

ESTUDO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO HIDROGÊNIO E SUAS MISTURAS NO ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE GASES

Matheus Pinheiro

Universidade Federal da Bahia

Alana Almeida

Universidade Federal da Bahia

Roberto J. B. Câmara

Universidade Federal do Recôncavo da
Bahia

George A. B. Câmara

Senai Cimatec

Rosana Fialho

Universidade Federal da Bahia

ABSTRACT: The growing role of renewable energy sources has driven the search for solutions to address their intermittent nature. In this context, hydrogen storage in geological reservoirs, generated from renewable sources, offers a promising alternative. However, modeling studies often use ideal gas data to predict hydrogen properties, making their results inaccurate, particularly in reservoir conditions. This study analyzes thermodynamic models to describe the behavior of hydrogen and its mixtures with others gases, such as CO_2 , in porous structures, focusing on the gas density. Three thermodynamic models were

examined, two cubic equations of state (EoS) and GERG-2008, highlighting their advantages and limitations to identify the most suitable models for Brazilian reservoir conditions. This study provide a discussion of these existing thermodynamic models and, additionally, it presentes formulas for calculating hydrogen volume in porous media enabling a detailed analysis of storage capacity for this gas.

KEYWORDS: Thermodynamic models, hydrogen, gas, geological storage.

INTRODUÇÃO

A transição para uma economia baseada em fontes de energia limpas e renováveis é um dos desafios mais urgentes do século XXI. Nesse contexto, o hidrogênio surge como um vetor energético promissor devido à sua alta densidade energética, versatilidade de aplicação e emissão zero de carbono quando utilizado como combustível. Contudo, a viabilidade do uso do hidrogênio em larga escala depende de soluções eficazes para seu armazenamento seguro e eficiente (Samara et al., 2024).

Os reservatórios geológicos têm se tornado uma alternativa para o armazenamento de hidrogênio, principalmente devido à sua capacidade de armazenar grandes volumes de gás. Esses reservatórios incluem estruturas naturais, como cavernas de sal, aquíferos porosos e reservatórios depletados. No entanto, o comportamento termodinâmico do hidrogênio e de suas misturas em tais condições ainda é um campo de pesquisa em desenvolvimento, sendo crucial para garantir a segurança e a eficiência do processo de armazenamento (Zhao et al., 2023).

O hidrogênio possui características únicas, como baixa densidade e alta difusividade, que influenciam seu comportamento em reservatórios geológicos. Para avaliar o potencial de armazenamento de hidrogênio e suas misturas em reservatórios geológicos, é fundamental compreender os modelos termodinâmicos que descrevem o comportamento do hidrogênio sob condições geológicas (Zhao et al., 2023).

Dado que em um reservatório, os processos de mistura de gases dependem de vários fatores e estão intimamente relacionados às propriedades do fluido dentro do reservatório, modelagens e simulações sofisticadas se tornam uma necessidade. No domínio da modelagem comercial de reservatórios, as opções para modelos termodinâmicos são frequentemente limitadas (Rhouna, 2023).

Modelos termodinâmicos desempenham um papel fundamental na compreensão dos fenômenos físico-químicos envolvidos no armazenamento de hidrogênio em reservatórios geológicos. Esses modelos permitem prever propriedades essenciais, como densidade, pressão, temperatura e interações moleculares (Zhao et al., 2023). A lei dos gases ideais, um modelo simples, é válida principalmente para gases sob baixas pressões (menos de 2 bar) e condições idealizadas. No entanto, para modelar equilíbrios de fase e calcular várias propriedades termodinâmicas com precisão, recorre-se a modelos mais complexos, que incluem equações de estado (EoS). Esses modelos expressam parâmetros experimentalmente mensuráveis, como temperatura (T), pressão (P) e volume (V) na forma de uma função, denotada como $f(P, T, V) = 0$ (Rhouna, 2023).

Este trabalho tem como objetivo identificar e analisar 3 modelos termodinâmicos, dois EoS cúbicos e o GERG-2008, utilizados na determinação da densidade do hidrogênio e suas misturas. A pesquisa realiza uma revisão sistemática da literatura para compreender como esses três modelos termodinâmicos selecionados descrevem a densidade dos gases em condições de reservatórios brasileiros, ou seja, altas pressões e temperaturas. Além disso, busca-se avaliar as limitações e desafios associados aos três modelos, considerando sua aplicabilidade na previsão do potencial de armazenamento de gases em reservatórios geológicos.

METODOLOGIA

Este estudo realizou uma investigação sistemática da literatura sobre o uso de modelos termodinâmicos para o cálculo do potencial de armazenamento de hidrogênio (H_2) e suas misturas em reservatórios geológicos. A pesquisa foi desenvolvida em quatro etapas:

1. Seleção de base de dados

Para garantir uma ampla coleta de artigos e publicações acadêmicas, foram utilizadas bases científicas reconhecidas, como Google Scholar, ScienceDirect, SciELO e ACS Journals Search.

2. Critério de seleção de estudos

- Preferencialmente artigos que abordem o armazenamento geológico de hidrogênio e/ou suas misturas, mas incluindo também aqueles que utilizam modelos termodinâmicos para estudar o comportamento do hidrogênio e suas misturas, como com gás natural, sem restrição temporal;
- Estudos, desde que publicados na forma de dissertações e teses, que utilizem modelos termodinâmicos aplicados ao cálculo do potencial de armazenamento, sem restrição temporal;
- Pesquisas PD&I aplicadas, simuladas e publicadas que avaliem a influência de parâmetros termodinâmicos na viabilidade, eficiência e segurança do armazenamento, sem restrição temporal;

Pesquisas baseadas exclusivamente em análises qualitativas ou que não utilizem validação experimental ou prática dos modelos termodinâmicos foram desconsiderados.

3. Análise de dados

Foram selecionados os seguintes parâmetros para análise: tipos de reservatórios geológicos (cavernas salinas, reservatórios exauridos e aquíferos salinos); modelos termodinâmicos aplicados; condições operacionais (temperatura, pressão e composição química). A sistemática adotada incluiu a coleta de dados termodinâmicos da literatura.

4. Discussão dos modelos

Os dados coletados foram sintetizados para oferecer uma visão abrangente sobre como os modelos termodinâmicos podem ajudar a elucidar o potencial de armazenamento de gás hidrogênio e suas misturas em diferentes tipos de reservatórios geológicos.

RESULTADO E DISCUSSÕES

Os modelos termodinâmicos analisados neste estudo demonstraram diferentes capacidades para descrever o comportamento do hidrogênio (H_2) e suas misturas em reservatórios geológicos porosos. Neste estudo, o foco é especificamente a densidade do fluido, que é determinada usando três modelos para avaliação: dois modelos EoS cúbicos (Peng–Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) e GERG-2008.

GERG-2008

O GERG-2008 é uma equação de estado avançada desenvolvida pelo Groupe Européen de Recherches Gazières (GERG) para descrever com alta precisão o comportamento termodinâmico de misturas de gases naturais, incluindo o hidrogênio. Sua principal aplicação é o cálculo de propriedades termodinâmicas de misturas de gases em uma ampla faixa de pressões e temperaturas (Kunz; Oliver et al, 2012).

$$\alpha(\delta, \tau, x) = \alpha^0(\rho, T, x) + \alpha^r(\delta, \tau, x) \quad (1).$$

Os termos α^0 e α^r representam, respectivamente, o comportamento ideal de um gás e as correções considerando as interações moleculares e os desvios do comportamento ideal.

$$\delta = \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right) \quad (1.1);$$

$$\tau = \frac{T}{T_c} \quad (1.2)$$

Onde:

δ : Densidade reduzida

τ : Temperatura reduzida

ρ_c : Pressão crítica

As funções redutoras e a função de desvio foram desenvolvidas para descrever o comportamento das misturas, incorporando parâmetros específicos tanto das substâncias quanto da mistura. As funções redutoras para a densidade $\rho_r(\underline{x})$ e a temperatura $T_r(\underline{x})$ da mistura são calculadas com base exclusivamente na composição da mistura. Essas funções convergem para as propriedades críticas dos componentes puros, ρ_c (densidade crítica) e T_c (temperatura crítica), respectivamente (Kunz; Oliver et al, 2012).

A função de desvio depende da densidade reduzida δ , da temperatura inversamente reduzida τ e da composição \underline{x} da mistura. Ela contém a soma de funções de desvio específicas para binários e generalizadas (Kunz; Oliver et al, 2012). Essas funções podem ser desenvolvidas para misturas binárias individuais (específicas para binários) ou para um grupo de misturas binárias (generalizadas), conforme a equação 4:

$$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, x) = \sum_{j=i+1}^N \sum_{i=1}^{N-1} \Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, x) \quad (1.3)$$

A abrangência de validade do modelo GERG-2008 cobre as seguintes faixas de temperaturas e pressões (Kunz; Oliver et al, 2012):

- Faixa normal: $90 \leq T \leq 450\text{K}$, $p \leq 35\text{ MPa}$
- Faixa estendida: $60\text{K} \leq T \leq 700\text{K}$, $p \leq 70\text{ MPa}$

Esses conceitos são indispensáveis para prever propriedades como pressão, densidade e fator de compressibilidade em misturas de gases sob condições reais. Em

aplicações como o armazenamento de hidrogênio em reservatórios geológicos, essas funções são fundamentais para analisar as interações entre o hidrogênio e outros gases presentes, possibilitando uma avaliação mais precisa da viabilidade, eficiência e segurança do processo.

Soave-Redlich-Kwong (SRK)

O armazenamento geológico de hidrogênio é uma alternativa promissora para a transição energética, exigindo um entendimento preciso das propriedades termodinâmicas do gás em diferentes condições de temperatura e pressão. Entre essas propriedades, a densidade do fluido é fundamental para prever o comportamento do hidrogênio e suas misturas dentro dos reservatórios geológicos. Para essa finalidade, a equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) é amplamente utilizada devido ao seu equilíbrio entre simplicidade matemática e precisão na modelagem de sistemas não ideais (Hübner, 2015).

A equação SRK foi desenvolvida como uma modificação da equação de Redlich-Kwong, incorporando um fator de correção para a atração intermolecular, ajustado por meio do fator acêntrico da substância. Essa adaptação melhora significativamente a capacidade da equação de prever o comportamento de fases de gases reais, tornando-a particularmente útil para hidrocarbonetos leves e gases como o hidrogênio (Soave, 1972). Sua forma matemática é expressa como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b)} \quad (2)$$

No artigo “Compositional reservoir simulation of underground hydrogen storage in depleted gas reservoirs”, desenvolvido por Huang et al. (2023), o modelo de equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) foi utilizado para simular o comportamento termodinâmico de misturas gasosas contendo hidrogênio em reservatórios depletados. A SRK é um modelo termodinâmico amplamente empregado para prever propriedades de fluidos, como densidade, pressão, temperatura e composição de misturas gasosas, sendo particularmente útil em sistemas de fluxo multifásico em meios porosos, como reservatórios subterrâneos, onde há interação entre fases gasosas e aquosas. Além disso, a SRK é eficaz na avaliação de misturas complexas, como hidrogênio com outros gases (metano, nitrogênio, dióxido de carbono) em várias condições de pressão e temperatura. Conhecida por sua simplicidade e robustez, a SRK é computacionalmente eficiente em comparação com modelos mais complexos, como o GERG-2008, o que a torna uma escolha ideal para simulações em grande escala.

No estudo, a SRK foi escolhida devido à sua precisão e eficiência computacional, especialmente quando comparada a outros modelos, como o Peng-Robinson (PR) e o GERG-2008. Os autores realizaram uma comparação entre esses modelos e verificaram que a SRK apresentou resultados mais precisos para misturas de hidrogênio com metano e nitrogênio, embora tenha mostrado pequenos desvios em pressões extremamente altas para misturas de hidrogênio com dióxido de carbono (Huang et al., 2023).

A SRK foi implementada no simulador Tough + RealGasBrine (T + RGB), que foi utilizado para modelar o armazenamento subterrâneo de hidrogênio (UHS) em um reservatório de gás esgotado. O simulador considerou fluxo multifásico (gás e água), efeitos térmicos e a solubilidade do hidrogênio na água. A SRK foi usada para simular a injeção, armazenamento e retirada de hidrogênio em um reservatório sintético com uma malha de alta resolução, permitindo capturar detalhes como a segregação gravitacional do hidrogênio (devido à sua baixa densidade) e a mistura com outros gases, como metano e nitrogênio. O hidrogênio injetado deslocou o metano existente e acumulou-se na parte superior do reservatório, enquanto a pressão média e a saturação de gás no reservatório aumentaram durante a injeção de hidrogênio.

Em resumo, a SRK foi essencial para garantir a precisão das simulações termodinâmicas e para avaliar o comportamento do hidrogênio em reservatórios subterrâneos. Os resultados demonstraram que a SRK é uma ferramenta eficaz para modelar o armazenamento de hidrogênio, fornecendo insights valiosos sobre a viabilidade técnica de reservatórios de gás esgotados para essa aplicação. Além disso, a SRK permitiu quantificar perdas de hidrogênio e avaliar estratégias para melhorar a recuperação, como o uso de gases de cobertura (Huang et al., 2023).

Peng-Robinson (PR)

A equação de estado de Peng-Robinson é amplamente utilizada para modelar o comportamento termodinâmico de gases e líquidos, sendo particularmente útil na predição de densidades de líquidos e equilíbrio de fases. No contexto do armazenamento subterrâneo de hidrogênio (UHS), a PR é uma das equações cúbicas de estado empregadas para estimar propriedades do hidrogênio e suas misturas sob altas pressões e temperaturas.

A PR foi desenvolvida para melhorar as previsões da equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), especialmente no que diz respeito à densidade dos líquidos. No armazenamento subterrâneo de hidrogênio, a precisão da previsão da densidade é crucial, pois impacta diretamente a capacidade de armazenamento e o comportamento do gás em meios porosos. Além disso, essa equação de estado considera um termo de atração que é função da temperatura, permitindo um melhor ajuste dos coeficientes de compressibilidade e das propriedades volumétricas dos gases sob condições extremas. Isso é particularmente relevante em reservatórios subterrâneos, onde a interação entre o hidrogênio e o gás de suporte (como CO₂ ou CH₄) pode afetar a eficiência do armazenamento e a recuperação do hidrogênio injetado (Rhouma, 2023).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (3)$$

A função $\alpha(T)$ aprimorada no modelo de Peng-Robinson (PR) é uma melhoria em relação à equação de estado (EoS) de Soave-Redlich-Kwong (SRK), especialmente no cálculo do termo de atração intermolecular da equação cúbica. Essa função é responsável

por ajustar a constante de atração a da equação de estado em função da temperatura, permitindo uma melhor previsão das propriedades termodinâmicas das fases gasosa e líquida (Rhouma, 2023).

Conforme Rhouma (2023), a EoS cúbica, incluindo os modelos PR e SRK, há muito tempo é considerado uma ferramenta eficiente para cálculos de equilíbrio de fase e propriedades de fluidos. No entanto, estudos e comparações recentes revelaram certas limitações associadas a esses modelos. Por exemplo, essas EoS cúbicas mostraram deficiências na previsão precisa de propriedades na fase líquida, especialmente para misturas ricas em hélio ou H_2 , principalmente relacionadas ao forte efeito quântico exibido. Por outro lado, o EoS GERG-2008, desenvolvido especificamente para gás natural e suas misturas, demonstrou melhor precisão em vários estudos, superando a EoS cúbica para a maioria dos sistemas de mistura. Embora os modelos cúbicos de EoS sejam geralmente confiáveis, eles tendem a ter dificuldades ao prever a densidade em frações de H_2 muito baixas no sistema. Em contraste, a equação GERG-2008 mantém sua precisão, com apenas reduções menores e não significativas conforme a fração de H_2 aumenta. A Tabela 1 sintetiza as vantagens e desvantagens de cada modelo abordado.

Modelo	Vantagens	Desvantagens
GERG-2008	Alta precisão para misturas multicomponentes, incluindo H_2 com CH_4 , CO_2 , etc. (Lemmon et al., 2000).	Necessita de muitos parâmetros ajustados para cada mistura, aumentando a complexidade (Span, 2000).
	Bem estabelecida para aplicações industriais e reservas de gás natural (NIST, 2020).	Aplicabilidade limitada a sistemas que fogem do banco de dados padrão (Lemmon et al., 2000).
	Grande base de dados experimental para suporte (NIST, 2020).	Não captura interações específicas com sólidos ou superfícies porosas (Rhouma, 2023).
SRK	Precisa para prever o comportamento de misturas de hidrogênio com metano e nitrogênio, especialmente em pressões moderadas (9–12 MPa), que são relevantes para o armazenamento subterrâneo de hidrogênio (Huang et al., 2023).	Superestima os volumes da fase líquida em até 27%, especialmente próximo ao ponto crítico (Rhouma, 2023)
	Computacionalmente mais eficiente do que modelos mais complexos, como o GERG-2008. Por exemplo, em simulações com 1000 blocos de malha, o GERG-2008 exigiu o dobro do tempo de cálculo em comparação com a SRK, devido à sua maior complexidade matemática (Huang et al., 2023).	Apresentou pequenos desvios em pressões extremamente altas para misturas de hidrogênio com dióxido de carbono (Huang et al., 2023).
PR	Melhor desempenho na previsão de densidade de líquidos do que a SRK (Rhouma, 2023).	Pode ter dificuldades na modelagem de misturas ricas em hidrogênio devido a efeitos quânticos que não são bem representados por equações cúbicas (Rhouma, 2023).
	Melhor ajuste aos dados experimentais devido à função $\alpha(T)$ melhorada (Rhouma, 2023).	Ainda que menores que a SRK, apresenta erros na predição da densidade da fase líquida (Rhouma, 2023).

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens de cada modelo abordado

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho forneceu uma exploração de diferentes modelos termodinâmicos e sua aplicabilidade na modelagem do comportamento do sistema armazenamento de H_2 e outros gases. O objetivo foi selecionar modelos mais adequados para prever com precisão as propriedades termodinâmicas dos gases em condições de reservatório, particularmente a densidade. Buscou-se revisar o uso das equações GERG-2008, Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong para modelar o comportamento do hidrogênio em condições de armazenamento geológico. Cada modelo apresentou vantagens específicas: a GERG-2008 mostrou-se eficaz para misturas multicomponentes e a SRK e PR mais simplificadas e rápidas para a modelagem computacionais.

A equação GERG-2008 continua sendo uma ferramenta poderosa para modelar equilíbrios de fases e propriedades termodinâmicas de misturas. A capacidade da equação GERG-2008 de lidar com uma ampla gama de pressões e temperaturas, juntamente com sua capacidade comprovada de fornecer descrições altamente precisas de sistemas contendo H_2 , particularmente sob condições relevantes para reservatórios, a torna a escolha mais adequada para orientar mais investigações e simulações de armazenamento de gases.

Embora esses modelos ofereçam ferramentas úteis para a modelagem do armazenamento de H_2 , desafios permanecem, como a necessidade de mais dados experimentais para calibração em condições extremas e a inclusão de efeitos como adsorção e reações químicas nos reservatórios. Futuros trabalhos devem focar na validação experimental e na combinação de modelos termodinâmicos com outras técnicas computacionais para melhorar a precisão das previsões. A evolução dessas metodologias é essencial para avançar na viabilização do armazenamento geológico de hidrogênio e na transição para uma economia de baixo carbono.

REFERÊNCIAS

SAMARA, H.; OSTROWSKI, T. V.; JAEGER, P. **Interfacial and transport properties of supercritical hydrogen and carbon dioxide in unconventional formations**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 205, p. 106124, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.106124>. Acesso em: 29 dez. 2024.

ZHAO, Q.; WANG, Y.; CHEN, C. **Numerical Simulation of the Impact of Different Cushion Gases on Underground Hydrogen Storage in Aquifers Based on an Experimentally-Benchmarked Equation-of-State**. *arXiv*, 2023. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/2307.09432>. Acesso em: 3 jan. 2025.

RHOUMA, Sabrina Ben. **Comprehensive analysis of underground H_2 storage with CO_2 as a cushion gas in aquifers: Capacity assessments, thermodynamic approaches, and realistic reservoir simulations**. 2023. Tese (Doutorado) – Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, França, 2023. Disponível em: <https://theses.hal.science/tel-04707439/>. Acesso em: 7 jan. 2025.

KUNZ, Oliver; WAGNER, Wolfgang. **The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004**. Journal of chemical & engineering data, v. 57, n. 11, p. 3032-3091, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je300655b>. Acesso em: 5 jan. 2025.

HÜBNER, J. V. M. (2015). **Estudo de modelos termodinâmicos para misturas envolvidas no processamento de petróleo**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/127752/000970358.pdf>. Acesso em: 23 fev 2025

SOAVE, G. **Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state**. Chemical Engineering Science, v. 27, n. 6, p. 1197-1203, 1972. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4). Acesso em: 15 fev. 2025.

HUANG, Tianjia et al. **Compositional reservoir simulation of underground hydrogen storage in depleted gas reservoirs**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 48, n. 92, p. 36035-36050, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.355>. Acesso em: 18 fev. 2025.

LEMMON, E. W.; JACOBSEN, R. T.; PENONCELLO, S. G.; FRIEND, D. G. **Thermodynamic Properties of Air and Mixtures of Nitrogen, Argon, and Oxygen from 60 to 2000 K at Pressures to 2000 MPa**. Journal of Chemical Physics, v. 113, n. 10, p. 4576-4585, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1285884>. Acesso em: 6 jan. 2025.

SPAN, R. **Multiparameter Equations of State: An Accurate Source of Thermodynamic Property Data**. Springer Science & Business Media, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04123-3>. Acesso em: 4 jan. 2025.

NIST. **Thermophysical Properties of Fluid Systems**. National Institute of Standards and Technology, 2020. Disponível em: <https://webbook.nist.gov>. Acesso em: 4 jan. 2025.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFBA e ao CNPq por disponibilizarem a infraestrutura e apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.