

Análise Cinética da Reforma a Vapor do Biogás Visando a Produção de Hidrogênio

Erick Alessandro Barbosa Vieira^{1*}, Ana Caroline Raimundini Aranha^{1*}, Rafael Belo Duarte¹, Regina Maria Matos Jorge², Luiz Mario de Matos Jorge^{1*}

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, CEP: 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

² Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Centro Politécnico Jardim das Américas, CEP: 8153-990, Curitiba, Paraná, Brasil.

Email autores correspondentes: pg405825@uem.br, acraaranha@uem.br, lmmjorge@uem.br

Resumo/Abstract

RESUMO – O hidrogênio vem se consolidando como um vetor energético estratégico na transição para uma matriz sustentável, sendo a reforma a vapor do metano (Steam Methane Reforming – SMR) uma das principais rotas tecnológicas de sua obtenção. Este trabalho propõe um modelo cinético em regime permanente para a reforma a vapor de biogás, utilizando catalisador bimetálico NiMo₂C suportado em Al₂O₃, desenvolvido via método sol-gel. As velocidades das reações principais (SMR e reação deslocamento gás-água – WGS) foram descritas por leis de potência com parâmetros obtidos experimentalmente. As simulações foram conduzidas no MATLAB considerando variações de temperatura, razão H₂O/CH₄ e tempo espacial, com o reator modelado como leito fixo isotérmico e isobárico. Os resultados demonstraram que a conversão de CH₄ e a razão H₂/CO são fortemente influenciadas pelas variáveis operacionais, sendo que a razão molar H₂O/CH₄ = 3 apresentou melhor desempenho em termos de seletividade para hidrogênio. A modelagem visa subsidiar o desenvolvimento futuro de sistemas de operação periódica, com foco na otimização da produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis.

Palavras-chave: Hidrogênio renovável, Reforma a vapor do biogás, Modelagem cinética, Catalisadores.

ABSTRACT - Hydrogen has been increasingly established as a strategic energy vector in the transition to a sustainable energy matrix. Steam Methane Reforming (SMR) is one of the main technological routes for its production. This work proposes a steady-state kinetic model for the steam reforming of biomethane using a bimetallic NiMo₂C catalyst supported on Al₂O₃, developed via the sol-gel method. The rates of the main reactions (SMR and Water-Gas Shift – WGS) were described by power-law expressions with experimentally obtained parameters. Simulations were performed in MATLAB considering variations in temperature, H₂O/CH₄ ratio, and space time, with the reactor modeled as an isothermal and isobaric fixed bed. The results showed that CH₄ conversion and the H₂/CO ratio are strongly influenced by operational variables, with the H₂O/CH₄ molar ratio of 3 exhibiting the best performance in terms of hydrogen selectivity. The modeling aims to support the future development of periodic operation systems, focusing on the optimization of hydrogen production from renewable sources.

Keywords: Renewable hydrogen, Steam reforming of biogas, Kinetic modeling, Catalysts.

Introdução

Nas últimas décadas, o aumento expressivo da demanda energética aliado à crescente preocupação com os impactos ambientais, especialmente as emissões de gases de efeito estufa, tem impulsionado o desenvolvimento de pesquisas voltadas a fontes alternativas de energia em substituição aos combustíveis fósseis. Com o objetivo de promover uma transição na matriz energética global, diversos acordos internacionais foram firmados, a exemplo do Protocolo de Kyoto, do Acordo de Paris e do programa Horizonte Europa, os quais visam fomentar tecnologias sustentáveis, economicamente viáveis e com baixa emissão de carbono (1).

Neste contexto, o hidrogênio tem se destacado como uma das alternativas mais promissoras. O hidrogênio apresenta elevada densidade energética gravimétrica (142 MJ kg⁻¹), superando a de diversos combustíveis convencionais, como madeira (22 MJ kg⁻¹), carvão (33 MJ kg⁻¹), gasolina (47 MJ kg⁻¹), diesel (49 MJ kg⁻¹) e gás natural (54 MJ kg⁻¹) (2). Ademais, sua combustão não gera emissões de carbono, configurando-se como uma alternativa ambientalmente mais limpa (3).

O hidrogênio possui ampla aplicabilidade em diversos setores, com destaque para o setor industrial, onde é utilizado como matéria-prima na produção de amônia e

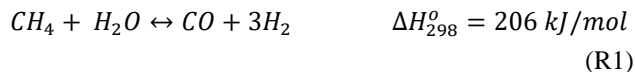
metanol, além de desempenhar papel essencial em processos de refino de petróleo. Além disso, seu uso como vetor energético em células a combustível vem sendo amplamente estudado, com projeções indicando que até 2040, cerca de 35% da frota veicular da Europa poderá ser abastecida com hidrogênio (4).

Entretanto, a consolidação do H_2 como principal vetor energético enfrenta desafios técnicos relevantes, especialmente relacionados ao seu armazenamento e à dificuldade de obtenção em estado elementar. Devido à sua baixa densidade volumétrica e ao fato de ser o gás mais leve da tabela periódica, o armazenamento requer altas pressões (350 a 700 bar) ou técnicas alternativas, como a adsorção em materiais sólidos, a exemplo de hidretos metálicos (5). Diferentemente de combustíveis fósseis, o hidrogênio não é encontrado diretamente na natureza, sendo necessário produzi-lo a partir de outras fontes, como energia nuclear ou fontes renováveis, destacando-se a eletrólise da água e a reforma a vapor do metano como as rotas mais empregadas (4).

A eletrólise da água consiste na aplicação de corrente elétrica à molécula de H_2O , promovendo sua dissociação em H_2 (cátodo) e O_2 (ânodo). Este processo é endotérmico, requerendo aporte externo de energia elétrica (6). No entanto, atualmente representa apenas cerca de 4% da produção mundial de hidrogênio, em virtude dos elevados custos associados à eletricidade e à baixa eficiência de conversão (7).

Como alternativa mais consolidada, destaca-se a reforma a vapor do metano (SMR – *Steam Methane Reforming*), responsável por aproximadamente 95% da produção de hidrogênio nos Estados Unidos (8). Essa reação endotérmica ocorre pela interação de CH_4 com vapor d'água, sendo conduzida a temperaturas elevadas (650–1000°C) e pressões que podem alcançar até 40 bar (9). A razão molar vapor/metano e as condições operacionais são ajustadas de acordo com o catalisador utilizado e a composição desejada do gás de síntese (mistura de H_2 e CO) (10). Em aplicações como células a combustível do tipo membrana eletrolítica polimérica (PEM), busca-se minimizar a relação H_2/CO na corrente de saída, uma vez que o monóxido de carbono pode causar envenenamento dos catalisadores de platina empregados (11).

Associada à SMR, a reação de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift Reaction* – R2) é frequentemente empregada com o objetivo de reduzir o teor de CO , favorecendo a conversão deste em CO_2 e H_2 . Esta reação é exotérmica e ocorre comumente na faixa de 250–450°C (11).



Como estratégia para mitigar as emissões de carbono associadas ao uso de metano fóssil, tem-se investigado o uso de biometano proveniente do biogás como matéria-prima para a reforma a vapor. O biogás é gerado a partir da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos e é composto majoritariamente por CH_4 (55–70%) e CO_2 (30–45%), além de pequenas quantidades de impurezas como NH_3 e H_2S (9,12). A composição final do biogás depende da natureza da biomassa, das características do biodigestor e das condições operacionais.

Para viabilizar o uso do biogás, torna-se necessário o seu pré-tratamento e purificação. Métodos como lavagem com água (para absorção de CO_2) e adsorção por oscilação de pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*) são comumente empregados para remoção dos contaminantes (1,13).

Diversos modelos têm sido propostos para estudar a reforma do metano, considerando tanto os aspectos termodinâmicos quanto cinéticos da reação (14–18). Estes modelos buscam otimizar variáveis operacionais como temperatura, pressão, razão vapor/metano e tipo de catalisador, com o objetivo de maximizar a conversão de CH_4 e o rendimento em H_2 , além de minimizar a formação de subprodutos indesejáveis como o coque (carbono sólido). A formação de coque é um desafio recorrente, uma vez que compromete a vida útil dos catalisadores e a eficiência do processo. Para mitigar esse problema, estratégias têm sido adotadas, como o uso de catalisadores à base de níquel suportados em óxidos metálicos estáveis (como Al_2O_3 , MgO e CeO_2), adição de promotores como Mg e La , bem como a operação sob atmosferas mais oxidantes (2).

Além disso, o uso de biomassa residual como fonte para geração de biogás, e subsequente produção de bio-hidrogênio, tem sido intensamente estudado como estratégia para promover uma economia circular e reduzir as emissões líquidas de gases de efeito estufa. Neste contexto, a integração entre processos de digestão anaeróbia e reforma a vapor do biogás pode viabilizar uma rota de produção de hidrogênio renovável com menor pegada de carbono. A viabilidade técnica e econômica dessa abordagem depende, entretanto, de uma série de fatores, incluindo a disponibilidade regional de resíduos orgânicos, a eficiência do sistema de purificação do biogás e a durabilidade dos catalisadores empregados na reforma (12).

De forma geral, a transição para uma economia baseada em hidrogênio requer não apenas o aprimoramento dos

processos de produção, como a reforma a vapor e a eletrólise, mas também o desenvolvimento de tecnologias complementares de armazenamento, distribuição e utilização eficientes. O avanço das tecnologias de hidrogênio é, portanto, multidisciplinar, envolvendo áreas como engenharia química, ciência dos materiais, eletroquímica, modelagem computacional e políticas públicas, sendo essencial para viabilizar uma matriz energética mais sustentável, resiliente e descentralizada.

Modelagem Matemática e Solução Numérica

Um modelo matemático foi desenvolvido utilizando o software MATLAB, com base nas equações de velocidade das reações de reforma a vapor do metano (SRM) e reação reversa de deslocamento do gás-água (rWGS), visando a simulação do comportamento do processo em regime permanente. Para tal, considerou-se um sistema catalítico composto por níquel e molibdênio suportados em alumina preparada via método sol-gel ($\text{NiMo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$), conforme abordagem similar à descrita por Pimenta et al. (19).

Cada um dos compostos presentes (CH_4 , CO_2 , H_2O , CO , H_2) detém um comportamento singular no conjunto de reações, pelo qual a geração ou consumo dos mesmos são definidos. Esta representação é descrita por equações diferenciais, obtidas a partir dos cálculos do balanço de massa e das reações R_1 e R_2 , representadas pela velocidade de reação de cada um dos compostos no instante de análise. Para realizar o cálculo, no MATLAB utiliza-se a função *ode23s*, a qual opera através do método modificado de Rosenbrock de segunda ordem, sendo ideal para solucionar equações diferenciais *stiff*, isto é, equações diferenciais que precisam de passos muito pequenos para sua resolução, os quais se não respeitados fornecem gráficos com um comportamento impreciso (19,20).

$$\frac{dF_{\text{CH}_4}}{dw} = -r_{\text{SRM}} \quad (1)$$

$$\frac{dF_{\text{CO}_2}}{dw} = r_{\text{WGS}} \quad (2)$$

$$\frac{dF_{\text{H}_2\text{O}}}{dw} = -r_{\text{SRM}} - r_{\text{WGS}} \quad (3)$$

$$\frac{dF_{\text{CO}}}{dw} = r_{\text{SRM}} - r_{\text{WGS}} \quad (4)$$

$$\frac{dF_{\text{H}_2}}{dw} = 3r_{\text{SRM}} + r_{\text{WGS}} \quad (5)$$

Em que F_i é a vazão molar do componente i (mols/s), w é a massa de catalisador (kg) e r_{SRM} e r_{WGS} as velocidades de reação da reforma a vapor e deslocamento água-gás, respectivamente. (mols/kg.s).

As equações de velocidade foram formuladas de acordo com a lei de potência, com os termos das constantes de velocidade representados em forma da equação de Arrhenius, fundamentando-se nos estudos prévios sobre catalisadores à base de níquel (20). Os parâmetros cinéticos (Tabela 1) foram determinados empiricamente. As expressões das taxas de reação são apresentadas a seguir:

$$r_{\text{SRM}} = \left(A_{\text{SRM}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{SRM}}}{R \cdot T}} \right) \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \left(A_{\text{SRM}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{SRM}}}{R \cdot T}} \right) \cdot \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{k_{\text{SRM}}}$$

$$r_{\text{WGS}} = \left(A_{\text{WGS}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{WGS}}}{R \cdot T}} \right) \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \left(A_{\text{WGS}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{WGS}}}{R \cdot T}} \right) \cdot \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{k_{\text{WGS}}}$$

$$K_{\text{SRM}} = 5,3 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{2,61 \cdot 10^4}{T}} \cdot P^2$$

$$K_{\text{WGS}} = 1,45 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{4,62 \cdot 10^3}{T}}$$

Os parâmetros utilizados nas equações cinéticas encontram-se discriminados na Tabela 1, enquanto as equações das constantes de equilíbrios foram definidas a partir da literatura (21).

Tabela 1. Parâmetros cinéticos e termoquímicos utilizados nas simulações.

Reação	$E_{\text{Ativação}} (\text{J/mol})$	$A (\mu\text{mol}/(\text{g.s.Pa}^2))$
SRM	$2,06 \cdot 10^5$	$2,846 \cdot 10^2$
WGS	$4,10 \cdot 10^4$	$4,239 \cdot 10^{-5}$

A modelagem foi conduzida considerando as variações de três parâmetros operacionais principais: temperatura (T , em K), razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ e tempo espacial (τ , em kg.s/kmol). A simulação foi implementada para um reator de leito fixo (PBR) operando em regime isobárico a 1 bar e temperatura uniforme ao longo do leito catalítico. A razão

molar CH_4/CO_2 foi fixada em 1,5 em todas as simulações, a fim de representar as proporções típicas do biogás real.

O intervalo de variação da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ foi de 1,11 a 4,0, e o da temperatura de 700°C a 800°C (973 a 1073 K), faixas representativas das condições operacionais usuais para a reforma a vapor. A massa de catalisador utilizada nas simulações foi fixada em $w = 0,002 \text{ kg}$ sendo necessário fazer alterações na vazão molar de entrada (F_0) para tender o tempo de residência ao infinito e avaliar o comportamento da reação nessas condições. WHSV (h^{-1}) é definido pela vazão mássica dividido pela massa de catalisador. As condições operacionais de simulação são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais utilizadas nas simulações.

WHSV (h^{-1})	$\frac{w}{F_0}$ (kg.s/kmol)	T(K)	$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$
$4,36 \cdot 10^{-2}$	$1,94 \cdot 10^6$	973,15	1,11
$5,43 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^6$	973,15	2,0
$4,42 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^6$	973,15	3,0
$3,92 \cdot 10^{-2}$	$1,90 \cdot 10^6$	973,15	4,0
$2,91 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^6$	998,15	1,11
$2,91 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^6$	1023,15	1,11
$2,91 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^6$	1048,15	1,11
$2,91 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^6$	1073,15	1,11

O software DWSIM foi utilizado para realizar uma análise das condições escolhidas com o intuito de averiguar o comportamento das simulações é condizente com a realidade. Cabe destacar que algumas das condições operacionais foram propositalmente escolhidas para promover tempos de residência com conversões moderadas. Essa escolha visa a integração futura do modelo a um sistema operando em regime diferencial, permitindo a análise de comportamento transiente sob operação periódica. Tal abordagem exige atenção especial na interpretação dos dados de saída, devido às limitações impostas pelo regime de conversão parcial.

Resultados e Discussão

Com base nas condições operacionais descritas na Tabela 2, foram realizadas simulações do modelo cinético

desenvolvido, possibilitando a construção das Figuras 1, 2, 3, 4 e 5.

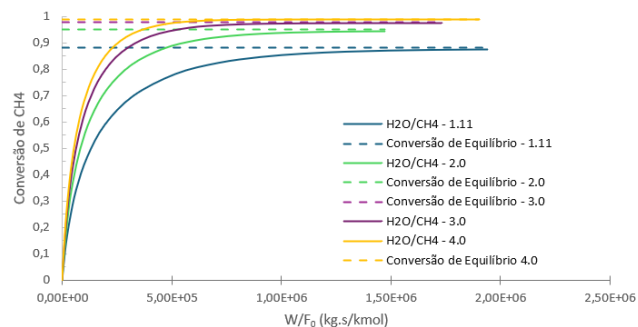


Figura 1. Conversão de CH_4 em função de τ para diferentes razões de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (973,15 K).

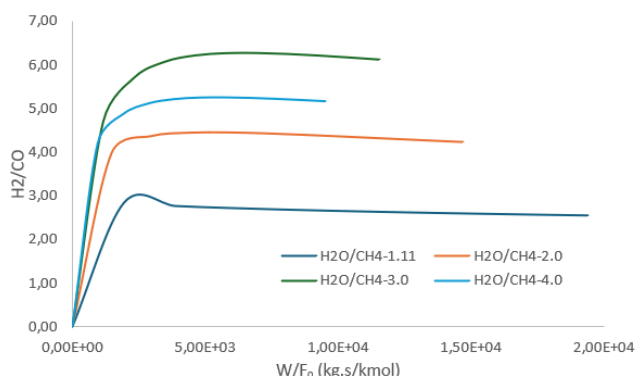


Figura 2. Razão H_2/CO em função de τ para diferentes razões de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (973,15 K).

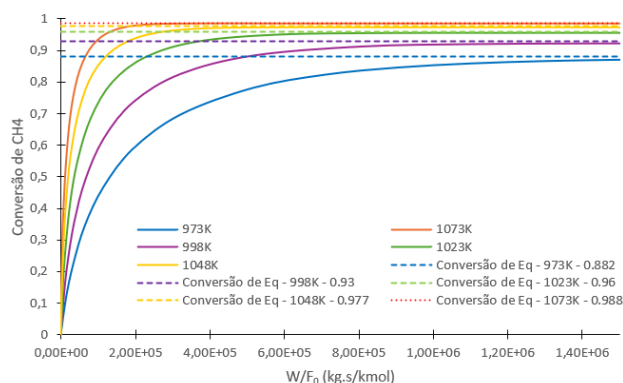


Figura 3. Conversão de CH_4 em função de τ para diferentes temperaturas ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1,11$).

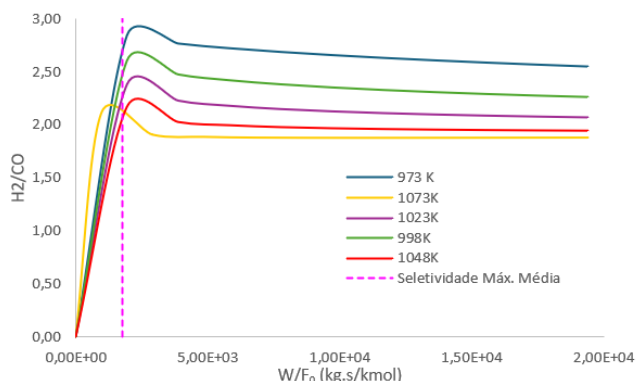


Figura 4. Razão H_2/CO em função de τ para diferentes Temperaturas ($H_2O/CH_4 = 1,11$).

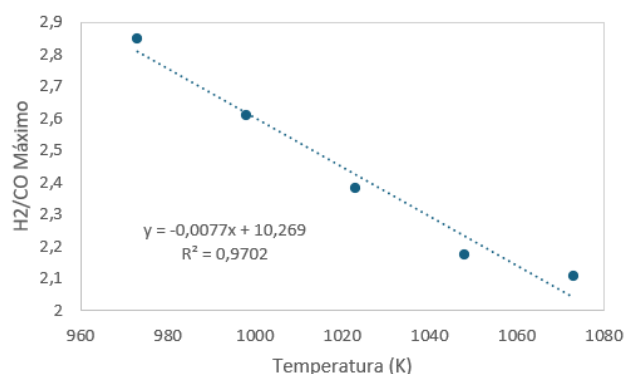


Figura 5. Razão H_2/CO Máxima em função da Temperatura.

A análise da Figura 1 revela um aumento da conversão de metano com o incremento da razão H_2O/CH_4 . Este comportamento é coerente com o excesso de vapor d'água promovendo a reação de reforma a vapor, uma vez que a velocidade da reação é proporcional às pressões parciais dos reagentes. A figura ainda sugere que o aumento do tempo de residência incrementa a conversão de metano, de modo que haja uma tendência a conversão de equilíbrio ao se alcançar tempos de residência infinitos. Destaca-se também, que aproximadamente perto de $W/F = 2.10^5$ kg.s/kmol a conversão em todas as temperaturas é inferior a 25%, sendo esse um limite importante visto que mantém o regime de operação compatível com o conceito de reator diferencial, o qual se beneficiará futuramente de um módulo operando sob condições oscilatórias periódicas.

A conversão de equilíbrio foi estudada através do software DWSIM utilizando um reator de Gibbs. O intuito do uso é prever o comportamento das reações químicas verificando a consistência termodinâmica dos dados simulados, assim, é possível através da Energia de Gibbs prever qual direção a reação toma dentro de uma faixa de

temperatura além das composições de saída esperadas do meio reacional.

Na Figura 2, observa-se um aumento na razão H_2/CO com o incremento da razão H_2O/CH_4 , sendo o valor máximo alcançado para $H_2O/CH_4 = 3$. A partir da reação principal (R1), seria esperado um valor estequiométrico de 3 para H_2/CO ; entretanto, a reação secundária (R2), ou reação reversa de deslocamento gás-água (WGS), impacta esse resultado. Em condições com excesso de vapor, parte significativa do CO gerado é consumida para a formação adicional de H_2 e CO_2 , via R2, ou seja, há um ponto em que o excesso de CO_2 gerado do deslocamento do $CO + H_2O$ a $CO_2 + H_2$ começa a inibir a formação de H_2 pela reação de WGS direta, devido à reação reversa ($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$). O fato de a razão 3,0 apresentar valor mais alto que a de 4,0 pode ser explicado por uma intensificação da reação reversa de WGS na razão 4,0, provocando uma diminuição do CO disponível na saída. Esse comportamento é coerente com dados encontrados na literatura para catalisadores à base de níquel (17,22).

A Figura 3 evidencia a influência da temperatura na conversão de metano. Como esperado para reações endotérmicas, observa-se que o aumento da temperatura favorece significativamente o consumo de CH_4 , comprovado também pelas respectivas conversões de equilíbrio, visto que para os maiores T a conversão esperada é maior. Ademais, assim como o comportamento da Figura 1, o aumento infinito do tempo de residência indicaria uma tendência da curva de conversão simulada alcançar a de equilíbrio.

A Figura 4 por outro lado, mostra que a elevação da temperatura provoca uma diminuição na razão H_2/CO o que pode ser associado ao caráter exotérmico da reação WGS direta em altas temperaturas. Dessa forma, temperaturas mais baixas são mais vantajosas para obtenção de misturas ricas em hidrogênio, desde que se mantenha acima do limite de 700 °C para evitar a formação de coque no leito catalítico. Destaca-se que na imagem são considerados tempos espaciais até 20000 kg.s/kmol, por serem, como comprovado pela Figura 1, o limite de operação para o regime oscilatório em reator diferencial.

Tanto para as quatro razões de H_2O/CH_4 quanto para as cinco temperaturas analisadas, a seletividade de Hidrogênio com relação ao monóxido demonstra ter uma alta na faixa de 970-2000 kg.s/kmol com uma tendência a diminuir gradualmente até alcançar a estabilidade. A Figura 4 rechaça que o tempo de residência médio no qual se encontrou a seletividade máxima é em 1747 kg.s/kmol, sendo esta obtida por uma média simples. A figura 5 explicita o comportamento inversamente proporcional entre a razão H_2/CO e a Temperatura, sendo representados por uma

regressão linear com $R^2=0,97$ na faixa de 973,15 K à 1073,15 K. Nele estão contidos os pontos máximos das curvas da Figura 4, definidos todos entre 970 e 2000 kg.s/kmol. Isto sugere que em altas vazões é possível obter uma maior concentração de H_2 na saída. Contudo, neste tempo de residência, os modelos sugerem uma conversão que vai de aproximadamente 2 a 11% a depender da temperatura de análise, uma conversão não tão alta mas que pode ser contornada industrialmente com o auxílio de um sistema de reciclo a fim de elevar este dado. Além do mais, essa faixa respeita os limites impostos pelo reator diferencial, facilitando o uso destas condições no modelo em regime oscilatório.

Conclusões

Os resultados obtidos a partir da modelagem cinética e simulações computacionais demonstram a viabilidade técnico-científica da reforma a vapor do biogás como rota alternativa e sustentável para a produção de hidrogênio. O catalisador bimetálico $NiMo_2C/Al_2O_3$ mostrou-se promissor no contexto de operação em regime permanente, apresentando conversões significativas mesmo sob condições moderadas de τ . Observou-se como o aumento da razão H_2O/CH_4 favorece a conversão do metano e a seletividade para H_2 , sendo a razão de 3,0 a mais adequada dentro da faixa de 700°C a 800°C. A elevação da temperatura promove maiores conversões de CH_4 , embora reduza a razão H_2/CO , o que reforça a necessidade de balanceamento entre produtividade e seletividade. Além disso, foi possível determinar que em τ de 970 kg.s/kmol a 2000 kg.s/kmol ocorre o pico de seletividade de H_2 por CO , sendo possível contornar as baixas conversões através da montagem de um sistema contendo reciclo dos compostos de saída. Os dados obtidos servem como base para estudos posteriores em regimes transitórios e oscilatórios, especialmente no desenvolvimento de reatores diferenciais voltados à operação cíclica. Este trabalho contribui para o avanço do conhecimento na área de produção de hidrogênio renovável, fornecendo subsídios técnicos e teóricos para o projeto de reatores eficientes e ambientalmente sustentáveis.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Referências

1. A.A. Abd; M.R. Othman; H.S. Majdi; Z. Helwani, *Renew. Energy*. **2023**, 210, 64-78.
2. M.K. Singla; P. Nijhawan; A.S. Oberoi. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, 28, 15607-15626.
3. C.B. Robledo; V. Oldenbroek; F. Abbruzzese; A.J.M. van Wijk. *Appl. Energy*. **2018**, 215, 615-629.
4. C. Tarhan; M.A. Cil. *J. Energy Storage*. **2021**, 40, 102676.
5. D. Guilbert; G. Vitale. *Clean Technol.* **2021**, 3, 881-909.
6. P. Nikolaidis; A. Poullikkas. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 67, 597-611.
7. G. Cheng; Y. Yang; T. Xiu; B. Chen; T. Zhao; X. Wang; C. Dong; Y. Zhao. *Energy Fuels*. **2023**, 37, 9220-9232.
8. V. Madadi Avargani; S. Zendejboudi; N.M. Cata Saady; M.B. Dusseault. *Energy Convers. Manag.* **2022**, 269, 115927.
9. H.J. Alves; C. Bley Junior; R.R. Niklevicz; E.P. Frigo; M.S. Frigo; C.H. Coimbra-Araújo. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2013**, 38, 5215-5225.
10. M.A. El-Bousiffi; D.J. Gunn. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2013**, 50, 723-733.
11. W.J. Sheu; C.Y. Chang; Y.C. Chen. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2022**, 47, 4357-4374.
12. R. Kumar; A. Kumar; A. Pal. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2022**, 47, 34831-34855.
13. W.M. Budzianowski; C.E. Wylock; P.A. Marciniak. *Energy Convers. Manag.* **2017**, 141, 2-19.
14. L. Lao; A. Aguirre; A. Tran; Z. Wu; H. Durand; P.D. Christofides. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, 148, 78-92.
15. J.G.F. Madeira; E.M. Oliveira; M.V. Springer; H.L. Cabral; D.F.C. Barbeito; A.P.G. Souza; D.A.S. Moura; A.R.S. Delgado. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2021**, 46, 8961-8971.
16. D. Pashchenko; I. Makarov. *Energy*. **2021**, 222, 119993.
17. A. Vita; C. Italiano; M.A. Ashraf; L. Pino; S. Specchia. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2018**, 43, 11731-11744.
18. S. Souentie; M. Athanasiou; D.K. Niakolas; A. Katsaounis; S.G. Neophytides; C.G. Vayenas. *J. Catal.* **2013**, 306, 116-128.
19. J.L.C.W. Pimenta; R.D.T. Barreto; O.A.A. Santos; L.M.M. Jorge. *Environ. Prog. Sustain.* **2020**, 39, e13450.
20. L. Turchetti; M.A. Murmura; G. Monteleone; A. Giaconia; A.A. Lemonidou; S.D. Angeli; V. Palma; C. Ruocco; M.C. Annesini. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2016**, 41, 16865-16877.
21. SMITH, J.M; NESS, H.C.V; ABBOTT, M. M. Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC Editora, 2007. 626 p. ISBN 0-07-310445-0.
22. C. Italiano; R. Balzarotti; A. Vita; S. Latorrata; C. Fabiano; L. Pino; C. Cristiani. *Catal. Today*. **2016**, 273, 3-11.