

TeS

Thermodynamic Equilibrium Simulation

Julles Mitoura dos Santos Junior
Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Doutorando

Antônio Carlos Daltro de Freitas
Universidade Federal do Maranhão
Departamento de Engenharia Química
Professor

Adriano Pinto Mariano
Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Professor

São Paulo, Campinas
2023

Apresentação

Este documento versa sobre o simulador de equilíbrio termodinâmico de sistemas reacionais TeS (*Thermodynamic Equilibrium Simulation*). O TeS é uma ferramenta de acesso livre desenvolvida por pesquisadores da Faculdade de Engenharia Química - Unicamp e da Universidade Federal do Maranhão para auxiliar profissionais na etapa de estudos termodinâmicos de sistema reacionais. Trata-se de uma aplicação desenvolvida em Python que executa uma rotina de otimização que busca a condição de mínima energia de Gibbs global dos sistemas estudados.

O usuário terá acesso a uma pasta que contém um executável (.exe) juntamente de documentos necessários para a execução do arquivo .exe.

O usuário terá acesso também a códigos simplificados (.py) juntamente de documentos necessários para a compilação do código. Esta versão é destinada a professores (prof-code) que pretendem utilizar os códigos para lecionar disciplinas na área de termodinâmica, métodos numéricos, engenharia das reações químicas ou qualquer disciplina dentro do seguimento de engenharia de processos.

Para qualquer questionamento ou sugestão, por favor, entre em contato.

Julles Mitoura
Mitoura96@outlook.com

1. Introdução

A análise termodinâmica de processos é como o coração pulsante da inovação e eficiência em diversas indústrias e campos da ciência. Como uma ferramenta de simulação, o TeS (Thermodynamic Equilibrium Simulation) facilita a análise de equilíbrios termodinâmicos, utilizando o método da minimização da energia de Gibbs para calcular as composições de equilíbrio de sistemas relacionais. O software tem a capacidade distintiva de considerar as fases de vapor e sólidos, proporcionando uma representação mais completa e precisa dos sistemas analisados.

Uma das maiores vantagens do TeS é sua acessibilidade. Como uma ferramenta gratuita, o TeS democratiza o acesso a recursos de simulação termodinâmica de alta qualidade, permitindo que uma gama mais ampla de indivíduos e organizações possam beneficiar-se de suas funcionalidades avançadas. Este compromisso com a acessibilidade é uma prova do desejo de fomentar a educação, a pesquisa e a inovação em um espectro mais amplo, garantindo que as barreiras financeiras não impeçam o progresso e a descoberta.

Em resumo, o TeS é uma contribuição significativa para o campo da análise termodinâmica, promovendo precisão, acessibilidade e clareza, e servindo como um recurso valioso para a análise termodinâmica de processos relacionais.

2. Metodologia

2.1. Abordagem termodinâmica para análise de processos químicos

Sabe-se que uma condição necessária e suficiente para garantia do equilíbrio termodinâmico é dada pela energia de Gibbs, essa energia deve assumir o mínimo valor em relação a todas as modificações do sistema, sob condições de pressão e temperatura constantes, assim, pode-se escrever:

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

O cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados em sistemas multicomponentes e multifásicos é extremamente útil na previsão da formação de fases e suas composições em várias operações e processos da indústria química. Diversas metodologias matemáticas vêm sendo utilizadas para a finalidade de efetuar o cálculo para esse tipo de problema. Do ponto de vista de formulação e resolução do problema, os métodos podem ser agrupados, genericamente, em duas classes diferentes, essas classes são: resolução de um sistema de equações e minimização da energia de Gibbs total. A classe de problemas solucionados como sistemas de equações é mais rara na literatura, e de forma geral, problemas de convergência costumam ser reportados nesse tipo de resolução, tal como reportado em Lin e Stadtherr (2004) e em Bullard e Biegler (1993).

Baseado no princípio de que o mínimo da energia de Gibbs fornece condição necessária e suficiente para determinação do equilíbrio, a formulação como um problema de otimização, na forma de minimização direta da energia de Gibbs total do sistema, pode ser realizada. Essa metodologia vem sendo extensivamente utilizada em diversos trabalhos na literatura, apresentando bons resultados para sistemas com alta complexidade (associados a múltiplas reações em múltiplas fases), tal como em: Barros et al. (2022), que avaliaram o processo de gaseificação em água supercrítica do licor negro e em Cavalcante et al. (2023) que avaliaram o processo de reforma autotérmica do metano e os efeitos do uso de ar como agente oxidante.

Dentro desse contexto, surge o TeS, como uma ferramenta livre para análise termodinâmica de processos, baseada em uma metodologia de minimização global da energia de Gibbs do sistema.

2.2. Formulação do modelo de mínima energia de Gibbs no TeS

O modelo de mínima energia de Gibbs, inicialmente construído no TeS, é baseado em uma programação não linear, considerando a possível formação da fase gás e de uma possível fase sólida composta por coque ($C_{(s)}$) podendo ser determinada por:

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

Essa equação está sujeita a duas restrições:

1 - Não negatividade do número de mols, dada por:

$$n_i^k \geq 0$$

2 - Conservação do número de átomos, dada por:

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot \left(\sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^0$$

Escrevendo a energia de Gibbs para esse sistema, considerando as fases gás e sólida previamente citadas, chegamos a:

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

Onde:

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

O potencial químico do componente i puro no estado de referência (μ_i^0) não é tabelado para qualquer condição de temperatura e de pressão, mas geralmente na temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm. Os valores de $\mu_i^g(T, P)$ podem ser determinados a partir dos valores de formação utilizando as seguintes relações termodinâmicas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^g}{RT} \right) &= - \frac{\bar{H}_i^g}{RT^2} & i = 1, \dots, NC \\ \left(\frac{\partial \bar{H}_i^g}{\partial T} \right) &= Cp_i^g & i = 1, \dots, NC \end{aligned}$$

O termo de capacidade calorífica do composto i (Cp_i^g) é representado, no TeS, pelo polinômio abaixo:

$$Cp_i^g = CPa_i + CPb_i T + Cpc_i T^2 + Cpd_i T^{-2}$$

As não idealidades da fase vapor, determinadas através do coeficiente de fugacidade do componente i na mistura ($\hat{\phi}_i$), podem ser determinadas no TeS a partir de diferentes equações de estado (EoS), dentre elas:

1 - O modelo ideal - para o qual o $\hat{\phi}_i$ será considerado como sendo igual a 1 (fase vapor ideal);
2 - A EoS de Peng Robinson (PR) - nesse caso é utilizada a EoS de PR para o cálculo de $\hat{\phi}_i$, sendo a EoS de PR representada por:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\alpha a}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

3 - A EoS de Redlich-Kwong (RK) - nesse caso é utilizada a EoS de RK para o cálculo de $\hat{\phi}_i$, sendo a EoS de RK representada por:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)}$$

4 - A EoS de Soave-Redlich-Kwong (SRK) - nesse caso é utilizada a EoS de SRK para o cálculo de $\hat{\phi}_i$, sendo a EoS de SRK representada por:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\alpha a}{V_m (V_m + b)}$$

5 - A EoS de van der Waals (vdW) nesse caso é utilizada a EoS de vdW para o cálculo de $\hat{\phi}_i$, sendo a EoS de vdW representada por:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

O uso dessas EoS possibilita ao usuário avaliar os processos dentro de uma ampla faixa de pressões e temperaturas, de acordo com as necessidades e características da reação. Para a minimização da equação da energia de Gibbs, sujeita as restrições de não negatividade do número de mols e do balanço de átomos, as variáveis de decisão são os números de mols das fases gás e sólida () além, claro, da própria energia de Gibbs do sistema. As outras quantidades são parâmetros, ou seja, permanecem constantes ao longo dos processos de otimização, podendo assim ser previamente calculados, dentre essas podemos citar: T , P e $\mu_i^0(T, P)$.

2.2. Estratégia computacional para solução de modelos

Agora que a metodologia de cálculo das composições de equilíbrio foi apresentada, o passo seguinte é a busca pelo ponto de mínima energia de Gibbs dadas as restrições apresentadas na seção anterior.

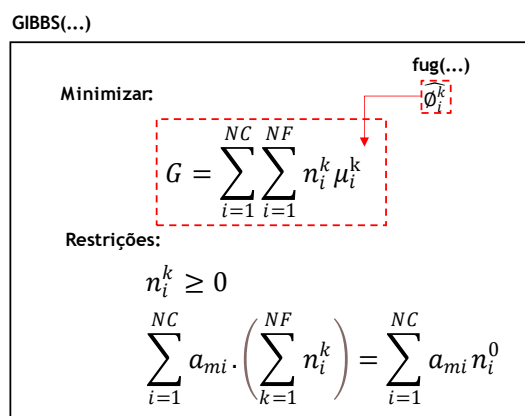
A metodologia proposta para o cálculo das composições de equilíbrio pode ser resumida conforme apresenta a Figura 1.

O problema de otimização foi escrito na forma de programação não-linear onde a função objetivo é a energia de Gibbs que deve ser minimizada atendendo a restrições. A energia de Gibbs do sistema foi definida como uma função chamada **GIBBS** que possui os seguintes parâmetros de entrada:

GIBBS (T_{min} , T_{max} , P_{min} , P_{max} , n , ...)

Onde n é uma lista com o número de mols dos componentes envolvidos no sistema reacional.

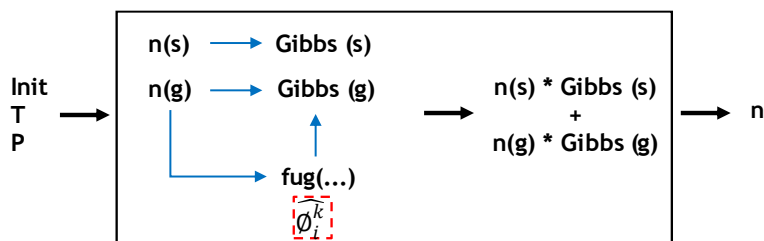
Figura 1. Problema de programação não-linear.



A função **fug** que retorna os coeficientes de fugacidade para os componentes indicados também possui n como parâmetro (além de outros parâmetros de entrada). Em geral, todos os parâmetros são conhecidos exceto as quantidades molares dos componentes.

Como observado, a função GIBBS recebe o número de mols como parâmetro de entrada e dentro desta a função, são identificadas as possíveis fases como apresenta a Figura 2.

Figura 2. Função GIBBS com identificação das fases.



Foi utilizado o recurso *minimize* da biblioteca *scipy* do python para a minimização da energia de Gibbs definindo n com variável alvo. Foi utilizado o algoritmo *trust-constr* que é amplamente aplicado em problemas de otimização não-linear com restrições robustas. Após minimizada, a função GIBBS retorna os valores de n que minimizam a função objetivo dadas às restrições já discutidas.

2.3. Apresentação da ferramenta

Conforme destacado previamente, o software TeS foi meticulosamente construído utilizando a linguagem de programação Python, e contou com o suporte do framework PyQt para a elaboração de sua interface gráfica. A Figura 3 exibe com clareza a estética e a estruturação da interface do software TeS. Esta interface pode ser segmentada, fundamentalmente, em duas seções primordiais:

- ◇ Parte 01: destinada à inserção de dados e à estipulação das condições reacionais, abrangendo as linhas 2 e 3.
- ◇ Parte 02: voltada para a apresentação e análise dos resultados, compreendendo as linhas 4 e 5.

Figura 3. Interface do software TeS.

Na segunda linha o usuário deve importar um arquivo CSV contendo as informações necessária para as simulações. A Figura 4 apresenta um exemplo.

Figura 4. Planilha com dados de entrada para simulações no software TeS.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	Component	Phase	a	b	c	d	ΔHf298	ΔGf298	Pc	Tc	omega	Tmax	initial	C	H	O	N
2	CH4	g	1.702	0.009081	-2.2E-06	0	-74520	-50460	45.99	190.6	0.012	1500	2	1	4	0	0
3	H2O	g	3.47	0.00145	0	12100	-241818	-228572	220.55	647.1	0.345	1500	1	0	2	1	0
4	CO	g	3.376	0.000557	0	-3100	-110525	-137169	34.99	132.9	0.048	1500	0	1	0	1	0
5	CO2	g	5.457	0.001045	0	-115700	-393509	-394359	73.83	304.2	0.224	1500	1	1	0	2	0
6	H2	g	3.249	0.000422	0	8300	0	0	13.13	33.19	-0.216	1500	0	0	2	0	0
7	C	s	1.771	0.000771	0	-86700	0	0	0	0	0	2000	0	1	0	0	0
8	CH4O	g	2.211	0.012216	-3.5E-06	0	-200660	-161960	80.97	512.6	0.564	1500	0	1	4	1	0

O entendimento da cinética da reação não é um pré-requisito para a aplicação da metodologia focada no cálculo das composições de equilíbrio mediante a minimização da energia de Gibbs do sistema. Entretanto, é imperativo que sejam especificados os possíveis componentes químicos que participam do processo. Como ilustrado na Figura 3, o objetivo é

analisar o processo reacional de reforma a vapor do metano. Deste modo, os componentes químicos que foram identificados como potenciais participantes neste contexto são: CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂, C₂H₆, N₂ e C. A seleção destes componentes foi meticulosamente realizada com base em extensas revisões bibliográficas, e esta escolha é plenamente justificável, considerando a cinética reacional do processo em foco.

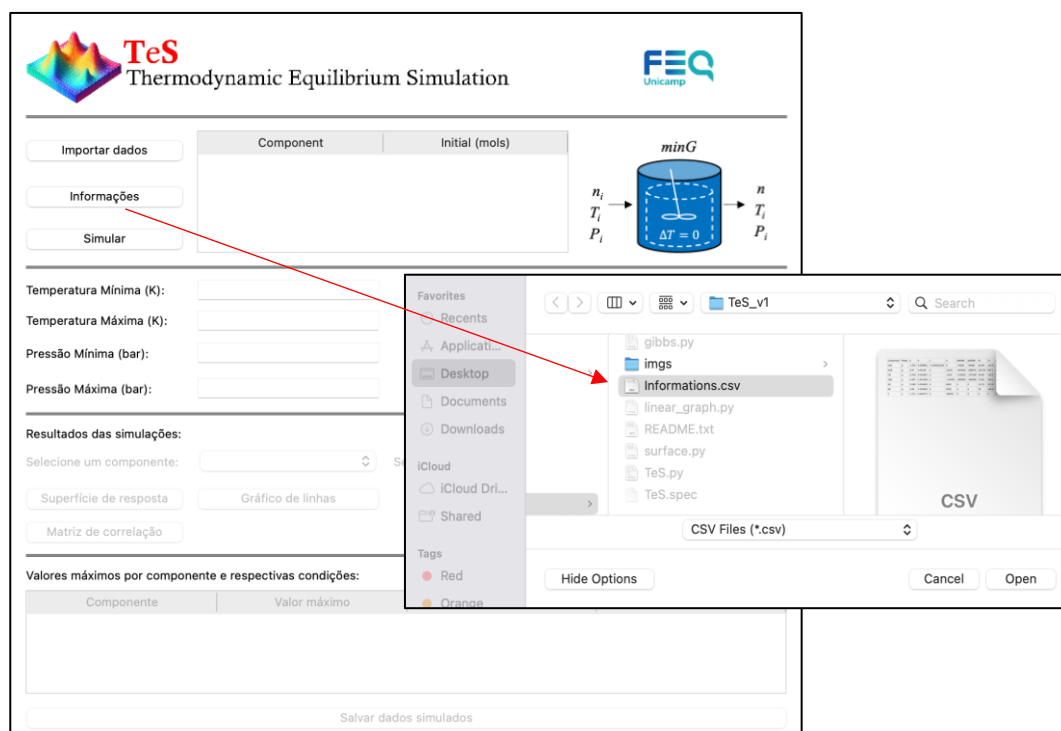
Além da identificação precisa dos componentes químicos, é essencial que sejam fornecidas as propriedades termodinâmicas associadas a cada um deles. As informações pertinentes que devem ser disponibilizadas são:

Phase	- Fase à qual os dados se referem.
a, b, c e d	- Coeficientes para o cálculo do Cp.
ΔH_f^{298}	- Entalpia de formação da 298.15 K.
ΔG_f^{298}	- Energia de Gibbs de formação a 298.15 K.
Pc	- Pressão crítica (bar).
Tc	- Temperatura crítica (K).
omega	- Fator acêntrico (-).
Tmax	- Temperatura máxima de validade dos dados.
initial	- Quantidade molar inicial do componente.
Espécies que constituem o componente	- Átomos que constituem o componente (C, H, ...)

O software TeS está sendo lançado em sua versão inaugural. Atualmente, ele não possui um procedimento sofisticado e abrangente para calcular as composições dos componentes no estado líquido. No entanto, é importante destacar que as reações que ocorrem na fase de vapor são antecipadas com notável precisão, empregando uma metodologia rigorosa e bem fundamentada, conforme elucidado na seção 2.1. Além de abordar os componentes presentes na fase de vapor, o software TeS também contempla a possibilidade de formação de carbono em estado sólido, reconhecendo-o como um potencial componente que pode se manifestar nessa forma.

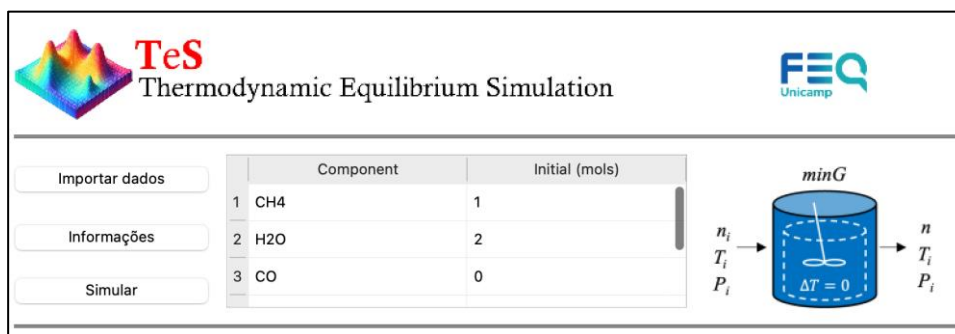
Tendo o arquivo CSV com as informações indicadas, o mesmo deve ser importado dentro do software através do botão “Importar dados” (Fig. 5).

Figura 5. Importação de dados do arquivo CSV.



Após a importação dos dados, na tabela da linha 2 serão apresentados os componentes considerados e as quantidades iniciais dos mesmos (Fig. 6).

Figura 6. Apresentação de dados importados.



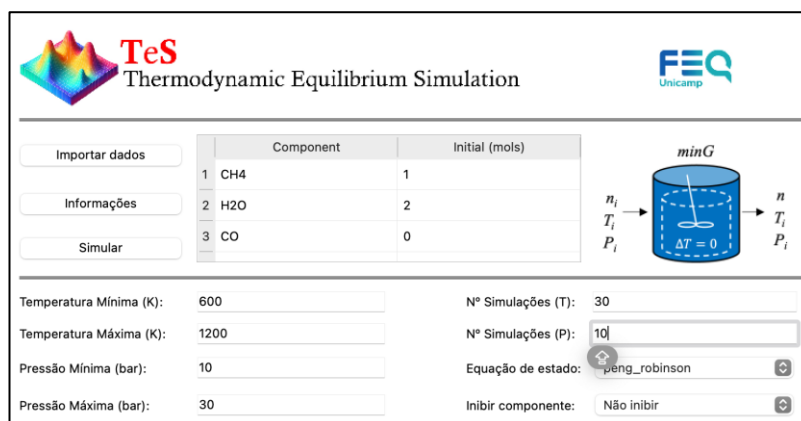
The screenshot shows the TeS Thermodynamic Equilibrium Simulation interface. On the left, there are three buttons: "Importar dados", "Informações", and "Simular". In the center, there is a table with the following data:

	Component	Initial (mols)
1	CH ₄	1
2	H ₂ O	2
3	CO	0

On the right, there is a diagram of a reactor labeled "minG" with input and output streams. The input streams are labeled n_i , T_i , and P_i . The output streams are labeled n , T_i , and P_i . The reactor is shown with a stirrer and the text $\Delta T = 0$.

Para o caso verificado, somente metano e água são inseridos na entrada do reator na proporção 2 H₂O: 1 CH₄. O passo seguinte é definir os intervalos verificados de temperatura, pressão, quantidades de simulações e equação de estado utilizada para predição dos coeficientes de fugacidade (Fig. 7).

Figura 7. Condições verificadas ao longo das simulações.



The screenshot shows the TeS Thermodynamic Equilibrium Simulation interface with the simulation conditions defined. The table from Figure 6 is still present. Below the table, there are input fields for the following parameters:

- Temperatura Mínima (K): 600
- Temperatura Máxima (K): 1200
- Pressão Mínima (bar): 10
- Pressão Máxima (bar): 30
- Nº Simulações (T): 30
- Nº Simulações (P): 10
- Equação de estado: peng_robinson
- Inibir componente: Não inibir

On the right, there is a diagram of a reactor labeled "minG" with input and output streams. The input streams are labeled n_i , T_i , and P_i . The output streams are labeled n , T_i , and P_i . The reactor is shown with a stirrer and the text $\Delta T = 0$.

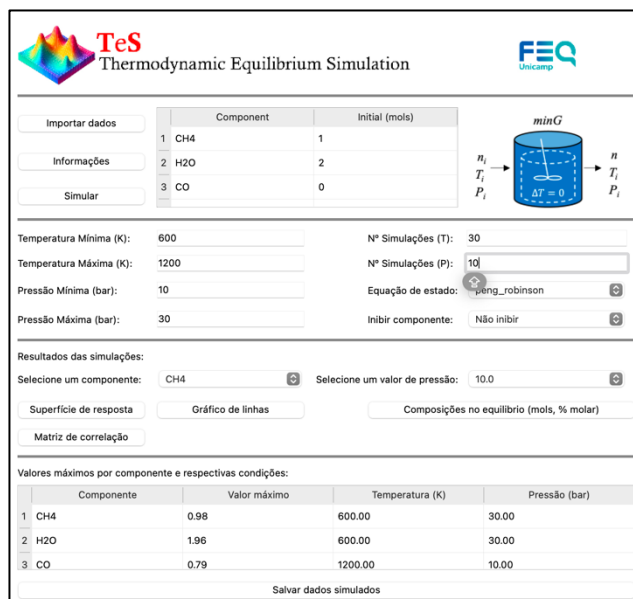
O estudo do processo de reforma a vapor de metano será conduzido estabelecendo a alimentação em exatas proporções de 2 mols de água e 2 mols de metano. A investigação abrangerá uma faixa de temperatura que varia de 600 a 1200 K, e será analisada sob pressões que oscilam entre 10 e 30 bar. Em relação às composições de equilíbrio, estas serão determinadas em 30 diferentes condições de temperatura para cada nível de pressão estipulado. Isso resultará em um total de 300 simulações meticulosas.

Para além das considerações já expostas, é relevante mencionar que há a opção de suprimir a formação de certos componentes ao longo do processo reacional. No entanto, é de suma importância possuir um entendimento aprofundado do sistema reacional em questão para que tal decisão seja tomada com propriedade. Isso porque a supressão de um componente específico durante o processo reacional pode gerar desafios associados à convergência numérica, comprometendo a eficácia e a precisão da simulação.

Um caso interessante para o processo de reforma a vapor de metano é a inibição de formação de carbono sólido, simulando efeitos de alguns catalisadores que são utilizados para esse fim. Esta possibilidade será verificada ao longo desta seção.

Após importar os dados necessário e determinar as condições de verificação do sistema reacional, pode-se iniciar o processo de simulação selecionando o botão "Simular". Após selecionado o programa passa a resolver o problema de equilíbrio para as condições especificadas e o tempo necessário para o processo depende do sistema reacional, componentes envolvidos, equação de estado selecionada e principalmente da quantidade de simulações (além das configurações de hardware). Simulando as condições definidas anteriormente, os resultados são apresentados na Figura 8.

Figura 8. Resultados das simulações.



Os resultados são apresentados nas linhas 4 e 5. A linha 4 apresenta os resultados na forma de gráficos e aqui o software fornece 4 opções para o usuário:

1. Superfícies de resposta ($T \times P \times \text{Mols}$).
2. Gráficos de linhas ($\text{Mols} \times T$ a P constante).
3. Composições (mols e % molar a uma P selecionada).
4. Matriz de correlação (todas as variáveis).

Para os resultados 1 e 2 faz-se necessário a seleção de um componente para ser verificado. Os resultados destes são apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

O resultado da Figura 9 apresenta a superfície de resposta para a formação de H_2 em função da temperatura e pressão. O resultado indica que acréscimos de temperatura tendem a maximizar a formação de hidrogênio o que é esperado de acordo literaturas devido ao comportamento endotérmico do processo de reforma a vapor de metano, o que justifica o comportamento da formação de hidrogênio em função da temperatura. De forma contrária, aumentos de pressão tendem a minimizar a formação de hidrogênio. Estas conclusões estão de acordo com resultados reportados por Mitoura (2022) e Freitas (2012).

A Figura 10 apresenta a formação do componente selecionado (H_2 , no caso verificado) em função da temperatura para pressões fixadas. Essa abordagem é interessante para acompanhar o efeito da pressão sobre o comportamento do sistema reacional. Os resultados apresentados nas Figuras 9 e 10 são complementares e fundamentais para elucidação sobre o comportamento do processo de interesse.

Figura 9. Superfície de resposta com curvas de nível para H_2 .

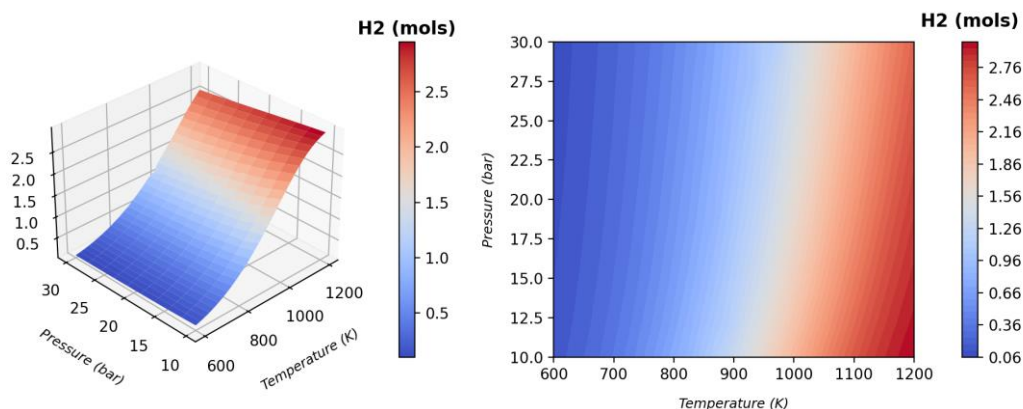
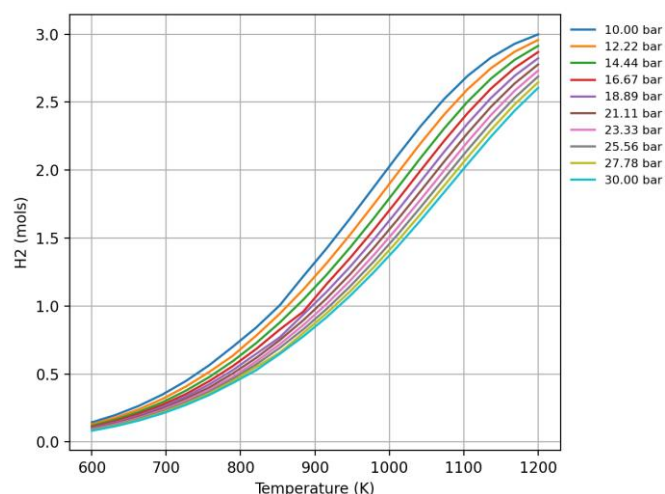
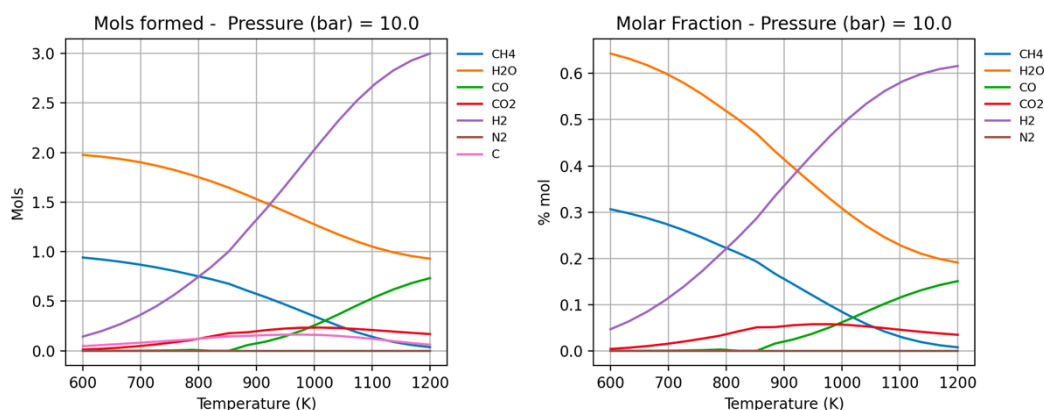


Figura 10. Quantidade de mols de H₂ em função de T para pressões fixadas.



Um outro resultado interessante é o comportamento da formação de componente ao longo da temperatura. Para este caso é necessário definir previamente uma pressão de interesse e selecionar o botão “Composição no equilíbrio (mols, % molar)”. A Figura 11 apresenta o resultado verificado a 10 bar.

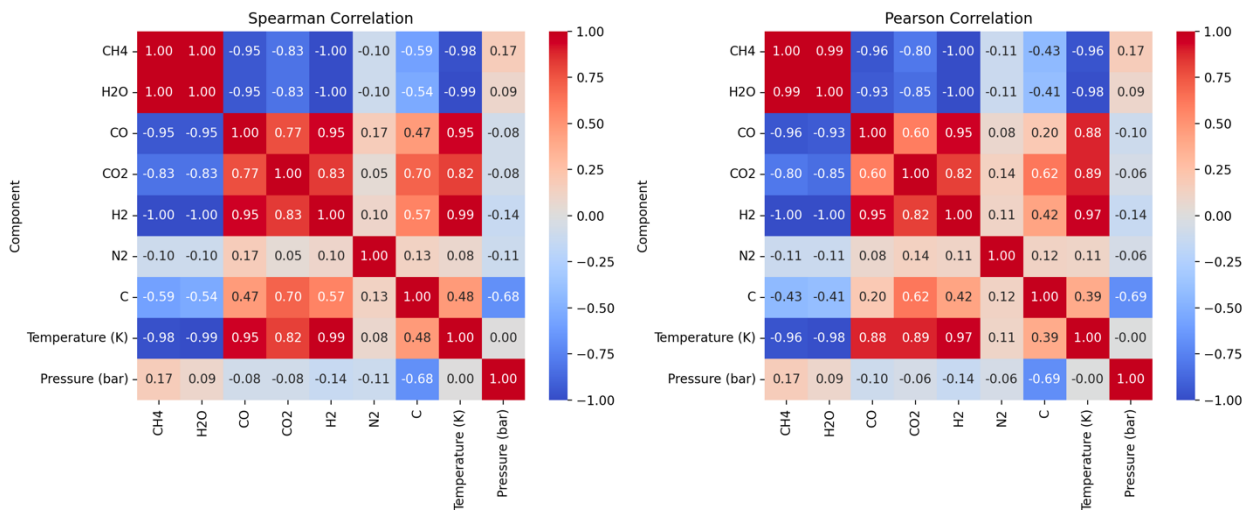
Figura 11. Formação de componentes em função da temperatura a 10 bar.



Os resultados da Figura 11 indicam o comportamento das quantidades molares dos componentes envolvidos no sistema reacional e a fração molar destes em função da temperatura a uma pressão fixada. Para o sistema verificado, percebe-se que acréscimos de temperatura tendem a maximizar a formação de hidrogênio e monóxido de carbono. O aumento de temperatura tende a minimizar a formação dos demais componentes. O carbono sólido e dióxido de carbono apresentam comportamentos distintos dos demais componente, indicando a existência de um ponto de máximo. Estes resultados estão de acordos com informações presentes em literaturas anteriores como pode ser verificado em trabalhos de Zhang et al, (2021) e Zeppiei et al, (2010).

Além destes resultados, pode-se verificar também as correlações de Pearson e Spearman entre as variáveis do processo selecionando o botão “Matriz de correlação”. Para o processo verificado o resultado é apresentado na Figura 12.

Figura 12. Matriz de correlação das variáveis do processo verificado.



A Figura 12 apresenta as correlações entre as variáveis do processo. Como principais conclusões:

1. As formações de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e carbono sólido apresentam correlação positiva com a temperatura e negativa com a pressão.
2. A decomposição de metano é otimizada com acréscimos de temperatura e reduções de pressão.

A matriz de correlação possibilita que o usuário tome conclusões rápidas acerca do comportamento do sistema reacional verificado.

Além dos resultados gráficos, na linha 5 é possível verificar uma tabela com os valores máximos de formação dos componentes verificados e as condições de temperatura e pressão para os respectivos resultados como pode ser verificado na Figura 13.

Figura 13. Valores máximos por componente e respectivas condições de temperatura e pressão.

Valores máximos por componente e respectivas condições:				
	Componente	Valor máximo	Temperatura (K)	Pressão (bar)
5	H2	3.00	1200.00	10.00
6	N2	0.00	1042.11	16.67
7	C	0.16	978.95	10.00

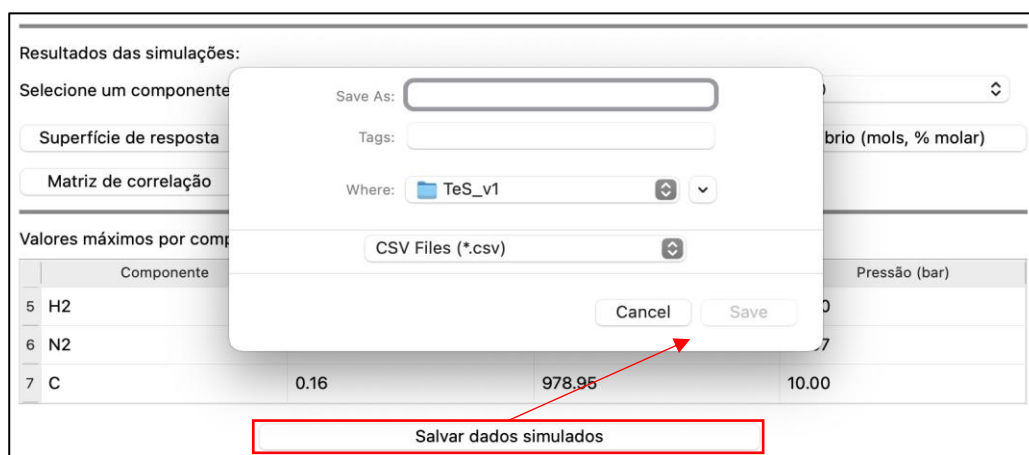
Salvar dados simulados

Os resultados apresentados na Figura 13 apresentam de forma direta quais são as condições em que as composições apresentam seu valor máximo. Como foi discutido anteriormente, o carbono sólido apresenta um valor de máximo a uma temperatura intermediária, a Figura 13 indica que a máxima formação de C é obtida a 978.95 K a 10 bar.

Em geral, os resultados disponíveis no software TeS apresentam uma perspectiva profunda sobre o comportamento do sistema reacional verificado. Os resultados disponíveis foram selecionados levando em conta os principais tipos de gráficos apresentados em artigos de estudo termodinâmico de processos reacionais.

Após as simulações, o usuário pode também baixar o CSV com os resultados simulados e estes podem ser usados para qualquer outro fim (Fig. 14).

Figura 14. Salvar dados simulados em CSV.



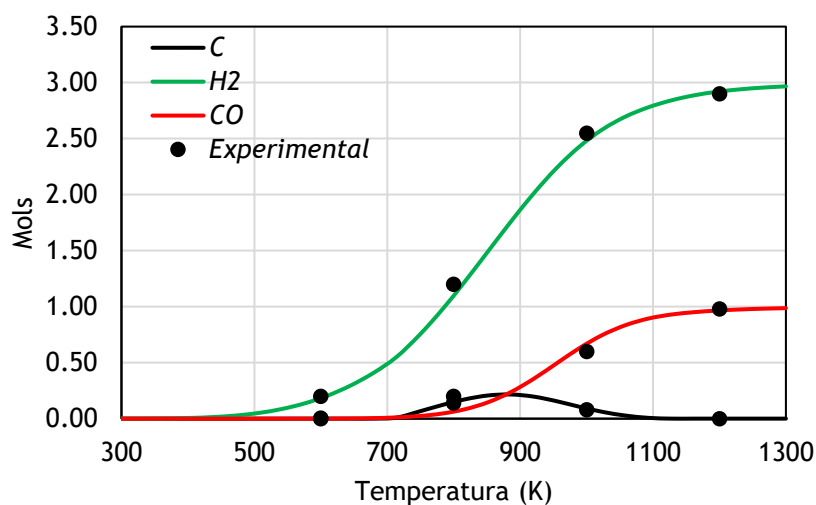
3. Validação da metodologia

Esta seção tem como objetivo validar os resultados do software TeS com dados reportados na literatura. Serão verificados dados calculados em comparação com dados reportados por Freitas (2012) e Mitoura (2022) para os processos de reforma a vapor de metano e craqueamento térmico do metano, respectivamente.

3.1. Processo de reforma a vapor de metano

Mitoura (2022) verificou o processo de reforma a vapor de metano calculando as composições no equilíbrio termodinâmico aplicando a metodologia de minimização da energia de Gibbs com auxílio do software GAMS. O autor validou os dados de suas simulações com dados experimentais obtendo resultados satisfatórios. A Figura 15 apresenta um comparativo entre dados calculados por Mitoura (2022) e dados obtidos de simulações no TeS. Os dados foram simulados sob condições semelhantes às verificados por Mitoura (2022), considerando a alimentação do sistema composta por 1 mol de metano e 1 mol de água, a 1 bar com variações de temperatura entre 600 e 1300 K.

Figura 15. Comparativo entre dados reportados por Mitoura (2022) e dados calculados utilizando o software TeS para o processo de reforma a vapor de metano.

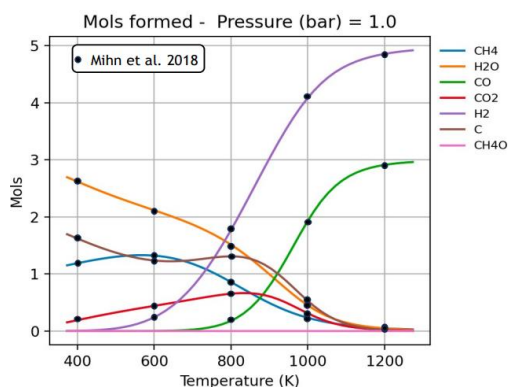


Os dados calculados pelo TeS apresentam bom ajuste com os dados reportados por Mitoura (2022) para o processo de reforma a vapor de metano com R^2 superiores a 0.98. Assim, os resultados desta seção indicam que o simulador TeS possui robustez necessária para verificação do processo de reforma a vapor de metano.

3.2. Processo de reforma a vapor de metano com adição de CO₂

O processo de reforma a vapor de metano com adição de CO₂ foi estudado por Minh et al. (2018) nas condições de equilíbrio termodinâmico. O autor simulou o processo a 1 bar, temperaturas entre 100 e 1000 °C com alimentação composta por 2 mols de CH₄ + 1 mol de H₂O + 1 mol de CO₂. O processo foi simulado nas mesmas condições utilizando o simulador TeS e o resultado é apresentado na Figura 16.

Figura 16. Processo de reforma a vapor de metano + CO₂.



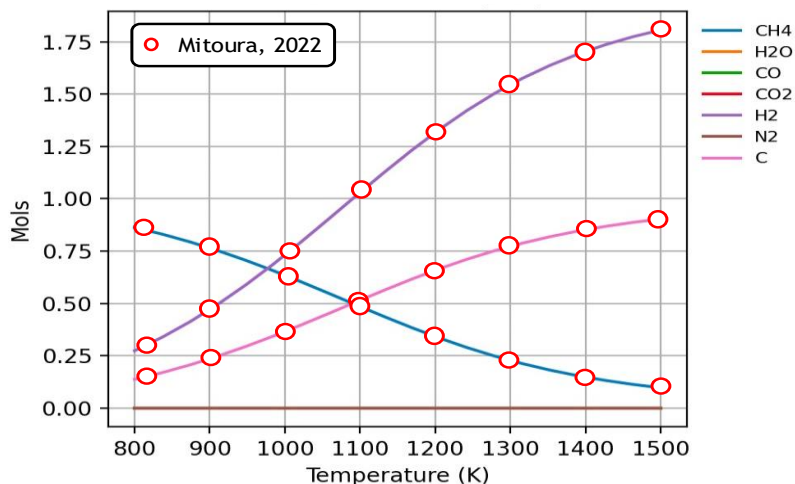
Os resultados da Figura 16 indicam que os resultados do simulador TeS apresentam bom ajuste dos dados reportados por Minh et al. (2018) com R² superiores a 0.99. Este resultado é importante para reforçar a eficácia de predição da fase sólida pelo simulador TeS, que apesar de considerar somente a formação de coque como componente sólido, apresenta ótima predição.

3.3. Processo de craqueamento térmico de metano

O processo de craqueamento térmico de metano diz respeito à decomposição da molécula de metano em hidrogênio e carbono sólido pela adição de calor.

O processo será simulado considerando 1 mol de metano na alimentação do processo reacional a 10 bar. Os resultados simulados no TeS serão comparados a resultados simulados reportados por Mitoura (2022) onde autor verificou o processo de craqueamento térmico do metano sob as mesmas condições operacionais. A Figura 17 apresenta o comparativo entre os resultados.

Figura 17. Comparativo entre dados simulados no TeS e dados reportados por Mitoura (2022).

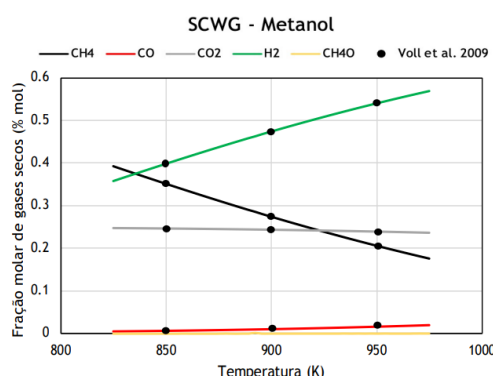


Como verificado na Figura 17, os resultados simulados no TeS apresentam ótimo ajuste com os resultados reportados por Mitoura (2022) ($R^2 > 0.99$).

3.4. Gaseificação de metanol em água supercrítica

Os demais processos foram verificados a baixas pressões, no entanto é de suma importância verificar a eficiência do software TeS em prever o comportamento de reações em altas pressões. Com esse objetivo, foi verificado o processo de gaseificação de metanol em água supercrítica (SCWG). Para validação foram verificados resultados reportados por Voll et al. (2009) onde o autor verificou o processo de SCWG de metanol a 27.6 MPa com alimentação composta por 15 %wt de metanol. Os resultados comparativos são apresentados na Figura 18.

Figura 18. SCWG de metanol (pontos: dados de Voll et al. (2009); linhas: simulações do TeS).



Os resultados apresentados na Figura 18 evidenciam que o simulador TeS possui boa predição na região supercrítica, uma vez que os resultados calculados apresentam ótimos ajustes ($R^2 > 0.99$) com os resultados reportados por Voll et al. (2009).

Outros testes considerando distintas condições operacionais foram verificados e ambos apresentaram ótimos ajustes, indicando que o software proposto neste texto apresenta robustez necessária para verificação dos processos reacionais na condição de equilíbrio termodinâmico.

4. Conclusões

Neste documento, introduzimos e discutimos sobre o projeto TeS, abrangendo sua base termodinâmica, a metodologia empregada para cálculos, sua interface intuitiva, os resultados obtidos e as validações realizadas com base em dados oriundos de literaturas especializadas.

A base teórica empregada para simular condições de equilíbrio químico e de fases combinados é sólida e assemelha-se com aquelas implementadas em softwares comerciais de ponta na área de simulação. O simulador TeS distingue-se por sua interface amigável e pelos resultados gráficos elucidativos, que pavimentam o caminho para análises aprofundadas dos sistemas reacionais em estudo. Além disso, o software TeS possui uma versão em código aberto destinada a professores para o uso desta como ferramenta de ensino possibilita alterações no código, implementação de novas equações de estado pelo usuário, verificação de outros métodos de otimização e demais possibilidades fazem desta ferramenta um forte aliado no ensino de tópicos fundamentais à engenharia de processos.

A concordância dos resultados do TeS com dados extraídos de publicações especializadas endossa sua confiabilidade e robustez como uma ferramenta primordial para a verificação termodinâmica. Tal verificação é crucial quando se busca compreender a fundo processos reacionais.

Concluindo, almejamos que o TeS desempenhe um papel significativo no auxílio ao ensino de termodinâmica e métodos numéricos, bem como em áreas da engenharia que estejam intrinsecamente ligadas a esses temas.

Referências

BARROS, THIAGO V. ; CARREGOSA, JHONATTAS D.C. ; WISNIEWSKI JR, ALBERTO ; FREITAS, ANTONIO C.D. ; GUIRARDELLO, REGINALDO ; FERREIRA-PINTO, LEANDRO ; BONFIM-ROCHA, LUCAS ; JEGATHEESAN, VEERIAH ; CARDOZO-FILHO, LUCIO . Assessment of black liquor hydrothermal treatment under sub- and supercritical conditions: Products distribution and economic perspectives. **CHEMOSPHERE**, v. 286, p. 131774, 2022.

BULLARD L. G. and L. T. BIEGLER, Iterated linear programming strategies for non-smooth simulation: A penalty-based method for vapor liquid equilibrium applications. **Computers & Chemical Engineering**, 17 (1993) 95-109.

CAVALCANTE, M. H. S.; ZELIOLI, I. A. M.; GUIMARAES FILHO, E. E. X.; SANTOS JUNIOR, J. M. ; VIDOTTI, A. D. S. ; FREITAS, ANTONIO C. D. ; GUIRARDELLO, R. . Autothermal reforming of methane: a thermodynamic study on the use of air and pure oxygen as oxidizing agents in isothermal and adiabatic systems. *Methane*, v. 2, p. 389-403, 2023.

DOS SANTOS JUNIOR, Julles Mitoura. **Abordagem termodinâmica da decomposição térmica do metano para a produção de hidrogênio**. 2022. Dissertação de mestrado.

LIN Y. and M. A. STADTHERR. Advances in Interval Methods for Deterministic Global Optimization in Chemical Engineering. **Journal of Global Optimization**, 29 (2004) 281-296.

MINH, Doan Pham et al. Thermodynamic equilibrium study of methane reforming with carbon dioxide, water and oxygen. **Journal of Clean Energy Technologies (JOCET)**, v. 6, n. 4, p. 309-313, 2018.

VOLL, F. A. P. et al. Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 24, p. 9737-9744, 2009.

ZHANG, Haotian; SUN, Zhuxing; HU, Yun Hang. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111330, 2021.

ZEPIERI, M. et al. Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel-and rhodium-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 387, n. 1-2, p. 147-154, 2010.