo, foram aplicados os modelos cinéticos propostos por Santos (10) para descrever a taxa das reações de reforma seca do metano e reversa *de water-gas-shift*, representadas nas equações 1 e 2, respectivamente.



As equações 3 e 4 representam as taxas de consumo de dióxido de carbono em fase gasosa na reação RWGS e da decomposição do metano (Langmuir-Hinshelwood), respectivamente (7).

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_2}{(RT)^2} \left[P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq}}} \right] \quad (3)$$

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 k_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}^{\text{SP}}}{(1 + K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}^{\text{SP}})} \quad (4)$$

Os símbolos k_2 e K_{eq} representam as constantes cinéticas, P_x representa a pressão parcial da espécie x , R é a constante dos gases e T representa a temperatura. A equação 4 que representa a decomposição do metano de primeira ordem $C_{\text{CH}_4}^{\text{SP}}$ (Langmuir-Hinshelwood), onde $C_{\text{CH}_4}^{\text{SP}}$ representa a concentração de metano na superfície (SP) do catalisador, k_1 , k_{CH_4} e K_{eq} representando as constantes cinética da reação (7).

Rearranjando a equação dos gases ideais obtém-se a equação 5 sendo P_{CH_4} a pressão parcial do metano, a concentração do metano na fase gasosa é representada por $C_{\text{CH}_4}^g$, R representa a constante dos gases e T é a temperatura do leito catalítico (11).

$$P_{\text{CH}_4} = C_{\text{CH}_4}^g RT \quad (5)$$

Assumindo um equilíbrio entre a concentração na fase gasosa e concentração na superfície, pode-se escrever uma

relação do tipo Langmuir, para adsorção do metano conforme descrito na equação 6 (12).

$$C_{\text{CH}_4}^{\text{SP}} = K' P_{\text{CH}_4} \quad (6)$$

Onde K' é uma constante que relaciona a pressão parcial do metano com a concentração na superfície $C_{\text{CH}_4}^{\text{SP}}$. Além disso, observa-se uma relação específica entre a concentração na superfície (fração da superfície coberta) e a pressão, não linear pela equação 7 (13).

$$\theta_{\text{CH}_4} = \frac{K_{\text{eq}} P_{\text{CH}_4}}{1 + K_{\text{eq}} P_{\text{CH}_4}} \quad (7)$$

Onde θ_{CH_4} representa a fração da superfície coberta pelo metano. Entende-se que a concentração na superfície é proporcional à superfície coberta, fazendo as seguintes relações, $K_{\text{eq}} P_{\text{CH}_4} \ll 1$ (para baixas pressões) logo $\theta_{\text{CH}_4} \approx K_{\text{eq}} P_{\text{CH}_4}$, e, portanto, temos $C_{\text{CH}_4}^{\text{SP}} \propto P_{\text{CH}_4}$. Essas relações são bastantes significativas, pois a reação de síntese da reforma a seco do metano acontece a pressão de 1 bar, desconsiderando a queda de pressão durante o processo, as relações serão válidas obtendo a expressão simplificada na equação 8 (14).

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 k_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4}}{(1 + k_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4})} \quad (8)$$

Para analisar a influência de temperatura na cinética reacional, foram utilizadas as equações 9 e 10 na equação 8 para obtermos resultados com diferentes temperaturas. (15):

$$k_{\text{CH}_4}(T_2) = k_{\text{CH}_4}(T_1) \exp \left[-\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (9)$$

ou

$$k_{\text{CH}_4}(T_2) = k_{\text{CH}_4}(T_1) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (10)$$

Resultados e Discussão

A análise inicial focou na capacidade de fixação do metano na superfície do catalisador. Através da simplificação das equações 3 e 4, obteve-se um modelo que retrata a relação proporcional entre a pressão parcial do metano e a concentração na superfície. A Figura 1 apresenta o mecanismo reacional do processo. A adsorção dissociativa é a etapa inicial e limitante da reação, envolvendo a quebra da ligação C-H e a ativação da molécula reagente (16). Essa etapa depende fortemente das características da superfície do catalisador. Durante o processo, espécies CH_x parcialmente dissociadas se ligam a sítios metálicos de acordo com sua valência: A espécie $\cdot\text{CH}_3$ adsorve em um único sítio, enquanto $\cdot\text{CH}_2\cdot$ se liga em ponte entre dois sítios metálicos (17).

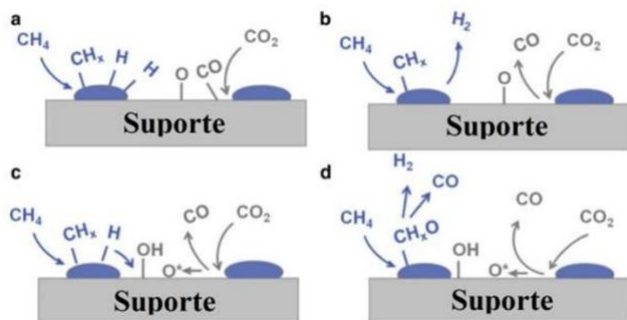


Figura 1. Mecanismo de reação da reforma com CO₂ do metano

- Adsorção dissociativa de CO₂ no suporte.
- Dessorção rápida de CO e H₂.
- Formação de grupos hidroxila superficiais e *spillover* de oxigênio.
- Hidroxilas e oxigênios oxidam espécies CH_x adsorvidas, formando CO e H₂.

Fonte: Costa (17).

A adsorção dissociativa do CO₂ pode ocorrer de três formas: adsorção apenas do carbono, adsorção do carbono com um oxigênio (deixando o outro exposto) ou adsorção apenas dos oxigênios. As duas últimas são mais favoráveis à reforma seca. Essa etapa, considerada rápida, depende fortemente da superfície e dos defeitos do catalisador (17).

Este processo é essencial para compreender a dinâmica reacional e prever os comportamentos sob diferentes condições operacionais (17).

A Tabela 1 representa os dados utilizados no processo de simulação.

Tabela 1. Parâmetros do modelo cinético da reforma a seco do metano. Temperatura de 1023,15 K e pressão de 1 bar.

Parâmetros para T = 1023,15 K	
$k_1 \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right)$	$6,79 \times 10^{-4}$
$k_2 \left(\frac{\text{m}^6}{\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right)$	$9,89 \times 10^{-6}$
$k_{\text{CH}_4} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)$	$6,47 \times 10^{-3}$
k_{eq}	0,75

Fonte: Cabral (8).

Para a simulação do processo da reforma do metano com dióxido de carbono foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 2, adaptados de Machado (7). A

partir de tais dados foram feitos os estudos paramétricos apresentados no presente trabalho.

Tabela 2. Parâmetros utilizados na simulação da reforma do metano com CO₂ sobre o catalisador do PBR.

Parâmetros	Valores
Comprimento do leito (m)	0,3
Diâmetro do leito (m)	0,22
Diâmetro da partícula (m)	0,002
Porosidade do leito	0,67
Massa específica do catalisador (kg/m ³)	2440

Fonte: Cabral (8).

A seguir serão apresentados os resultados da reação de reforma a seco do metano, com CH₄ e CO₂ com proporção molar de 1:1. Os dados são representados em termos de fração molar e fração mássica (parâmetros avaliados devido a utilização de pressão parcial nas equações de cinética da reação) em função da temperatura. Os resultados abaixo são considerados até atingir o estado estacionário (18).

Nakajima (19) observou que a temperatura influencia na formação de produtos pois em baixas temperaturas é favorecida a formação do coque, mas na reação de reforma a seco do metano baixas temperaturas podem não ser muito eficazes para a formação do gás de síntese, como mostrado nas Figuras 2 e 3.

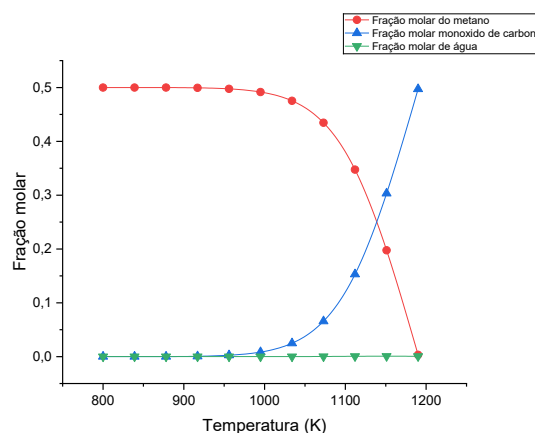


Figura 2. Formação de produtos pela reação da decomposição do metano nos termos da fração molar em função da temperatura (K) até atingir o estado de equilíbrio, Fonte: Autor (2025).

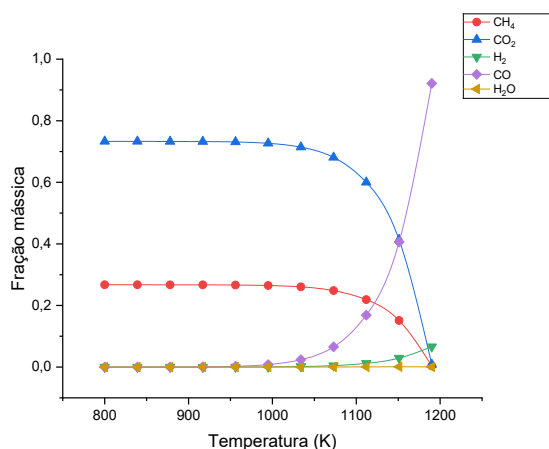


Figura 3. Formação de produtos pela reação da decomposição do metano nos termos da fração mássica em função da temperatura (K) até atingir o estado de equilíbrio, Fonte: Autor (2025).

Pôde-se notar que a ocorrência da reação RWGS foi mínima e que os dados obtidos nas Tabelas 1 e 2 evidenciam a complexidade dos parâmetros envolvidos na reforma a seco do metano. A Figura 2 mostrou que as frações mássicas dos componentes CH₄, CO₂, H₂ e CO na saída do reator variaram significativamente com a temperatura, diferentemente da água. A formação de água pela reação RWGS é uma variável crucial neste processo, refletindo diretamente nas eficácias térmica e química do reator. Oliveira (20) demonstrou que a reação da formação do gás de síntese acelerou na faixa de temperatura entre 823,15 e 1273,15 K. Essas análises permitiram traçar correlações entre as condições operacionais e a eficiência do processo, fornecendo um cenário claro para ajustes e otimizações futuras. Depois foi mantida a temperatura de 1023,15 K, variando somente o tamanho do leito do PBR. No trabalho de Nakajima (19), foi relatado que um leito com altura elevada pode influenciar reações paralelas e a perda de pressão. No entanto, observou-se na Figura 4 que um pequeno aumento do leito catalítico não influencia significativamente a formação dos produtos e deposição do carbono no catalisador.

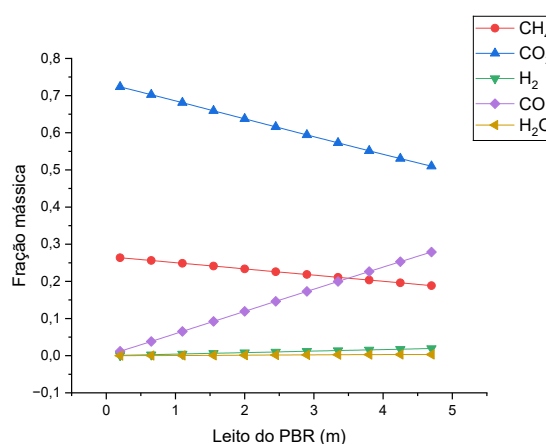


Figura 4. Estudo da reação (RWGS), nos termos da fração mássica em função da altura do leito no PBR a T= 1023,15 K até atingir o equilíbrio, Fonte: Autor (2025).

Os valores numéricos representados nas figuras fornecem uma base quantitativa robusta para as simulações realizadas, permitindo a análise precisa das reações químicas envolvidas. A Figura 4 ilustra o comportamento dos componentes CH₄, CO₂, H₂ e CO na saída do reator, bem como a formação de água através da reação RWGS. A visualização gráfica é crucial para observar as tendências e as variações das frações mássicas em função do tamanho do leito do reator de leito pistonado (PBR), observando a característica e a eficiência do catalisador durante o processo à temperatura de 1023,15 K. também foi investigada na simulação a quantidade a ser usada de massa de catalisador, cuja variação foi avaliada a temperatura de 1123,15 K (Figura 5), visando a economia na busca por catalisadores que tenham características de resistência na formação de coque elevada como é tratado no trabalho de Araújo (21).

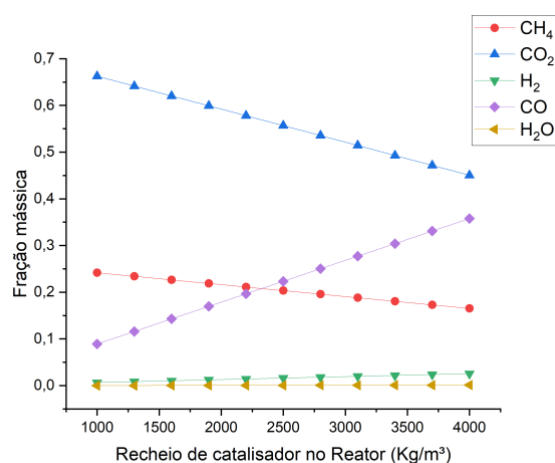


Figura 5. Estudo da reação (RWGS), nós termos da fração mássica em função da quantidade de massa do catalisador no PBR a T= 1123,15 K até atingir o equilíbrio, Fonte: Autor (2025).

Pode-se destacar a influência que a massa do catalisador exerce na formação de produtos durante a reação. O trabalho de Steffens (22) demonstrou que, a partir da energia livre de Gibbs, existe uma temperatura ideal para cada tipo de reação. Esta análise justifica a produção praticamente insignificante de água pela reação RWGS. Conforme mostrado nas Figuras 3 e 4, a decomposição do metano na superfície do catalisador ocorre em temperaturas superiores a 823,15 K, comprovando que a reação necessita de temperaturas elevadas, ou seja, o processo reacional necessita de muito calor (23).

Conclusões

A análise detalhada dos estudos paramétricos, considerando as concentrações de CH₄, CO₂, H₂ e CO, revelou que a formação de água, decorrente da reação reversa de *water-gas-shift* é significativamente influenciada pela massa do catalisador no reator de leito empacotado (PBR) a temperaturas de 1023,15 K e 1123,15 K. A variação da temperatura e das características do leito mostrou-se crucial para a otimização das condições reacionais e para a maximização da eficiência na produção de gás de síntese.

Compreendendo os fatores intrínsecos relacionados à quantidade de reagentes adsorvidos, observou-se que o simples aumento da massa do catalisador não gera um incremento proporcional na formação de produtos desejados, evidenciando a necessidade de uma abordagem equilibrada na formulação e aplicação de catalisadores.

Este estudo estabeleceu uma base sólida para futuras otimizações tecnológicas no processo de reforma a seco do metano, ressaltando a importância do controle rigoroso da eficiência catalítica e da proporção adequada de catalisador. Os resultados obtidos representam uma análise da mitigação

de emissões de CO₂ para a produção eficiente de gás de síntese, contribuindo diretamente para trabalhos futuros e ensaios experimentais para a promoção da sustentabilidade e inovação na área de engenharia química.

Agradecimentos

A Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Referências

1. M. W. Jones *et al.*, Sci. Data 2023, 10, 155.
2. A. T. S. Ribeiro, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2023.
3. A. O. Oni; et al., *Energy Convers. Manag.* 2022, 254, 115245.
4. M. Katebah; M. Al-Rawashdeh; P. Linke, *Cleaner Eng. Technol.* 2022, 10, 100522.
5. A. A. D. Zare; M. Yari; H. Nami; F. Mohammadkhani, *Energy Convers. Manag.* 2023, 279, 116752.
6. C. G. Tchinevski, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.
7. T. E. Machado, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
8. E. T. Cabral, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
9. B. Varandas; M. Oliveira; A. Borges, *Reactions* 2024, 5, 246-259.
10. J. A. P. dos Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2004.
11. K. J. Laidles; J. H. Meiser; J. C. Sanctuary in *Physical Chemistry*, 4th ed.; Houghton Mifflin Company, Boston, 2003; Ch.7.
12. H. S. Fogler in *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 4^o ed.; LTC, Rio de Janeiro, 2009.
13. X. Kong; H. Fan; D. Xiao; P. Mu; S. Lu; S. Jiang; G. Chen, *Energy Fuels* 2021, 35, 2064-2074.
14. G. F. Froment; K. B. Bischoff; J. De Wilde in *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd ed.; Jonh Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2011; Ch. 1-2.
15. K. Hu *et al.*, *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2023, 10, 59.
16. M. Schmal in *Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química*, 1st ed.; Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2009; Cap. 4.
17. G. P. da Costa, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2021.
18. M. C. G. Antônio, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2024.
19. E. A. Nakajima, Teses de Doutorado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2023.
20. R. P. P. de Oliveira, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.



21. Í. R. S de Araújo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2022.
22. C. M. Steffens, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2024.
23. C. Guerra et al., J. Power Sources 2014, 245, 154-163.