



MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM REFORMADOR
AUTOTÉRMICO DE ETANOL COM SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Mateus Costa Pinheiro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Gabriel Gonçalves da Silva
Ferreira

Rio de Janeiro

Março de 2025

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM REFORMADOR
AUTOTÉRMICO DE ETANOL COM SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Mateus Costa Pinheiro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Aprovada por: Prof. Argimiro Resende Secchi

Prof. Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Prof. Fábio Bellot Noronha

Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2025

Costa Pinheiro, Mateus

Modelagem, Simulação e Otimização de um Reformador Autotérmico de Etanol com Separação por Membranas para Produção de Hidrogênio/Mateus Costa Pinheiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2025.

XXVIII, 130 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2025.

Referências Bibliográficas: p. 93 – 105.

1. Hidrogênio. 2. Reforma Autotérmica e Membranas.
3. Modelagem e Simulação. I. Resende Secchi, Argimiro *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Os grandes homens parecem-nos
grandes audaciosos; no fundo,
eles obedecem mais que os outros.*

Uma voz soberana instrui-os.”

A.-D. Sertillanges

Agradecimentos

A Nosso Senhor Jesus Cristo, pelo dom da vida, por me conceder muito mais do que mereço e por me sustentar em todos os momentos.

Aos meus pais, Wagner e Lucimeire, pelo amor incondicional, pela educação que me proporcionaram e por terem feito tudo o que estava ao alcance para que eu chegasse até aqui. Amo vocês!

Aos meus orientadores, Argimiro e Gabriel, pelo vasto conhecimento compartilhado, pelas valiosas contribuições, absolutamente fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, e pela paciência infinita que tiveram comigo.

Aos amigos do PEQ, especialmente à Katiane, por toda a força e parceria no início dessa jornada, e aos amigos de G130, Lucas e Tamires, por tornarem essa aventura mais leve.

À minha namorada, Amanda, pelo apoio, carinho e paciência, sobretudo nos desafios dos últimos meses.

Aos amigos da Petrobras, em especial à Marta, Carol Neves e Camylla, por terem apoiado e encorajado a continuidade do meu mestrado.

A todos os meus amigos de Limoeiro do Norte, em especial ao Alfredo e ao Saraiva, por, mesmo após tantos anos, continuarem sendo como irmãos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM REFORMADOR
AUTOTÉRMICO DE ETANOL COM SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Mateus Costa Pinheiro

Março/2025

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Programa: Engenharia Química

As mudanças climáticas impulsionadas pelas emissões antropogênicas de gases de efeito estufa têm motivado a comunidade científica a dedicar esforços na busca por alternativas energéticas sustentáveis. Desse modo, o propósito central deste trabalho foi realizar a modelagem, simulação dinâmica e otimização da eficiência de um reformador autotérmico de etanol com separação por membranas para produção de hidrogênio, destinado a aplicações automotivas de pequeno porte. O modelo foi fundamentado nos princípios de conservação da matéria, energia e quantidade de movimento, e sua simulação foi conduzida utilizando o método dos volumes finitos no ambiente de modelagem e simulação EMSO. Os resultados mostraram que, mesmo sob as restrições geométricas impostas pela aplicação, é viável atender com eficiência térmica satisfatória à demanda energética de um veículo compacto. No âmbito dinâmico, as respostas observadas, tanto para a temperatura da membrana quanto para a produção de hidrogênio, evidenciaram a necessidade de controle automático e de um sistema de armazenamento de energia para gerenciar os transientes inerentes à aplicação proposta.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MODELING, SIMULATION, AND OPTIMIZATION OF AN AUTOTHERMAL
ETHANOL REFORMER WITH MEMBRANE SEPARATION FOR
HYDROGEN PRODUCTION

Mateus Costa Pinheiro

March/2025

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Department: Chemical Engineering

Climate change driven by anthropogenic greenhouse gas emissions has motivated the scientific community to focus efforts on the search for sustainable energy alternatives. Thus, the central objective of this study was to carry out the modeling, dynamic simulation, and efficiency optimization of an autothermal ethanol reformer with membrane separation for hydrogen production, aimed at small-scale automotive applications. The model was based on the fundamental principles of mass, energy, and momentum conservation, and its simulation was performed using the finite volume method in the EMSO modeling and simulation environment. The results showed that, even considering the geometric constraints imposed by the application, it is feasible to meet the energy demand of a compact vehicle with satisfactory thermal efficiency. From a dynamic perspective, the observed responses, both for membrane temperature and hydrogen production, highlighted the need for automatic control and an energy storage system to manage the transients inherent to the proposed application.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Símbolos	xvi
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Estruturação do Trabalho	4
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Transição Energética e Hidrogênio	5
2.2 Aplicações do Hidrogênio	8
2.2.1 Combustão Direta	8
2.2.2 Produção de Combustíveis via Fischer-Tropsch	9
2.2.3 Hidrorrefino	10
2.2.4 Células a Combustível	10
2.2.5 Produção de Amônia	13
2.2.6 Aplicações Aeroespaciais e Marítimas	14
2.3 Tecnologias de Produção do Hidrogênio	15
2.3.1 Reforma a Vapor do Metano e de Hidrocarbonetos Leves	15
2.3.2 Gaseificação de Carvão e Hidrocarbonetos Pesados	17
2.3.3 Outras Técnicas de Reforma do Metano	19

2.3.4	Bioetanol e Produção de Hidrogênio	22
2.3.5	Eletrólise da Água	27
2.4	Reatores com Membrana	28
2.5	Trabalhos e Lacunas na Área de Modelagem	31
3	Metodologia	35
3.1	Modelo Matemático do Reator	35
3.2	Otimização do Reformador	43
3.3	Demanda de Hidrogênio	47
3.4	Metodologia Numérica	48
3.4.1	Discretização do Modelo	48
3.4.2	Análise de Convergência da Malha	52
3.4.3	Técnica de Otimização	53
3.4.4	Automação	57
4	Resultados e Discussões	59
4.1	Convergência da Malha	59
4.2	Análise de Sensibilidade do Modelo	59
4.3	Ajuste do Metamodelo	60
4.4	Projeto Ótimo do Reformador	72
4.5	Simulação da Configuração Ótima em Regime Permanente	76
4.6	Simulação da Configuração Ótima em Regime Transiente	81
4.6.1	Sistema na Ausência de Controlador	81
4.6.2	Implementação de um Sistema de Controle Automático	84
5	Conclusões	89
5.1	Considerações Finais	89
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	91
	Referências Bibliográficas	93
A	Fenomenologia do Modelo Matemático	106

B	Equações Constitutivas e Correlações Utilizadas	118
B.1	Calor de reação	118
B.2	Espessura da parede dos tubos internos	119
B.3	Número de tubos no feixe tubular e geometria do permeado	120
B.4	Porosidade do leito catalítico	121
B.5	Propriedades do catalisador	122
B.6	Viscosidade das espécies e da mistura	122
B.7	Condutividade térmica das espécies e da mistura	123
B.8	Coefficientes de película e global para troca térmica	124
B.9	Trabalhos de compressão e bombeamento	125
C	Discretização da Direção Axial	127

Lista de Figuras

2.1	Evolução temporal do suprimento energético total pelas diferentes fontes no mundo desde 1990.	6
2.2	Esquema simplificado de uma PEMFC.	11
2.3	Esquema convencional de produção de hidrogênio via reforma a vapor do gás natural.	16
2.4	Esquema genérico de um reator catalítico com separação por membrana.	29
3.1	Esquema do reformador de etanol com separação por membranas.	36
3.2	Esquema do reator com principais parâmetros geométricos e operacionais.	36
3.3	Elementos genéricos do interior da malha de volumes finitos.	50
4.1	Resultados da análise de sensibilidade de η_T para cada um dos nove parâmetros de projeto otimizáveis.	61
4.2	Resultados da análise de sensibilidade de $F_{H_2,P}$ para cada um dos nove parâmetros de projeto otimizáveis.	62
4.3	Resultados da análise de sensibilidade de T_m^{\max} para cada um dos nove parâmetros de projeto otimizáveis.	63
4.4	Influência de $D_{o,i}$ em diferentes parâmetros do reformador.	64
4.5	Gráfico de paridade de $\hat{\eta}_T$ para o conjunto de dados completo.	68
4.6	Qualidade geral do ajuste de $\hat{\eta}_T$ para cada parâmetro otimizável.	69
4.7	Gráfico de paridade de $\hat{F}_{H_2,P}$ para o conjunto de dados completo.	70
4.8	Qualidade geral do ajuste de $\hat{F}_{H_2,P}$ para cada parâmetro otimizável.	71

4.9	Gráfico de paridade de $\hat{T}_m^{\max.}$ para o conjunto de dados completo.	72
4.10	Qualidade geral do ajuste de $\hat{T}_m^{\max.}$ para cada parâmetro otimizável.	73
4.11	Perfis axiais das frações molares das espécies na zona de reação.	77
4.12	Perfis axiais das taxas de reação química na zona de reação.	77
4.13	Perfis axiais da temperatura, velocidade superficial e massa específica na zona de reação.	78
4.14	Perfis axiais da temperatura, velocidade de escoamento e fluxo de hidrogênio para o permeado.	80
4.15	Perfis axiais das pressões na zona de reação e no permeado.	80
4.16	Perfis axiais das temperaturas na zona de reação, no permeado e da membrana. O gráfico da direita é resultado de um <i>zoom</i> próximo ao pico de temperatura no reator.	81
4.17	Elevação das vazões de carga do reator de 40 % para 80 %.	82
4.18	Resposta dinâmica da produção de H ₂ e da conversão de CH ₄ frente à perturbação.	82
4.19	Perfis axiais de T em diferentes instantes de tempo e resposta dinâmica de $T(z = L)$	83
4.20	Resposta dinâmica da temperatura máxima da membrana e comparação com o valor limite.	84
4.21	Vazões de alimentação de ar para os casos Base, 1 e 2 e impacto na temperatura máxima da membrana.	85
4.22	Experimento de identificação para caracterização do sistema, em que o sinal de entrada corresponde ao percentual de abertura da válvula de ar e o sinal de saída corresponde à medição de $T_m^{\max.}$	86
4.23	Atuação do controlador mediante perturbação e comparação com os casos Base, 1 e 2.	87
4.24	Impacto do controlador na vazão de produção de hidrogênio.	87
4.25	Impacto do controlador na produção acumulada de hidrogênio.	88
A.1	Elemento de volume na zona de reação.	106

C.1	Esquema de discretização da malha em volumes finitos com numeração dos centroides e faces.	127
-----	--	-----

Lista de Tabelas

2.1	Reações químicas gerais do processo Fischer-Tropsch.	9
2.2	Reações básicas da gaseificação de carvão mineral, em que C indica carvão residual e MV, a matéria volátil.	18
2.3	Caminhos reacionais da reforma a vapor do etanol.	23
2.4	Expressões para as equações de taxa do modelo cinético da reforma autotérmica do etanol.	27
2.5	Parâmetros cinéticos das equações de taxa da reforma autotérmica do etanol.	27
2.6	Parâmetros de equilíbrio de adsorção das equações de taxa da reforma autotérmica do etanol.	28
3.1	Parâmetros utilizados no cálculo de $F_{H_2,P}$	49
3.2	Conjunto $\underline{\Pi}$ utilizado para análise de convergência da malha.	53
3.3	Conjuntos de parâmetros otimizáveis, $\underline{\Pi}$, utilizados nas análises de sensibilidade e construção dos modelos de regressão.	54
3.4	Conjunto inicial de parâmetros utilizado na rotina SLSQP.	56
4.1	Resultados da análise de convergência de malha para η_T e T_m^{\max}	60
4.2	$\underline{\Pi}$ ótimo oriundo da maximização de $\hat{\eta}_T$	72
4.3	Resultados da otimização de $\hat{\eta}_T$	74
4.4	Resultado da otimização numérica dos metamodelos avaliados no ponto ótimo para os metamodelos e o modelo de simulação.	75

4.5	Parâmetros de projeto e desempenho do reformador avaliado no ponto ótimo calculado pela otimização numérica e após refinamento manual.	76
4.6	Parâmetros da identificação do sistema e configuração do controlador PID.	85
B.1	Dados de entalpia de formação padrão para as espécies químicas.	119
B.2	Coefficientes de cálculo de $C_{p,k}$ para temperatura em K.	119
B.3	Constantes para cálculo da porosidade com partículas esféricas.	122
B.4	Composição e propriedades do catalisador.	122
B.5	Coefficientes de cálculo de μ_k em Pa s para temperatura em K.	123
B.6	Coefficientes de cálculo de k_k em W/m/K para temperatura em K.	124

Lista de Símbolos

$A_{B_{H_2}}$	Fator pré-exponencial para cálculo da permeabilidade da membrana, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$
A_f	Área frontal do veículo, m^2
$a_{i,n}$	n -ésimo parâmetro da função núcleo ψ_i
a_V	Aceleração do veículo, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
B_{H_2}	Permeabilidade da membrana ao hidrogênio, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$
C_D	Coefficiente de arrasto aerodinâmico do veículo
C_k	Concentração molar da espécie k , $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_p	Calor específico da mistura gasosa à pressão constante em base molar, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c_p	Calor específico da mistura gasosa à pressão constante em base mássica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{p,c}$	Calor específico do catalisador em base mássica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{p,P}$	Calor específico do gás no permeado à pressão constante em base molar, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{p,k}$	Calor específico da espécie k à pressão constante em base molar, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$c_{p,k}$	Calor específico da espécie k à pressão constante em base mássica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{p,k,c}$	Calor específico de um componente k do catalisador em base mássica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_T	Concentração molar total na zona de reação, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_{T,P}$	Concentração molar total no permeado, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
D_b	Diâmetro do feixe tubular, m
$D_{h,P}$	Diâmetro hidráulico do permeado, m
$D_{i,i}$	Diâmetro interno dos tubos internos do reator, m
$D_{i,o}$	Diâmetro interno do tubo externo/casco do reator, m
$D_{o,i}$	Diâmetro externo dos tubos internos do reator, m
d_p	Diâmetro das partículas no leito catalítico, m
$\dot{E}_{\text{Aux.}}$	Gastos energéticos auxiliares na reforma com separação por membrana, W
$E_{B_{\text{H}_2}}$	Coefficiente exponencial para cálculo da permeabilidade da membrana, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
\hat{e}_z	Vetor unitário na direção axial
F_{ar}	Vazão total de ar alimentada ao reator, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$F_{\text{CH}_4,\text{SMR}}$	Vazão molar de metano consumido via reforma a vapor, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$\dot{F}_{\text{Comp.}}$	Vazão molar de gás comprimido, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	Vazão molar de etanol consumido no reformador, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$F_{\text{H}_2\text{O}}$	Vazão total de água alimentada ao reator, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

$F_{\text{H}_2,P}$	Vazão molar de hidrogênio produzida no permeado, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$F_{\text{H}_2,\text{SMR}}$	Vazão molar de hidrogênio produzido via reforma a vapor do metano, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$\hat{F}_{\text{H}_2,P}$	Modelo aproximado para $F_{\text{H}_2,P}$, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
f_{rl}	Constante de resistência ao rolamento
f_v	Fator de atrito para o escoamento em meio poroso
g	Aceleração da gravidade, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
G_0	Fluxo mássico na entrada de um leito poroso, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
$h_{0,g}$	Entalpia da mistura gasosa em um estado de referência em base mássica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
$h_{0,k}$	Entalpia da espécie k em um estado de referência em base mássica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
$h_{a,g}$	Entalpia absoluta em base mássica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
$H_{a,k}$	Entalpia absoluta da espécie k em base molar, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$h_{a,k}$	Entalpia absoluta da espécie k em base mássica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
h_c	Entalpia do catalisador, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
$H_{f,k,298\text{K}}^\circ$	Entalpia de formação padrão da espécie k em base molar, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
H_{s,H_2}	Entalpia sensível do hidrogênio calculada nas condições da zona de reação, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$H_{s,\text{H}_2,P}$	Entalpia sensível do hidrogênio calculada nas condições do permeado, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$H_{s,g}$	Entalpia sensível da mistura gasosa em base molar, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$h_{s,g}$	Entalpia sensível da mistura gasosa em base mássica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

$h_{s,k}$	Entalpia sensível da espécie k em base mássica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
$H_{s,P}$	Entalpia sensível do gás no permeado em base molar, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
h_w	Coefficiente de transferência de calor na zona de reação, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
$h_{w,P}$	Coefficiente de transferência de calor no permeado, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
J_{H_2}	Fluxo molar de hidrogênio transmembrana, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
\vec{j}_k	Vetor fluxo mássico difusivo da espécie k , $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
J_k	Fluxo molar transmembrana da espécie k , $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
$j'_{k,m}$	Taxa mássica de transporte da espécie k por meio da membrana por unidade de volume, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
K	Produto entre a constante de armadura do motor elétrico e o fluxo magnético, $\text{V} \cdot \text{s}$
k	Condutividade térmica da mistura gasosa, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
K_1	Ganho de um sistema de 1 ^a ordem
K_c	Ganho do controlador PID
K_j	Constante de equilíbrio da reação química j , Pa^n
k_j	Constante cinética da reação química j , $\text{mol} \cdot \text{Pa}^n \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
K_k	Constante de equilíbrio de adsorção da espécie k , Pa^{-n}
k_k	Condutividade térmica da espécie k pura, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
k_P	Condutividade térmica no permeado, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
k_{SS}	Condutividade térmica do aço inoxidável, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
L	Comprimento total do reator na direção axial, m
LHV_{CH_4}	Poder calorífico inferior do metano, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$LHV_{C_2H_5OH}$	Poder calorífico inferior do etanol, $J \cdot mol^{-1}$
LHV_{H_2}	Poder calorífico inferior do hidrogênio, $J \cdot mol^{-1}$
\dot{m}_L	Vazão mássica de líquido bombeado, $kg \cdot s^{-1}$
M_g	Massa molar da mistura gasosa na zona de reação, $kg \cdot mol^{-1}$
M_{H_2}	Massa molar do hidrogênio, $kg \cdot mol^{-1}$
m_V	Massa do veículo, kg
n	Fator de segurança para a espessura do tubo
N_k	Fluxo molar da espécie k , $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$
N_ϕ	Número de funções núcleo do metamodelo de $F_{H_2,P}$
N_ψ	Número de funções núcleo do metamodelo de η_T
N_p^{zz}	Fluxo de quantidade de movimento de direção z ao longo da coordenada axial, Pa
N_t	Número total de tubos internos do reformador
N_{tp}	Número de passes dos tubos do reformador
N_z	Número de elementos na direção axial de uma malha discretizada em volumes finitos
N'_z	Número de elementos da malha antes de seu refinamento
N''_z	Número de elementos da malha após seu refinamento
P	Pressão na zona de reação, Pa
p_{PID}	Sinal de saída do controlador
P_0	Pressão na entrada de um leito poroso, Pa
\bar{p}_{PID}	Sinal em estado estacionário

\dot{p}_{FC}	Energia elétrica produzida pela célula a combustível por mol de H ₂ consumido, J · mol ⁻¹
$P_{H_2,P}^I$	Pressão parcial do hidrogênio na interface da membrana na região do permeado, Pa
$P_{H_2,ZR}^I$	Pressão parcial do hidrogênio na interface da membrana na zona de reação, Pa
P_k	Pressão parcial da espécie k , Pa
P_L	Pressão na saída de um leito poroso, Pa
P'	Pressão na sucção de bomba ou compressor, Pa
P''	Pressão na descarga de bomba ou compressor, Pa
P_P	Pressão no permeado, Pa
\underline{q}	Vetor fluxo térmico, W · m ⁻²
\dot{Q}_c	Taxa de transferência de calor por meio da superfície das partículas de catalisador, W
\underline{q}_F	Fluxo de calor de Fourier, W · m ⁻²
$\dot{q}_{F,v}$	Taxa de transferência de calor de Fourier por unidade de volume, W · m ⁻³
\dot{Q}_m	Taxa de transferência de calor por meio da superfície da membrana, W
$\dot{Q}_{m,v}$	Taxa volumétrica de calor transferido por meio da membrana, W · m ⁻³
\dot{q}_v	Taxa volumétrica de produção de calor, W · m ⁻³
R	Constante universal dos gases perfeitos, J · mol ⁻¹ · K ⁻¹

r	Coordenada radial, m
R_j^m	Taxa molar em base mássica de catalisador da reação química j , $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
r_k^m	Taxa de geração molar em base mássica de catalisador da espécie k , $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
$r_{k,m}^v$	Taxa mássica de reação da espécie k em base volumétrica, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
r_k^v	Taxa de geração molar em base volumétrica da espécie k , $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
r_M	Resistência equivalente do motor elétrico, Ω
R_V	Raio da roda do veículo, m
S	Área da seção transversal ao escoamento nos tubos internos, m^2
S_c	Área total da superfície catalítica no elemento cilíndrico de volume, m^2
S_P	Área total da seção transversal ao escoamento no permeado, m^2
S_s	Área da superfície externa de um elemento cilíndrico de volume, m^2
S_y	Tensão mínima de escoamento, Pa
T	Temperatura na zona de reação, K
t	Coordenada temporal, s
T_0	Temperatura do estado de referência no cálculo da entalpia absoluta, K
T'	Temperatura na sucção do compressor, K
T''	Temperatura na descarga do compressor, K
T_m	Temperatura da membrana, K

$T_m^{\max.}$	Maior temperatura da membrana em um dado instante de tempo, K
$\hat{T}_m^{\max.}$	Modelo aproximado para $T_m^{\max.}$, K
$T_{\text{orv.}}$	Temperatura de orvalho calculada nas condições de pressão e composição da carga do reator, K
T_P	Temperatura no permeado, K
U	Coefficiente global de transferência de calor entre a zona de reação e a região do permeado, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
u_g	Energia interna em base mássica, $J \cdot kg^{-1}$
u_z	Velocidade superficial de escoamento no meio poroso, $m \cdot s^{-1}$.
V_c	Volume ocupado pelo catalisador no volume de controle, m^3
V_f	Volume ocupado pelo fluido no volume de controle, m^3
v_g	Volume específico do gás em base mássica, $m^3 \cdot kg^{-1}$
v_V	Velocidade de deslocamento do veículo, $m \cdot s^{-1}$
\underline{v}_{VC}	Vetor velocidade do volume de controle, $m \cdot s^{-1}$
v_z	Velocidade de escoamento na direção axial na zona de reação, $m \cdot s^{-1}$
$v_{z,P}$	Velocidade de escoamento na direção axial no permeado, $m \cdot s^{-1}$
\underline{v}_P	Vetor velocidade de escoamento no permeado, $m \cdot s^{-1}$
\underline{v}	Vetor velocidade de escoamento na zona de reação, $m \cdot s^{-1}$
$\dot{W}_{\text{Bomb.}}$	Trabalho de bombeamento de líquido genérico, W
$\dot{W}_{\text{Comp.}}$	Trabalho de compressão gasosa genérico, W
$w_{k,c}$	Fração mássica do componente k nas partículas de catalisador
X_{CH_4}	Conversão de metano pela reforma a vapor

x_k	Fração mássica da espécie k na mistura
y_k	Fração molar da espécie k na mistura
Y_m	Sinal da medição da variável controlada
Y_{sp}	Ponto de ajuste (ou <i>set point</i>) do controlador
Z	Fator de compressibilidade do gás
z	Coordenada axial, m
z_m^f	Valor da coordenada axial na face m de um elemento de volume qualquer, m

Letras Gregas

α	Coeficiente do metamodelo de η_T
β	Coeficiente do metamodelo de $F_{H_2,P}$
χ_m	Valor médio de uma variável qualquer em um elemento de volume m
ΔS	Soma de todas as áreas do volume de controle, m ²
ΔV	Volume de um elemento cilíndrico, m ³
Δz	Comprimento de um elemento cilíndrico de volume, m
$\Delta \eta_T$	Módulo da variação na eficiência térmica do reformador após refinamento da malha de N'_z para N''_z
δ_m	Espessura da membrana, m
ΔH_j	Entalpia da reação química j , J · mol ⁻¹
$\Delta H_{j,298\text{K}}^\circ$	Entalpia da reação química j no estado de referência, J · mol ⁻¹
δt_{min}	Espessura mínima da parede de um tubo, m

$\Delta T_m^{\max.}$	Módulo da variação na temperatura máxima da membrana após refinamento da malha de N'_z para N''_z , K
ΔX	Perturbação aplicada na variável manipulada
ΔY	Variação no sinal de medição da variável controlada mediante perturbação na variável manipulada
ε	Porosidade do leito catalítico
$\eta_{\text{Bomb.}}$	Eficiência de bombeamento
$\eta_{\text{Comp.}}$	Eficiência de compressão
η_{FC}	Eficiência de uma célula a combustível
$\hat{\eta}_T$	Modelo aproximado para η_T
η_{SMR}	Eficiência térmica do processo tradicional de produção de H_2 via SMR
η_T	Eficiência térmica do reformador de etanol com separação por membranas
γ	Coefficiente do metamodelo de $T_m^{\max.}$
κ	Parâmetro genérico de correlações
λ	Razão entre calores específicos a pressão e volume constantes
μ	Viscosidade dinâmica da mistura gasosa, Pa · s
μ_k	Viscosidade dinâmica da espécie k pura, Pa · s
μ_P	Viscosidade do gás no permeado, Pa · s
$\nu_{k,j}$	Coefficiente estequiométrico da espécie k na reação química j
ϕ_i	i -ésima função núcleo do metamodelo de $F_{\text{H}_2,P}$

$\bar{\Pi}$	Conjunto de parâmetros passíveis de otimização
ψ_i	i -ésima função núcleo do metamodelo de η_T
ρ	Massa específica em geral, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_{ar}	Massa específica do ar, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_b	Densidade de catalisador na zona de reação, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_c	Massa específica das partículas de catalisador, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_g	Massa específica da mistura gasosa na zona de reação, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\rho_{g,P}$	Massa específica do gás no permeado, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_k	Concentração mássica da espécie k , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\rho_{k,c}$	Massa específica de um componente k do catalisador, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_L	Massa específica de um líquido bombeado, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
σ_i	Ponto de máximo da função núcleo ψ_i para $i = 4, 5, 6$ ou 8
τ_1	Constante de tempo de um sistema de 1 ^a ordem, s
τ_D	Tempo derivativo do controlador PID, s
τ_I	Tempo integral do controlador PID, s
τ_{zz}	Tensor tensão viscosa, Pa
θ	Coordenada angular
θ_t	Inclinação do terreno
φ_v	Função de dissipação viscosa, $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$
ξ	Valor observado resultante do modelo de simulação
$\bar{\xi}$	Média dos valores observados resultantes do modelo de simulação

$\hat{\xi}$ Valor previsto pelo modelo simplificado

Subscritos

j Denota uma reação química (1, 2, 3 ou 4)

k Denota espécie química presente na zona de reação ou no permeado (C₂H₅OH, O₂, H₂O, CH₄, H₂, CO, CO₂ ou N₂)

m Denota um elemento qualquer na malha de volumes finitos, com $m \in [1, N_z]$

P Refere-se à região do permeado

Sobrescritos

m Denota base mássica de catalisador para taxas de reação química

Siglas

AE Eletrólise Alcalina (do inglês *Alkaline Electrolysis*)

ATR Reforma Autotérmica (do inglês *Autothermal Reforming*)

CCUS Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (do inglês *Carbon Capture, Utilization, and Storage*)

CSTR Reator Contínuo de Tanque Agitado (do inglês *Continuous Stirred Tank Reactor*)

DOR Reforma por Oxidação a Seco (do inglês *Dry Oxidative Reforming*)

DR Reforma a Seco (do inglês *Dry Reforming*)

EAD Equações Algébrico-Diferenciais

ESR Reforma a Vapor do Etanol (do inglês *Ethanol Steam Reforming*)

GLP Gás Liquefeito de Petróleo

GTL	Gás para Líquido (do inglês <i>Gas-to-Liquid</i>)
IEA	Agência Internacional de Energia (do inglês <i>International Energy Agency</i>)
MBSO	Otimização por Simulação Baseada em Metamodelos (do inglês <i>Metamodel-Based Simulation Optimization</i>)
MVF	Método dos Volumes Finitos
MV	Matéria Volátil
PEME	Eletrólise com Membrana Trocadora de Prótons (do inglês <i>Proton Exchange Membrane Electrolysis</i>)
PEMFC	Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (do inglês <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
POR	Reforma por Oxidação Parcial (do inglês <i>Partial Oxidative Reforming</i>)
PSA	Adsorção por Variação de Pressão (do inglês <i>Pressure Swing Adsorption</i>)
SC	Superfície de Controle
SLSQP	Programação de Mínimos Quadrados Sequencial (do inglês <i>Sequential Least Squares Programming</i>)
SMR	Reforma a Vapor do Metano (do inglês <i>Steam Methane Reforming</i>)
SOE	Eletrólise de Óxido Sólido (do inglês <i>Solid Oxide Electrolysis</i>)
SSE	Soma dos Quadrados dos Erros (do inglês <i>Sum of Squares for Error</i>)
TSS	Soma Total dos Quadrados (do inglês <i>Total Sum of Squares</i>)
VC	Volume de Controle
WGS	Reação de Deslocamento Gás-Água (do inglês <i>Water-Gas Shift</i>)

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo introduz a problemática levantada neste trabalho, destacando sua motivação no atual contexto de transição energética, seus propósitos centrais e a maneira como foi estruturado.

1.1 Motivação

Impulsionada pela urbanização, pelo crescimento populacional e pelo desenvolvimento econômico em países emergentes, de acordo com dados da [IEA \(2019\)](#), uma elevação de 1,3% ao ano no consumo energético mundial é esperada até 2040. Caso esse crescimento seja suprido por meio de combustíveis fósseis – que, em 2021, atendiam 80% dessa demanda ([IEA, 2023a](#)) –, as emissões antropogênicas de dióxido de carbono tenderão a intensificar ainda mais as mudanças climáticas no planeta. De fato, de acordo com [VAN RUIJVEN *et al.* \(2019\)](#), as próprias mudanças no clima global podem aumentar o consumo de energia, pois, com eventos extremos de altas temperaturas cada vez mais frequentes, o crescimento na busca por serviços de resfriamento e condicionamento de ambientes também tende a aumentar, além da maior necessidade de irrigação na indústria agrícola nos períodos de cultivo.

É nesse contexto que o hidrogênio tem atraído a atenção da comunidade científica nos últimos anos: trata-se de um gás com o maior poder calorífico em base mássica entre os compostos conhecidos (capaz de atuar como portador e vetor de energia) e

sua oxidação não resulta na emissão de gases de efeito estufa (AMIN *et al.*, 2022). Todavia, a produção de hidrogênio verdadeiramente isento de impactos ambientais não deve ter origem fóssil, e, atualmente, mais de 90% do H₂ produzido no planeta advém do processamento de gás natural, hidrocarbonetos pesados e carvão mineral (MURADOV e VEZIROĞLU, 2005).

No entanto, de acordo com CHEN *et al.* (2023), entre as técnicas capazes de dar origem ao hidrogênio por fontes energéticas renováveis (conhecido como “hidrogênio verde”), a reforma de biorrecursos, tais como metanol e etanol, ganha particular interesse em virtude da possibilidade de serem produzidos a partir da fermentação anaeróbica de biomassa. Entre os dois álcoois citados, o C₂H₅OH ainda conta com a vantagem de possuir mais átomos de hidrogênio por molécula, dispor de uma tecnologia de produção bastante consolidada, oferecer densidade energética superior e proporcionar manuseabilidade mais segura.

No que concerne à infraestrutura interna de produção e distribuição de etanol, o Brasil se encontra em uma situação bastante privilegiada. De acordo com MICHELLON *et al.* (2008), em virtude do conflito armado entre Israel, Egito e Síria ocorrido em setembro de 1973, o mercado internacional de petróleo foi seriamente afetado, atingindo, inclusive, o Brasil que, à época, importava cerca de 80% da sua demanda. Em meio a este primeiro choque (que viria a se repetir em 1979 mediante um outro conflito entre o Irã e o Iraque), o governo brasileiro lançou o Programa Nacional do Álcool (popularmente conhecido como Proálcool), que em sua primeira fase objetivava o desenvolvimento de etanol anidro a ser utilizado como aditivo para a gasolina, reduzindo, assim, a importação de petróleo. Em uma segunda fase, entre o fim da década de 1970 e início da década de 1980, o Proálcool almejava também a produção de álcool hidratado, visando o abastecimento de veículos movidos exclusivamente a etanol.

De acordo com DE ANDRADE *et al.* (2009), apesar de o pleno sucesso do Proálcool (que acabou desestimulado nos anos seguintes) não ter sido alcançado, o Brasil figura entre os maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar e etanol, tendo como

principal vantagem os baixos custos de produção proporcionados por fatores como o uso do bagaço da cana como fonte de energia na produção, o nível de insolação e a regularidade do índice pluviométrico no país, entre outros.

Desse modo, levando-se em conta todo o panorama de migração da matriz energética mundial, é indiscutível a importância do desenvolvimento de trabalhos de pesquisa na área de geração de hidrogênio, sobretudo quando obtido por fontes renováveis. No que diz respeito à aplicação, é notável o fato de que, segundo [BALL e WEEDA \(2015\)](#), atualmente o setor de transportes (sobretudo o rodoviário) é responsável por quase 25% do uso de energia mundial e as consequentes emissões antropogênicas de dióxido de carbono. Em um país com infraestrutura madura para produção e distribuição de bioetanol, a produção de hidrogênio para este fim a partir de tal biocombustível ganha especial interesse.

Finalmente, no que diz respeito às aplicações automotivas e ao uso de hidrogênio, as células a combustível com membrana trocadora de prótons têm se mostrado bastante promissoras como dispositivos de geração de energia elétrica, destacando-se por sua elevada eficiência de conversão e pela ausência de emissões de compostos prejudiciais ao meio ambiente ([LARMINIE *et al.*, 2003](#)).

1.2 Objetivos

O propósito central deste trabalho consiste em modelar, simular e otimizar um reformador autotérmico de etanol para produção de hidrogênio destinado a aplicações automotivas de pequeno porte. Nesse escopo geral, foram definidos os objetivos específicos a seguir:

- Fundamentando-se nos princípios de conservação da matéria, da energia e da quantidade de movimento, realizar a modelagem matemática de um reator multitubular de leito fixo com separação por membranas para produção de hidrogênio a partir da reforma autotérmica do etanol;
- Estimar a quantidade de hidrogênio necessária para abastecer um veículo elé-

trico de pequeno porte movido por uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons;

- No contexto de sua aplicação, otimizar diversos parâmetros de projeto do reformador para maximizar a eficiência térmica do equipamento;
- Estudar a dinâmica do reator por meio de simulações transientes, incluindo a implementação de um controlador.

1.3 Estruturação do Trabalho

Contando com a introdução, esta dissertação é composta por cinco capítulos e três apêndices. No segundo capítulo, apresenta-se uma revisão abrangente a respeito do atual cenário de transição energética, o papel do hidrogênio nesse contexto, bem como suas aplicações e tecnologias de produção. Também são discutidos reatores com separação por membrana e as lacunas existentes na literatura científica no âmbito de trabalhos de modelagem e simulação.

Em conjunto com os apêndices deste trabalho, o terceiro capítulo descreve as técnicas matemáticas e numéricas adotadas para desenvolver o modelo fenomenológico, executar as diversas simulações estacionárias e dinâmicas, além de conduzir a otimização do projeto do reformador.

Por fim, o quarto capítulo apresenta os principais resultados obtidos e suas respectivas discussões, analisando a viabilidade da aplicação proposta. Já o quinto capítulo traz as conclusões derivadas desses resultados e sugestões para trabalhos futuros, apontando próximos passos para o aprofundamento do estudo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, é apresentada uma revisão da literatura científica a respeito do contexto global de transição energética e o papel do hidrogênio nessa problemática. Algumas das aplicações mais promissoras do H₂ e suas tecnologias de produção com maior potencial de viabilidade no curto e médio prazo também são discutidas. Por fim, apresenta-se o uso de reatores com membrana no contexto das estratégias de intensificação de processos e um panorama da atual situação da literatura a respeito de trabalhos de modelagem e simulação em tal área.

2.1 Transição Energética e Hidrogênio

Formados a partir da ação combinada da pressão e da temperatura sobre restos preservados de vegetais e animais ao longo de milhões de anos, combustíveis fósseis tais como petróleo, gás natural e carvão mineral foram e continuam sendo a fonte primária de energia da civilização humana, influenciando decisivamente na economia e modernização tecnológica globais ([ROBERT CURLEY MANAGER, 2011](#)). Como é possível constatar na [Figura 2.1](#), dados levantados pela [IEA \(2023a\)](#) revelaram que, em 2021, juntos, os combustíveis fósseis ainda eram responsáveis por cerca de 80% do suprimento energético do planeta, ao passo que biocombustíveis e resíduos contribuía com menos de 10% de tal demanda.

Contudo, apesar de percebidas há não muito tempo, as consequências de reemitir

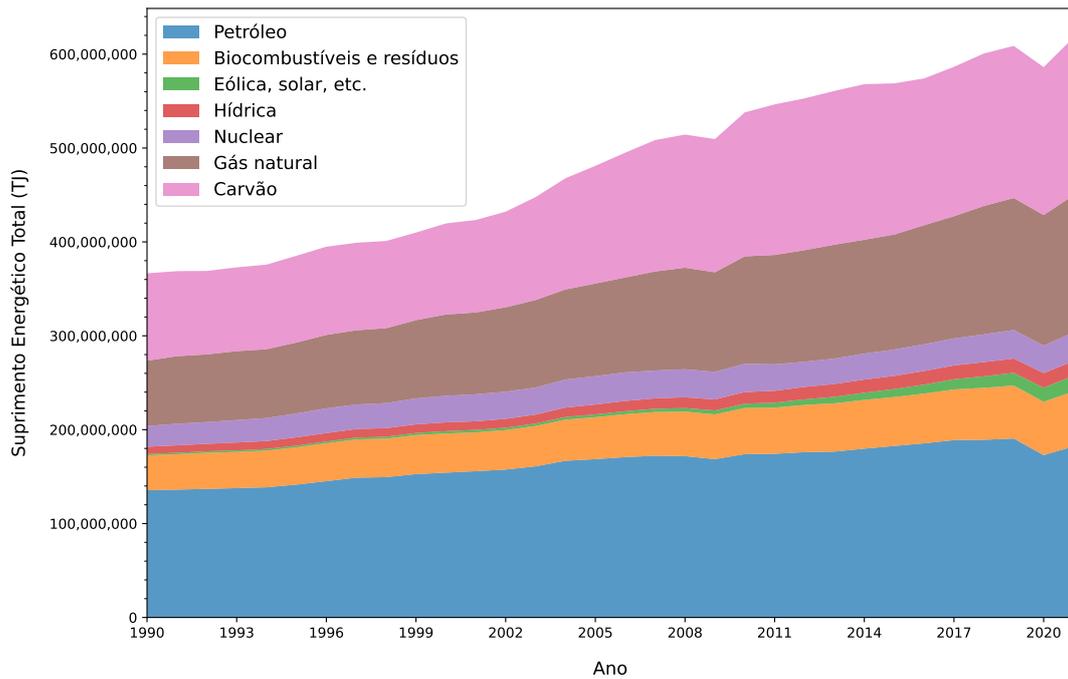


Figura 2.1: Evolução temporal do suprimento energético total pelas diferentes fontes no mundo desde 1990.

Fonte: [IEA \(2023a\)](#).

para a atmosfera o carbono extraído da terra na forma de CO_2 podem ser desastrosas. A atmosfera é transparente à radiação incidente recebida do sol (luz visível), porém reflete parte da energia solar emitida pela Terra na forma de radiação infravermelha. Mesmo em pequenas quantidades, o dióxido de carbono (e outros gases como metano, óxido nitroso e ozônio) é capaz de modificar a transparência da atmosfera a este tipo de radiação, fenômeno que aquece a superfície do planeta. Trata-se do efeito estufa, que, potencializado pela ação antropogênica, tem acarretado o aquecimento global ([ROJEY, 2009](#)).

Atualmente, o CO_2 produzido pela ação humana possui um potencial de aquecimento via efeito estufa de 0,7% acima do nível natural da atmosfera. Apesar de não parecer muito, para comparação, análises de bolhas de ar aprisionadas no núcleo de geleiras revelaram que a composição do ar de épocas com incrementos de temperaturas da ordem de 5°C (e que resultaram em aumento nos níveis dos oceanos de vários metros) possuía potencial de aquecimento de apenas 3% ([SANGSTER, 2010](#)). Desse modo, a transição para uma nova configuração energética global que se faz urgente

no presente, diferente de outras que ocorreram no passado, não é mais motivada pelo progresso tecnológico (como quando o carvão foi substituído pelo petróleo para locomoção na era automotiva e de aviação), mas pelas necessidades ambientais do planeta (ROJEY, 2009).

Neste cenário, como revelam os dados da IEA (2023b), uma quantidade significativa de investimentos tem sido direcionada ao desenvolvimento de fontes energéticas alternativas, tais como eólica, solar, hidrelétrica e geotérmica. O investimento anual que, em 2015, era de US\$ 1,3 trilhão em combustíveis fósseis contra US\$ 1,1 trilhão em energia considerada limpa, em 2023 passou a ser de US\$ 1,1 trilhão contra US\$ 1,8 trilhão, respectivamente. Contudo, essas fontes não são capazes de produzir, por si só, combustíveis líquidos ou gasosos para transportes (OKOLIE *et al.*, 2021). Além disso, as flutuações inerentes, devido à natureza intermitente das fontes renováveis, podem restringir seu uso (SPERLING e CANNON, 2004).

É neste contexto que o hidrogênio é encarado como um portador e veículo de energia muito promissor, além de um combustível sustentável para o futuro. Nas condições normais de temperatura e pressão, o hidrogênio existe como um gás diatômico que é inodoro, sem cor, não corrosivo e sem sabor. Dentre os combustíveis comumente empregados em processos de oxidação para obtenção de energia, possui ainda o maior poder calorífico, sendo 2,6 vezes superior ao do gás natural, 4,8 vezes maior do que o do etanol e 3 vezes maior do que o da gasolina (NANDA *et al.*, 2017). Ademais, o H₂ pode ser utilizado na produção comercial de hidrocarbonetos líquidos e de produtos químicos sintéticos via síntese de Fischer-Tropsch (DOS SANTOS e ALENCAR, 2020), é capaz de queimar sem emitir compostos nocivos ao ser humano ou ao meio ambiente (liberando unicamente água, o que o torna superior em termos de emissões mesmo quando comparado a outros biocombustíveis) (NATH e DAS, 2011), além das vantagens que apresenta como veículo de energia quando comparado à eletricidade, tais como a maior facilidade para servir como combustível de transportes e matéria-prima e a capacidade de ser estocado em grandes quantidades (SPERLING e CANNON, 2004).

2.2 Aplicações do Hidrogênio

2.2.1 Combustão Direta

De acordo com [DODDS *et al.* \(2015\)](#), a geração de calor em residências e na indústria é responsável por mais da metade de todo o consumo energético mundial e por um terço das emissões de dióxido de carbono relacionadas a atividades energéticas. Nesse contexto, a queima de um combustível livre de carbono como o hidrogênio se torna bastante atraente do ponto de vista ambiental. [ZINI e TARTARINI \(2012\)](#) destacam algumas das vantagens do H_2 frente a outros combustíveis tradicionais:

- O largo intervalo de inflamabilidade do hidrogênio, que varia de 4 a 75%, permite a combustão em mistura com outros gases e reduz ligeiramente a máxima temperatura da chama (fator determinante para a formação de NO_x térmico ([HESELTON, 2005](#))). Apesar de o intervalo mais largo sugerir problemas relacionados à segurança, tanto a gasolina quanto o óleo diesel possuem níveis de inflamabilidade mais baixos, de modo que pequenas quantidades desses combustíveis são suficientes para causar fogo;
- O hidrogênio pode substituir combustíveis convencionais em motores a combustão interna, sendo que a alta velocidade da chama gerada pela sua queima pode propiciar altos regimes de rotação aos motores. A queima do H_2 pode, inclusive, propiciar eficiências térmicas superiores às da gasolina ([GURZ *et al.*, 2017](#));
- Em comparação com os combustíveis fósseis, a queima do hidrogênio libera muito menos poluentes (ou até nenhum), como óxidos de carbono, material particulado, óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio.

[ZINI e TARTARINI \(2012\)](#) destacam ainda que, por ser composto pelo mais leve entre todos os elementos químicos, o H_2 se dissipa muito rapidamente em espaços abertos, em oposição a combustíveis como a gasolina, GLP e gás natural, que são mais pesados que o ar e representam risco muito superior nesse aspecto. Contudo, a

baixa condutividade elétrica do hidrogênio faz com que baixas cargas eletrostáticas sejam suficientes para inflamar uma mistura de H₂ e O₂. Além disso, sua chama emite muito menos calor e é quase invisível, o que dificulta sua detecção e pode impor dificuldades relacionadas à segurança.

2.2.2 Produção de Combustíveis via Fischer-Tropsch

Gás de síntese, um gás composto por uma mistura de CO e H₂ proveniente de processos de reforma a vapor, oxidação parcial ou gaseificação, pode ser utilizado diretamente como combustível, mas também na produção de combustíveis para transporte através do processo de Fischer-Tropsch, uma tecnologia denominada “gás para líquido” (ou GTL) que é capaz de produzir hidrocarbonetos mais pesados e álcoois (GRUBER *et al.*, 2021).

Em muitas das unidades comerciais que utilizam a síntese de Fischer-Tropsch, o gás de síntese utilizado como matéria-prima é proveniente da reforma do gás natural ou da gaseificação de carvão mineral, processos com altas emissões de gases de efeito estufa. Dessa forma, para minimizar os impactos ambientais associados ao consumo de tais combustíveis fósseis, a utilização do gás de síntese proveniente do processamento de biomassa tem gerado bastante interesse acerca da tecnologia GTL (OKOLIE *et al.*, 2021). A Tabela 2.1 a seguir lista algumas das reações químicas gerais presentes na produção de combustíveis através do processo de Fischer-Tropsch:

Tabela 2.1: Reações químicas gerais do processo Fischer-Tropsch.

Hydrocarboneto	Reação Química
Alcanos	$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{(2n+2)} + n\text{H}_2\text{O}$
Alcenos	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$
Álcoois	$\text{C}_2\text{H}_{(2n-1)}\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Carbonilas	$n\text{CO} + (2n-1)\text{H}_2 \longrightarrow (\text{CH}_2)_n\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

Fonte: MAHMOUDI *et al.* (2017).

A principal vantagem do processo em questão está na flexibilidade de seus produtos, pois, ainda que o foco não esteja na fabricação de combustíveis para transportes, outros compostos de alto valor agregado como nafta, olefinas e sólidos sintéticos

parafínicos podem ser obtidos (GRUBER *et al.*, 2021). Além disso, STEYNBERG (2004) destaca ainda que os hidrocarbonetos produzidos por esta rota possuem algumas vantagens em relação aos de origem fóssil, tais como propriedades de combustão superiores, alto ponto de fuligem e ausência de contaminantes como enxofre, nitrogênio e metais pesados. É válido ressaltar ainda que os processos GTL podem ser uma alternativa para os desafios relacionados com o armazenamento de hidrogênio e sua utilização em locais remotos (OKOLIE *et al.*, 2021).

2.2.3 Hidrorrefino

Responsável por uma fatia considerável do atual consumo de hidrogênio no planeta, a indústria do petróleo utiliza este gás nos processos de hidrotratamento e hidrocraqueamento de petróleo e de seus derivados (RAMACHANDRAN e MENON, 1998). O primeiro processo consiste em remover heteroátomos, tais como enxofre, oxigênio, nitrogênio, além de metais pesados das frações de petróleo, mantendo as ligações carbono-carbono saturadas. Esse processo visa não apenas a aprimorar as propriedades de combustão dos produtos, mas também a atender aos requisitos de emissões atmosféricas (DELMON *et al.*, 1997). Através das reações de hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação e hidrodesoxigenação, H_2S , NH_3 e H_2O são produzidos como contaminantes do processo.

Já o hidrocraqueamento, que ocorre em condições mais severas de temperatura, pressão parcial de hidrogênio e tempo de residência, envolve a quebra e a hidrogenação simultâneas de hidrocarbonetos mais pesados para produzir combustíveis mais leves com relação H/C superior (SPEIGHT, 2023).

2.2.4 Células a Combustível

Células a combustível são células galvânicas, dispositivos nos quais a energia livre proveniente de uma reação química é convertida em energia elétrica (CARRETTE *et al.*, 2000). Como esquematizado na Figura 2.2 para as células a combustível com membrana trocadora de prótons (ou PEMFC), elas são compostas por um eletrodo

carregado negativamente (o ânodo, onde o hidrogênio é oxidado), um eletrodo carregado positivamente (o cátodo, onde o oxigênio sofre redução) e uma membrana eletrolítica, cuja função principal é transportar os prótons do ânodo para o cátodo, onde reagem com o oxigênio e os elétrons para formar água. Os elétrons chegam ao cátodo por um circuito externo e tanto o cátodo quanto o ânodo contêm catalisador para acelerar os processos eletroquímicos (HOOGERS, 2002).

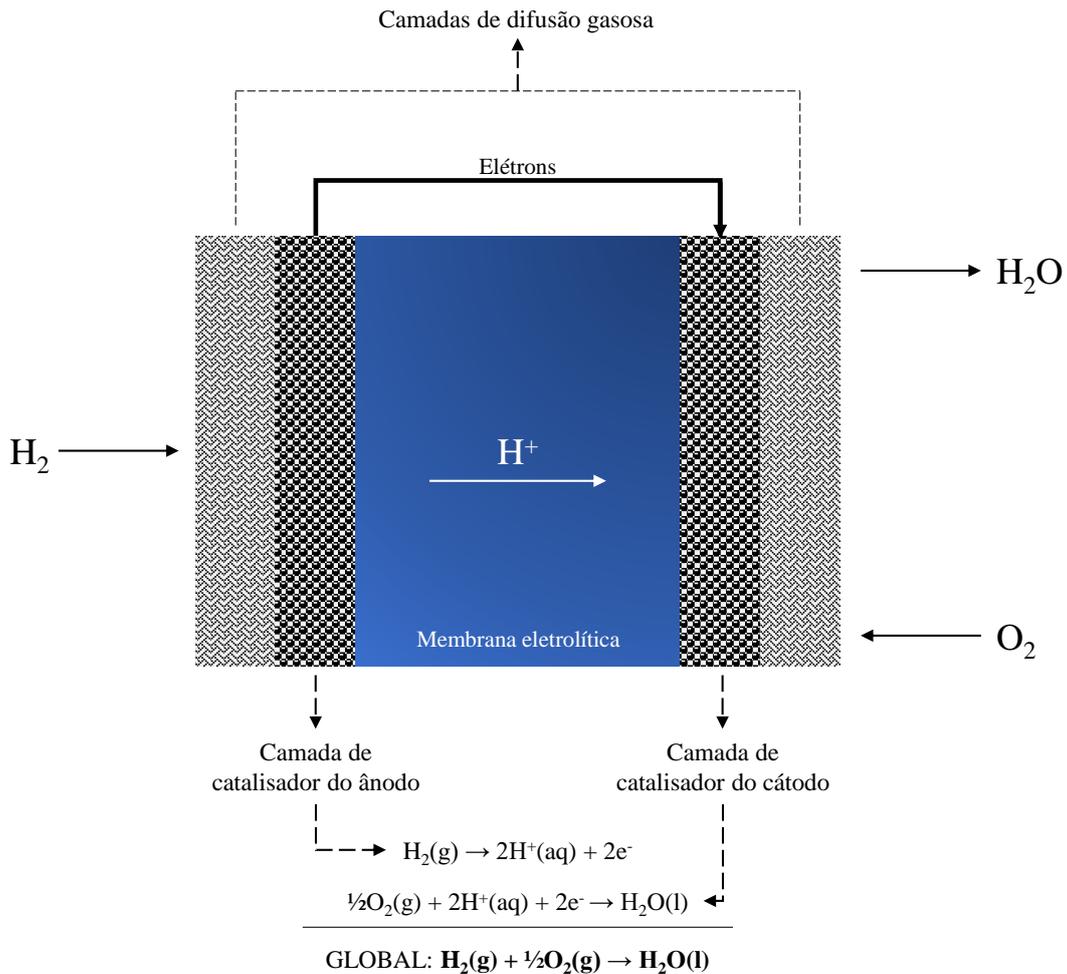


Figura 2.2: Esquema simplificado de uma PEMFC.

Fonte: Autor.

De acordo com LARMINIE *et al.* (2003), a principal desvantagem das células a combustível está associada ao seu custo. Todavia, os variados aspectos favoráveis, que são comuns a quase todos os diferentes tipos, conferem a elas uma vasta gama de aplicações. Entre as vantagens, destacam-se:

- Em geral, são dispositivos com eficiência superior às das máquinas a combus-

tão, sejam elas baseadas em pistão ou turbina, e esta é uma característica que se mantém tanto para sistemas pequenos, de baixa geração, quanto para os de larga escala. [VISHNYAKOV \(2006\)](#) destaca que, enquanto motores a combustão interna, operando com 20% de sua capacidade nominal, podem chegar a não muito mais do que 30% de eficiência, as células a combustível são capazes de atingir cerca de 60% em condições favoráveis;

- Os fundamentos do funcionamento dos dispositivos são bastante simples, com pouca ou nenhuma parte rotativa, de maneira que os sistemas de geração baseados em células a combustível são confiáveis e possuem longa vida útil;
- O subproduto do principal tipo de célula a combustível, aquela que consome hidrogênio, é água pura, de maneira que trata-se de um sistema considerado de “emissão zero”. Esta é uma das principais vantagens desses dispositivos para aplicação em veículos, uma vez que se busca eliminar a emissão de poluentes nos centros urbanos;
- São equipamentos silenciosos, mesmo os com sistemas auxiliares de processamento de combustível. Esta é uma característica particularmente importante tanto para aplicações portáteis quanto para sistemas estacionários de geração de energia elétrica.

Esses dispositivos são normalmente classificados de acordo com o tipo de eletrólito que é utilizado. Os principais tipos são: células a combustível alcalinas (que usam solução de KOH como eletrólito, são as mais eficientes, mas requerem combustível de alta pureza); com membrana trocadora de prótons (que utilizam um polímero condutor sólido como eletrólito, são o tipo mais simples e operam em baixas temperaturas, da ordem de 85 a 105 °C, e pressões entre 3 e 4 bar); com ácido fosfórico (que usam o ácido estabilizado em uma matriz de SiC como eletrólito e são amplamente utilizadas em aplicações comerciais estacionárias de geração); de carbonato fundido (que utilizam carbonato de LiK ou LiNa estabilizado em uma matriz de LiAlO_2 , operam em temperaturas mais elevadas e são capazes de reformar metano);

e de óxido sólido (que usam material sólido como eletrólito, evitando problemas de vazamento e também operam em temperaturas mais altas) (CARRETTE *et al.*, 2000).

Existem ainda as células a combustível que processam compostos como metanol e etanol diretamente, sem a etapa intermediária da reforma para produção do hidrogênio. No entanto, essa classe de células apresenta algumas desvantagens, como: o baixo ponto de ebulição e a toxicidade do metanol; a tendência do eletrólito de permitir o cruzamento do álcool do ânodo para o cátodo (gerando perdas de combustível e redução na vida útil do equipamento); o envenenamento do ânodo pela geração de intermediários indesejados (como o monóxido de carbono, acetaldeído e ácido acético); e a cinética de oxidação mais lenta (ABDULLAH *et al.*, 2014; KAMARUDIN *et al.*, 2013; RADICA *et al.*, 2023).

No que concerne à utilização de tais dispositivos, LARMINIE *et al.* (2003) dividem em aplicações estacionárias de geração combinada de calor e potência, para aplicações em pequena e larga escala, e em aplicações energéticas portáteis, nas quais se destacam veículos e equipamentos eletrônicos como computadores portáteis, telefones móveis e equipamentos militares. WEE (2007), por sua vez, destaca que as aplicações mais promissoras para esses dispositivos parecem ser em ônibus, veículos de recreação e veículos leves, enquanto YUE *et al.* (2021) indicam que o uso de motores elétricos alimentados por células a combustível movidas por hidrogênio fornece a solução para longas viagens, fator limitante para veículos movidos a bateria, destacando ainda que diversos fabricantes como a Toyota, Honda, Hyundai e BMW já possuem veículos confiáveis e de qualidade no mercado.

2.2.5 Produção de Amônia

Amônia é um dos produtos químicos mais importantes na indústria de fertilizantes, sendo produzido em larguíssima escala em todo o mundo. A maior parte dessa produção é voltada para aplicações agrícolas, mas ela também encontra uso na indústria farmacêutica, de polímeros, de sensores e explosivos, além do uso como

agente redutor e fluido refrigerante (OKOLIE *et al.*, 2021).

A amônia pode ser produzida através de uma reação catalítica entre hidrogênio e nitrogênio por meio do processo Haber-Bosch. Nele, a reação reversível e exotérmica entre esses gases ocorre em condições de alta pressão (20 a 30 MPa) e alta temperatura (300 a 500 °C), e na presença de catalisador de ferro promovido por KOH. Em virtude da severidade de suas condições, trata-se de um processo com grande consumo energético e emissões de gases de efeito estufa, sobretudo por conta da origem fóssil da maior parte do hidrogênio empregado na produção da amônia (reforma a vapor de gás natural e de frações de petróleo) (AHMED *et al.*, 2024).



2.2.6 Aplicações Aeroespaciais e Marítimas

Em virtude da origem fóssil do querosene, que é o combustível de aviação mais tradicional, e da perspectiva de crescimento das taxas de tráfego aéreo em 5% até 2030 (TZANETIS *et al.*, 2017), outros combustíveis ambientalmente mais atrativos, tais como metanol, metano e hidrogênio líquido, têm sido considerados alternativas. Quando esfriado abaixo de seu ponto crítico (-240 °C), o hidrogênio líquido tem potencial para substituir o querosene, com as vantagens de emitir menos gases de efeito estufa e de poder ser produzido a partir de matérias-primas de origem renovável (BALL *et al.*, 2015).

De maneira semelhante, o transporte marítimo também experimenta uma intensificação substancial nos últimos anos, e o crescimento do comércio e transporte de cargas internacional leva ao aumento no consumo de óleo diesel e combustíveis mais pesados e, conseqüentemente, a maiores emissões de CO₂ (VOGLER e SATTLER, 2016). Além disso, emissões de óxidos de enxofre e nitrogênio e de material particulado são problemas imediatos, sobretudo em regiões costeiras. Neste contexto, o hidrogênio pode ser utilizado de duas maneiras distintas: utilização direta em máquinas a combustão interna ou através das células a combustível, sendo que a

primeira requer pouca modificação nos maquinários existentes (BANAWAN *et al.*, 2010).

2.3 Tecnologias de Produção do Hidrogênio

Apesar de ser o elemento mais abundante do universo, na Terra o hidrogênio está quase sempre combinado a outros elementos, sendo predominantemente encontrado na composição da água, da biomassa e de hidrocarbonetos de origem fóssil (NVARRO *et al.*, 2007). Atualmente, o H_2 pode ser produzido a partir do gás natural, do carvão mineral, da biomassa, do biogás, da água, de compostos como hidretos metálicos e H_2S , além de fontes biológicas (BAYKARA, 2018). Todavia, segundo dados da IEA (2023c), em 2022, 62% da produção global de hidrogênio teve origem no processamento do gás natural e 21% na gaseificação do carvão, ambos sem processos de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS). Nesse mesmo ano, 16% da demanda global foi suprida pelo H_2 gerado como subproduto de refinarias e petroquímicas, enquanto apenas 0,6% e 0,1% foram obtidos a partir de combustíveis fósseis com CCUS e via eletrólise, respectivamente.

2.3.1 Reforma a Vapor do Metano e de Hidrocarbonetos Leves

A reforma a vapor é um processo que envolve essencialmente duas reações químicas: a quebra do hidrocarboneto pela água (Equação 2.2 para o metano e Equação 2.3 para hidrocarbonetos maiores) e a reação de deslocamento gás-água (Equação 2.4). Apesar desta última ser levemente exotérmica, em virtude da alta endotermicidade das reações de reforma propriamente ditas, o processo é globalmente endotérmico e requer alto suprimento energético para ocorrer. Tal barreira termodinâmica requer que temperaturas bastante elevadas sejam necessárias (acima de 1170 K) para que altas conversões sejam atingidas (ROSTRUP-NIELSEN, 2002). Em escala industrial, a eficiência térmica da reforma a vapor do metano varia de 80 a 85% (SORENSEN

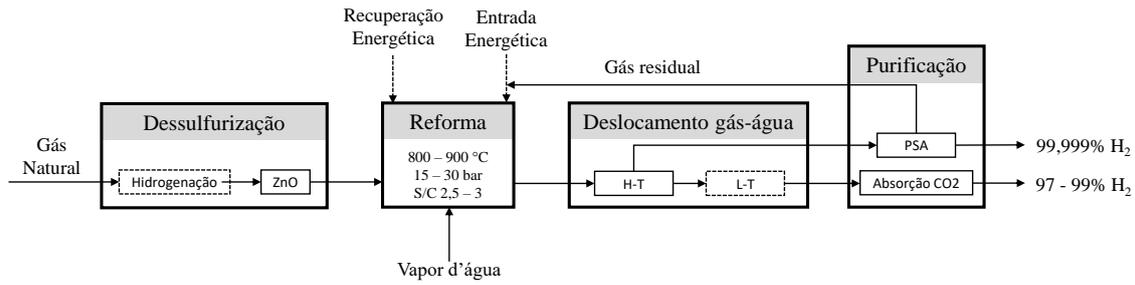
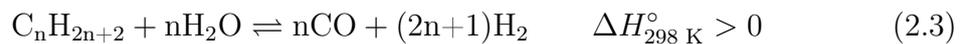
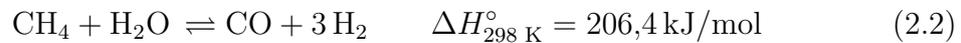


Figura 2.3: Esquema convencional de produção de hidrogênio via reforma a vapor do gás natural.

Fonte: Autor.

e SPAZZAFUMO, 2018).



As principais variáveis de operação nesse processo são a temperatura, a pressão e a relação vapor-carbono, e sua seleção deve considerar aspectos cinéticos, econômicos e termodinâmicos (GARCÍA, 2015). Em razão do baixo custo e da alta atividade, o catalisador tipicamente utilizado na indústria é o de Ni suportado em Al_2O_3 . No entanto, a sinterização da fase metálica e a deposição de carbono (fortemente influenciadas pelas altas temperaturas do processo) são as principais causas de desativação desse catalisador (ZHANG *et al.*, 2021).

A Figura 2.3 esquematiza o processo convencional utilizado para produção de H_2 , que é dividido nas unidades de dessulfurização, reforma, *shift* (ou WGS, em que ocorre a Equação 2.4) e purificação do hidrogênio. A primeira delas tem o papel de remover compostos sulfurados (especialmente o H_2S), que são danosos aos catalisadores da reforma e do *shift* de baixa temperatura, sendo composta por um estágio de hidrogenação e um de óxido de zinco para altos teores de sulfurados ou apenas pelo leito fixo com ZnO para teores menores (HÄUSSINGER *et al.*, 1989).

Na unidade seguinte, as reações de reforma a vapor ocorrem no interior dos tu-

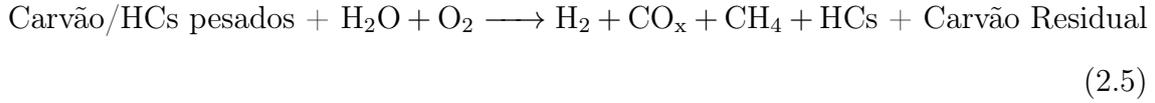
bos de um forno reformador, na presença de um catalisador à base de níquel, em altas temperaturas (800 a 900 °C), pressões da ordem de 15 a 30 bar e relações vapor-carbono de 2,5 a 3 (MOULIJN *et al.*, 2013). Na unidade de WGS, objetiva-se converter o alto teor de CO da saída da unidade de reforma em CO₂ e mais H₂, e normalmente são encontrados dois reatores: um de alta temperatura (com entrada em torno de 350 °C e catalisador à base de óxido de ferro) e um de baixa temperatura (com entrada em torno de 220 °C e catalisadores de Cu-Zn ou Cu-Zn-Al) (HINRI-CHSEN *et al.*, 2008). Por fim, a unidade de purificação pode utilizar tecnologias de adsorção por variação de pressão (ou PSA, na qual se atinge altíssimas purezas do hidrogênio) ou o processo clássico de absorção do CO₂ com monoetanolamina, no qual purezas da ordem de 97 a 99% podem ser obtidas.

2.3.2 Gaseificação de Carvão e Hidrocarbonetos Pesados

A gaseificação de carvão e hidrocarbonetos pesados consiste em outro método de produção de hidrogênio em larga escala. Nele, uma fonte de carbono reage em altas temperaturas (1200 a 1400 K) e pressões moderadas (5 a 10 bar) com uma fonte de hidrogênio, que normalmente é vapor, podendo ocorrer na presença ou ausência de oxigênio no meio reacional. Este processo pode ocorrer com ou sem catalisador e em leito fixo ou leito fluidizado, sendo esta última configuração a de melhor desempenho (BELL *et al.*, 2010).

De acordo com NAVARRO *et al.* (2015), para a produção de hidrogênio, a separação do oxigênio do ar é necessária para que seja utilizado como agente oxidante puro, e isso normalmente é realizado via criogenia. A presença do O₂ promove a oxidação parcial em detrimento das reações de pirólise. Na prática, uma combinação de pirólise, oxidação parcial e/ou reforma a vapor dos alcanos gasosos e carbono residual ocorre nas condições da gaseificação e pode ser simplificada representada

pela reação a seguir:



Diversos parâmetros operacionais, tais como taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência, podem maximizar a eficiência da gaseificação de maneira a minimizar a formação de alcatrão. [VÉLEZ *et al.* \(2009\)](#) destacam que, por envolver craqueamento, oxidação parcial, WGS, reforma e reações de metanação, a química da gaseificação é bastante complexa, sendo que seus primeiros estágios são caracterizados pela remoção de compostos voláteis mediante aumento de temperatura, produzindo óleos, fenóis e hidrocarbonetos leves, seguidos pelas reações de *shift* e metanação. As reações básicas dessa complexa rede para um gaseificador alimentado com vapor d'água e oxigênio são resumidas na [Tabela 2.2](#), em que a matéria volátil (MV) inclui todos os gases, alcatrão e hidrocarbonetos leves.

Tabela 2.2: Reações básicas da gaseificação de carvão mineral, em que C indica carvão residual e MV, a matéria volátil.

Tipo da Reação	Reação Química
Pirólise	Carvão Mineral \longrightarrow C + MV
Hidrocraqueamento	MV + 2 H ₂ \longrightarrow CH ₄
Gaseificação	MV + H ₂ O \longrightarrow CO + H ₂
Hidrogaseificação	C + 2 H ₂ \longrightarrow CH ₄
Gaseificação	C + H ₂ O \longrightarrow CO + H ₂
Gaseificação	C + CO ₂ \longrightarrow 2 CO
<i>Shift</i>	CO + H ₂ O \longrightarrow CO ₂ + H ₂
Combustão	C + O ₂ \longrightarrow CO ₂

Fonte: [VÉLEZ *et al.* \(2009\)](#).

Similarmente ao processo de reforma a vapor do metano, a gaseificação do carvão ou de hidrocarbonetos pesados inclui diversas etapas: preparação da carga, separação do oxigênio e geração de vapor para posterior limpeza do gás, reforma, WGS de alta e baixa temperaturas e purificação final do hidrogênio ([NAVARRO *et al.*, 2015](#)).

2.3.3 Outras Técnicas de Reforma do Metano

Em virtude da natureza altamente endotérmica da reforma a vapor do metano, um grande aporte energético é necessário neste processo. Como consequência, outras técnicas de reforma foram desenvolvidas para produção de hidrogênio (GARCÍA, 2015). De acordo com MINH *et al.* (2018), essas diferentes tecnologias podem ser classificadas de acordo com o tipo de agente oxidante com o qual o composto orgânico é tratado: H₂O, O₂ ou CO₂, individualmente ou combinados.

Na reforma por oxidação parcial (ou POR) o custo com energia é reduzido por conta da reação moderadamente exotérmica (em contraste com a reforma a vapor endotérmica). Conforme a Equação 2.6, nela, metano é parcialmente oxidado com oxigênio à pressão atmosférica, produzindo a mistura de H₂ e CO. Para prevenir a formação de coque e atingir altas conversões de metano, temperaturas entre 700 e 900 °C devem ser utilizadas. Na reforma por oxidação parcial, vapor d'água só é adicionado ao processo na etapa posterior à reforma para realizar a reação de *shift* (Equação 2.4), reduzindo o teor de monóxido de carbono (MINH *et al.*, 2018).



De acordo com AHMED e KRUMPELT (2001), a POR pode ser realizada tanto na ausência quanto na presença de catalisador e, recentemente, a atividade e estabilidade de diversos tipos de catalisadores foram verificadas. Em altas temperaturas (superior a 800 °C), soluções sólidas de Ni-Mg-Cr-La-O, NiO-MgO e uma mistura de Ca-Sr-Ti-Ni com óxidos metálicos utilizados como catalisadores garantiram resistência superior à formação de coque (VERMA e SAMANTA, 2016).

Contudo, se a seletividade para monóxido de carbono é reduzida, o CH₄ pode reagir com o oxigênio para formar CO₂ (combustão completa do metano, conforme a Equação 2.7). Tal reação química é fortemente exotérmica e pode provocar pontos quentes no interior do reator, levando à sinterização das partículas metálicas, à formação de coque na superfície do catalisador e, conseqüentemente, à redução de

sua atividade (ALVES *et al.*, 2013).

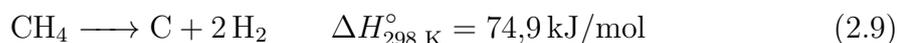


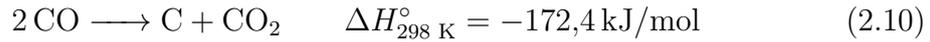
Já na reforma a seco (ou DR), o metano reage com o CO_2 para formar gás de síntese. De modo similar à reforma por oxidação parcial, na DR o vapor d'água só entra no processo após a etapa de reforma propriamente dita, com o intuito de converter CO em CO_2 na reação de deslocamento gás-água. A atratividade da reforma a seco reside no fato de consumir dois dos principais gases causadores do efeito estufa: metano e dióxido de carbono. Contudo, como é possível observar na [Equação 2.8](#), trata-se de uma reação altamente endotérmica e que, portanto, exige energia proveniente da queima de grandes quantidades de combustível, resultando em emissões significativas de CO_2 .



Diversos metais dos grupos 8, 9 e 10 como Ru, Pt e Rh mostraram-se eficazes como catalisadores da reforma a seco. Entretanto, em virtude de sua disponibilidade limitada na natureza, esses catalisadores são caros e inapropriados para aplicações industriais. Nesse sentido, outros catalisadores mais baratos como Ni e Co também foram investigados (BEREKETIDOU e GOULA, 2012; VERMA e SAMANTA, 2016).

É importante ressaltar, contudo, que o principal problema da DR está no acúmulo de carbono ou formação de coque na superfície do catalisador através de reações paralelas, afetando sua atividade. As principais reações responsáveis por esse processo são a de craqueamento do metano ([Equação 2.9](#)) e a reação de Boudouard ([Equação 2.10](#)), sendo esta última, inclusive, favorecida em baixas temperaturas (ALVES *et al.*, 2013; VERMA e SAMANTA, 2016).





A reforma autotérmica (ou ATR), por sua vez, consiste na combinação das reações de oxidação parcial ou completa (Equação 2.6 e Equação 2.7, respectivamente) com a reação de reforma a vapor do metano (Equação 2.2). Nesta tecnologia, o calor gerado a partir das reações de oxidação é utilizado para suprir a reforma a vapor, que é altamente endotérmica. Desta maneira, o fornecimento externo de energia não é necessário, fazendo da ATR o meio mais eficiente e econômico de se produzir hidrogênio (NALBANT e COLPAN, 2020). Na reforma autotérmica, metano, ar ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) e vapor d'água entram no processo na etapa de reforma.

Além da eficiência superior, a ATR ainda tem vantagens como dinâmica mais rápida (com maior facilidade de parada e partida da unidade) e maior relação H_2/CO quando comparado à POR. Além disso, a geração do produto desejado pode ser atingida a partir de diferentes razões da alimentação de $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-O}_2$ e o controle de temperatura também pode ser realizado pela combinação das reações de reforma a vapor e por oxidação. Dessa maneira, pontos quentes e a formação de coque na superfície do catalisador podem ser fortemente reduzidos (ALVES *et al.*, 2013; VERMA e SAMANTA, 2016). NALBANT e COLPAN (2020) destacam, contudo, que a ATR pode ter um sistema de controle mais complexo e pode ser instável.

Outra combinação possível é a da reforma por oxidação a seco (ou DOR), definida pela combinação das reações de oxidação (Equação 2.6 e Equação 2.7) com a reforma a seco do metano (Equação 2.8). Nela, é possível controlar a alta formação de carbono na superfície do catalisador ocasionada pela DR através da reação com oxigênio, levando à produção de CO_2 . Desse modo, a DOR é mais eficiente e apresenta menos desativação catalítica quando comparada à DR, mas também está associada a emissões superiores de CO_2 (NALBANT e COLPAN, 2020).

MINH *et al.* (2018) discutem ainda a existência dos processos de bi e tri-reforma. No primeiro, H_2O e CO_2 atuam como agentes oxidantes para a produção de gás de síntese, enquanto no segundo, H_2O , CO_2 e O_2 são utilizados para o mesmo fim. Ambos os processos são particularmente interessantes devido à valorização do

CO₂ através do seu uso na produção do hidrogênio. Contudo, a bi-reforma leva à desativação acelerada do catalisador e a tri-reforma ainda dispõe de pouquíssima literatura a respeito de sua cinética.

Nessa perspectiva, [NALBANT e COLPAN \(2020\)](#) concluem que a clássica reforma a vapor, a reforma por oxidação parcial e a reforma autotérmica parecem mais viáveis do que as demais no que diz respeito à aplicação industrial, sendo que a ATR, por apresentar a maior eficiência energética, ser autossustentada e poder ser rapidamente iniciada e interrompida, parece o meio mais vantajoso atualmente para a produção de hidrogênio. Segundo [ALVES *et al.* \(2013\)](#), o gargalo dessa tecnologia encontra-se na complexidade do controle desse processo.

2.3.4 Bioetanol e Produção de Hidrogênio

Apesar de ser o meio economicamente mais atrativo de se produzir hidrogênio atualmente, a reforma a vapor do gás natural, que é um combustível de origem fóssil, falha ao lidar com a presente problemática das emissões antropogênicas de CO₂ e a consequente mudança climática. Como resultado, tem havido um interesse crescente na produção do H₂ de maneira limpa e segura a partir de matérias-primas renováveis ([NI *et al.*, 2007](#)).

Entre os combustíveis oxigenados, o metanol recebeu mais atenção como um portador de hidrogênio em função da alta conversão que pode ser atingida com elevada eficiência e sob condições consideradas brandas. No entanto, apesar da tecnologia bem estabelecida de sua produção a partir da conversão do gás de síntese, o metanol possui alguns pontos negativos, sendo os principais sua alta volatilidade e toxicidade ([FRUSTERI e BONURA, 2015](#)). Neste contexto, o etanol surge como uma alternativa promissora por conta de seu conteúdo de hidrogênio superior, maior disponibilidade, não toxicidade e maior segurança no manuseio e armazenamento. Tão importante quanto esses aspectos, o etanol ainda possui a vantagem de poder ser produzido a partir da fermentação de fontes de biomassa, como plantas, resíduos da indústria agrícola, resíduos florestais e a fração orgânica de resíduos sólidos

municipais (GALBE e ZACCHI, 2002). Uma vez que a biomassa captura o CO₂ da atmosfera para seu crescimento, a reforma do etanol derivado da biomassa não contribui para o aquecimento global.

De acordo com NI *et al.* (2007), cana-de-açúcar, capim, batata, milho e outros materiais ricos em amido podem ser efetivamente utilizados na produção de etanol. Quando o oxigênio é insuficiente para a respiração normal, leveduras realizam respiração anaeróbia, convertendo a glicose em etanol e dióxido de carbono:



VAIDYA e RODRIGUES (2006), FATSIKOSTAS e VERYKIOS (2004) e BENITO *et al.* (2005) estudaram as rotas cinéticas e termodinâmicas da reforma a vapor do etanol (ESR). As possíveis reações químicas envolvidas nessa complexa rede são resumidas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Caminhos reacionais da reforma a vapor do etanol.

Tipo da Reação	Reação Química
Suprimento suficiente de vapor	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2$
Suprimento insuficiente de vapor	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Desidrogenação	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$
Decomposição do acetaldeído	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
Reforma a vapor do acetaldeído	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{H}_2 + 2 \text{CO}$
Desidratação	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Formação de coque	$\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{depósitos poliméricos (coque)}$
Decomposição	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$
	$2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{CO} + 3 \text{H}_2$
	$2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{CH}_4$
Metanação	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Decomposição do metano	$\text{CH}_4 \longrightarrow 2 \text{H}_2 + \text{C}$
Reação de Boudouard	$2 \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$
Deslocamento gás-água	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

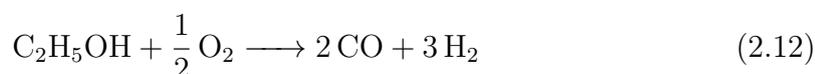
Fontes: BENITO *et al.* (2005); FATSIKOSTAS e VERYKIOS (2004); VAIDYA e RODRIGUES (2006).

Como é possível observar, a produção de hidrogênio varia consideravelmente com o caminho reacional que é seguido, de maneira que é crucial garantir suprimento su-

eficiente de vapor d'água e minimizar a desidratação e decomposição do etanol. É neste contexto que, de acordo com [NI *et al.* \(2007\)](#), o desempenho dos catalisadores nessa rede de reações reversíveis é fundamental para que a reatividade seja direcionada para conversão do C₂H₅OH. Contudo, cada catalisador induz a um caminho distinto e, portanto, uma escolha adequada de seu tipo na reforma a vapor do etanol é vital para maximizar a produção de hidrogênio e minimizar a de coque e CO.

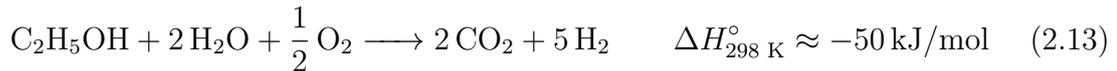
Tanto metais nobres quanto os não-nobres foram extensivamente estudados para a ESR. [LIGURAS *et al.* \(2003\)](#) compararam o desempenho catalítico do Rh, Ru, Pt e Pd em variadas concentrações metálicas e temperaturas de operação, e concluíram que o Rh apresentou a melhor performance tanto em termos de conversão de etanol quanto em produção de hidrogênio. [FRUSTERI *et al.* \(2004\)](#) avaliaram Pd, Rh, Ni e Co suportados em MgO para os mesmos parâmetros e, novamente, o catalisador de Rh/MgO apresentou não só a melhor conversão, como também a maior estabilidade. Com relação aos metais não-nobres, o Ni é largamente usado como catalisador de baixo custo em diversos processos químicos e, para a reforma a vapor do etanol, o níquel também atua bem na medida em que favorece a quebra das ligações C-C. [SUN *et al.* \(2005\)](#) compararam o desempenho do Ni suportado em Y₂O₃, La₂O₃ e Al₂O₃, tendo atingido conversões superiores a 99% para o segundo. Já o Co, que também é um metal não-nobre e possui semelhanças em relação ao níquel, quando suportado em Al₂O₃, apresentou a maior seletividade para a ESR pela supressão das reações de metanação e decomposição do etanol ([HAGA *et al.*, 1997](#)).

Assim como no caso do metano, por se tratar de um processo endotérmico, a reforma a vapor do etanol também requer um aporte energético. Nesse sentido, também é possível produzir hidrogênio partindo-se da reforma por oxidação parcial do etanol ([Equação 2.12](#)) a aproximadamente 500 °C. Contudo, a seletividade do hidrogênio na oxidação parcial é, em geral, reduzida ([NI *et al.*, 2007](#)).



Dessa forma, novamente, a reforma autotérmica (ou reforma oxidativa a vapor)

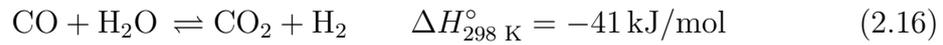
do etanol surge como uma alternativa para melhorar a produção de hidrogênio em um processo termicamente autossustentado (DELUGA *et al.*, 2004). Além da eficiência térmica superior, a ATR do etanol ainda possui a vantagem de lidar melhor com a formação de coque, pois esta é fortemente inibida pela oxidação, garantindo operação estável de longo prazo. A [Equação 2.13](#) representa a reação global:



Como [NI *et al.* \(2007\)](#) destacaram, na reforma autotérmica, a conversão do etanol e a seletividade ao hidrogênio variam fortemente com os tipos de catalisadores e suportes e com as razões entre $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O e O_2 , sendo que catalisadores como Rh-Ce, óxidos mistos de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnAl}$, $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$, Ni-Rh/CeO_2 e Pd/ZnO foram extensivamente testados. Utilizando um catalisador à base de Rh-Ce, [DELUGA *et al.* \(2004\)](#) atingiram seletividade de H_2 (definida neste estudo como a razão entre o hidrogênio produzido e o etanol consumido) de 130% e conversões de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ superiores a 95%.

[RUOCCO *et al.* \(2019\)](#) investigaram o desempenho de dois catalisadores bimetálicos (Pt-Co e Ni-Co) suportados em óxido misto de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ e compararam seus desempenhos com o de um catalisador de Pt-Ni no mesmo suporte, avaliado em um trabalho anterior ([PALMA *et al.*, 2017](#)). Além da atividade dos catalisadores, também foram comparadas as estabilidades de cada um através de análises de desempenho de amostras frescas e usadas. Os autores constataram que a combinação de níquel e cobalto apresentou os melhores resultados quando comparada aos catalisadores com metal nobre, resultando em conversão total do etanol e rendimento de hidrogênio próximo às predições de equilíbrio termodinâmico para temperaturas acima de 350°C e relações $\text{H}_2\text{O/C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ iguais a 4 e 0,5, respectivamente. Além disso, o catalisador de Ni-Co sofreu redução de atividade muito inferior à dos catalisadores com metal nobre, levando 3,7 vezes mais tempo para atingir a mesma queda de atividade. [RUOCCO *et al.* \(2019\)](#) desenvolveram ainda um mecanismo cinético para modelar o caminho reacional da reforma autotérmica

do etanol:



Como é possível observar, para o intervalo de temperaturas estudado (300 a 600 °C), [RUOCCO *et al.* \(2019\)](#) modelaram cineticamente a reforma autotérmica do etanol a partir de sua decomposição, seguida da reforma a vapor e oxidação completa do metano, além da reação de deslocamento gás-água.

Para a combustão do CH_4 , os autores assumiram um comportamento instantâneo e irreversível uma vez que, nas condições experimentais, o oxigênio não estava presente na corrente de produtos em virtude das taxas reacionais muito mais altas da reação de oxidação. A decomposição do etanol, por sua vez, foi modelada através de uma lei de potência, enquanto para as reações de reforma do metano e a de *shift*, foi utilizado o consolidado modelo proposto por [XU e FROMENT \(1989\)](#).

Para o catalisador de Ni-Co na condição fresca, são apresentadas na [Tabela 2.4](#) as equações de cálculo das taxas reacionais. Os parâmetros cinéticos (fatores de frequência e energias de ativação) estimados por [RUOCCO *et al.* \(2019\)](#) são apresentados na [Tabela 2.5](#), enquanto os parâmetros de equilíbrio de adsorção estimados por [XU e FROMENT \(1989\)](#) são apresentados na [Tabela 2.6](#).

Em que k_j e K_j são, respectivamente, as constantes cinética e de equilíbrio da j -ésima reação química, enquanto P_k e K_k são, respectivamente, a pressão parcial e a constante de equilíbrio de adsorção de uma espécie k qualquer.

Tabela 2.4: Expressões para as equações de taxa do modelo cinético da reforma autotérmica do etanol.

Reação Química	Expressão
1 (Equação 2.14)	$k_1 P_{C_2H_5OH}^{0,5}$
2 (Equação 2.15)	$\frac{k_2}{P_{H_2}^{2,5}} \frac{P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_2}}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}}$
3 (Equação 2.16)	$\frac{k_3}{P_{H_2}} \frac{P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_3}}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}}$
4 (Equação 2.17)	Instantânea

Fonte: RUOCCO *et al.* (2019).

Tabela 2.5: Parâmetros cinéticos das equações de taxa da reforma autotérmica do etanol.

Reação Química	Fator de Frequência	Energia de Ativação
1 (Equação 2.14)	$1,77 \times 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$	24,1 kJ/mol
2 (Equação 2.15)	$3,11 \times 10^5 \text{ mol Pa}^{0,5} \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	77,1 kJ/mol
3 (Equação 2.16)	$7,39 \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	34,9 kJ/mol

Fonte: RUOCCO *et al.* (2019).

2.3.5 Eletrólise da Água

A eletrólise da água ocorre quando uma corrente elétrica direta passa entre dois eletrodos imersos em um eletrólito aquoso. Para que a água se decomponha, a voltagem entre os eletrodos deve ser superior à correspondente da energia livre de formação (ou decomposição) da água acrescida da voltagem necessária para superar os eletrodos e polarizações ôhmicas (COX, 2018). De acordo com HASSAN *et al.* (2024), trata-se de um meio de converter energia elétrica em energia química através da quebra da molécula de água ($2 H_2O \longrightarrow 2 H_2 + O_2$), e pode ser dividida em 3 tipos principais: eletrolisadores alcalinos (AE), com membrana trocadora de prótons (PEME) e de óxido sólido (SOE).

Os alcalinos, cuja tecnologia é a mais antiga, madura e utilizada, operam conduzindo íons hidróxido do cátodo para o ânodo e possuem eficiência energética teórica que pode variar de 70 a 80%. Contudo, apresentam limitações de pressão e temperatura de operação por envolver o uso de um eletrólito líquido. Os eletrolisadores tipo PEME, por outro lado, operam via condução de prótons por meio de um eletrólito

Tabela 2.6: Parâmetros de equilíbrio de adsorção das equações de taxa da reforma autotérmica do etanol.

Espécie	Fator Pré-exponencial	Entalpia de Adsorção
CO	$8,23 \times 10^{-5}$ 1/bar	-70,65 kJ/mol
H ₂	$6,12 \times 10^{-9}$ 1/bar	-82,90 kJ/mol
CH ₄	$6,65 \times 10^{-4}$ 1/bar	-38,28 kJ/mol
H ₂ O	$1,77 \times 10^5$	88,68 kJ/mol

Fonte: XU e FROMENT (1989).

polimérico sólido, podendo operar com densidades de corrente superiores e maiores eficiências do que os AEs (80 a 90%), mas com a contrapartida de serem mais caros em função do uso de catalisadores e da membrana. Por fim, os SOEs operam conduzindo íons óxidos do cátodo para o ânodo e em temperaturas superiores (500 a 800 °C), o que pode permitir a integração com processos térmicos e eficiência potencialmente superior, indo de 80 a 90% (AYERS, 2019; MILEWSKI *et al.*, 2021; STEMPIEN *et al.*, 2013).

Contudo, a eletrólise como meio de se produzir hidrogênio permanece sendo uma tecnologia relativamente custosa e o impacto indireto em termos de emissão de CO₂ depende de uma fonte renovável de energia elétrica (NAVARRO *et al.*, 2015). Assim, apesar do substancial progresso nos últimos anos, essa tecnologia ainda carece de aprimoramentos que tornem o custo do H₂ competitivo quando comparado aos custos das técnicas de reforma citadas anteriormente, que podem fazer uso da valorização de biorrecursos para produção de hidrogênio sem emissões líquidas de dióxido de carbono (MINH *et al.*, 2018).

2.4 Reatores com Membrana

De acordo com STANKIEWICZ *et al.* (2000), no âmbito das estratégias de intensificação de processos, em que se busca desenvolver novas técnicas e aparatos que, comparados aos tradicionais, tragam substanciais melhorias no processamento através de reduções drásticas no tamanho de equipamentos, consumo energético ou produção de resíduos, os reatores com membrana, que se enquadram na classe de reatores

multifuncionais, oferecem uma oportunidade única de combinar reação química e separação em um único dispositivo, permitindo a redução de custos ao diminuir o espaço ocupado pelas unidades, além de aprimorar sua eficiência.

Algumas aplicações típicas para os reatores com membrana são a separação seletiva *in-situ* de um determinado produto de uma reação química, promovendo o deslocamento do equilíbrio, ou a alimentação distribuída e controlada de um determinado reagente com o intuito de aumentar o rendimento global ou a seletividade de um processo, o que pode ser realizado em reatores catalíticos de leito fixo ou leito fluidizado (ADRIIS e GRACE, 1997; TSOTSIS *et al.*, 1992). Além disso, é possível ainda utilizar reatores com membrana para reduzir limitações de transferência de massa, como na alimentação direta sem bolhas de oxigênio (AHMED e SEMMENS, 1992) ou ainda para permitir a separação de partículas de catalisador (HUIZENGA, 1999). A Figura 2.4 esquematiza genericamente um reator catalítico com membrana.

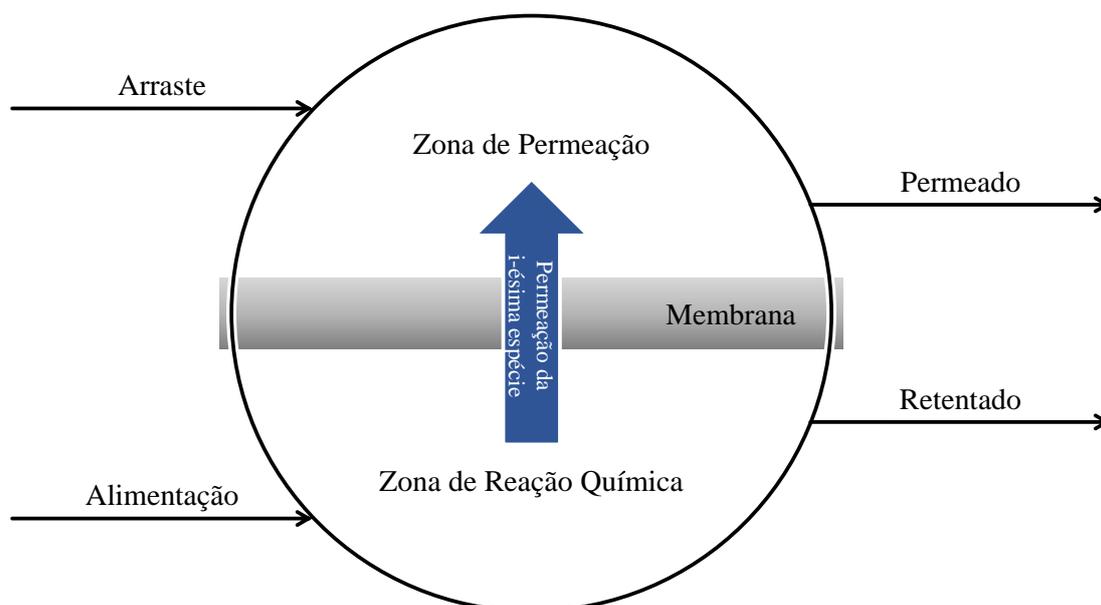


Figura 2.4: Esquema genérico de um reator catalítico com separação por membrana.
Fonte: Autor.

No contexto da produção de hidrogênio, o uso de reatores com separação por membrana ganha especial interesse, pois, apesar de ser uma tecnologia consolidada, a tradicional reforma a vapor do metano em reatores de leito fixo possui algumas restrições passíveis de aprimoramento. BARELLI *et al.* (2008), IULIANELLI *et al.*

(2016), DYBKJÆR (1995) e DITTMAR *et al.* (2013) destacam algumas:

- O processo convencional sem membrana torna necessária a presença de estágios de purificação posteriores para separação do hidrogênio dos reagentes não convertidos, bem como dos óxidos de carbono, subprodutos das reações de reforma. Atualmente, a PSA é a técnica mais utilizada para este fim, mas tal processo conta com uma perda de hidrogênio de quase 20% para produzir o gás com alta pureza;
- O caráter reversível da reforma a vapor impõe limites termodinâmicos ao processo que, na prática, carece de temperaturas muito altas (800 a 1000 °C) para que boas conversões do metano sejam atingidas;
- Além do alto consumo energético, as altas temperaturas praticadas no processo levam à desativação catalítica mais rápida em virtude da formação de depósitos oriunda de reações secundárias de pirólise e formação de coque;
- Os tubos dos reformadores convencionais precisam ser construídos com ligas caras para suportar as severas condições da reforma por um tempo de campanha suficientemente longo;
- Em virtude da exotermicidade da reação de deslocamento gás-água, maiores teores de monóxido de carbono são encontrados na saída do reformador.

Neste cenário, como uma alternativa aos reatores de leito fixo tradicionais, reatores com separação por membrana têm se mostrado uma alternativa muito promissora, pois, na medida em que combina dois processos em um único equipamento (reator e separador de hidrogênio), torna desnecessário o uso de equipamentos adicionais para remoção de CO e CO₂ (IULIANELLI *et al.*, 2016). Além disso, uma vez que a reação é deslocada para a formação de produtos por meio da retirada contínua do H₂, temperaturas mais baixas são suficientes para atingir bom rendimento do combustível de interesse, evitando, portanto, os problemas anteriormente citados (DE FALCO *et al.*, 2007).

De acordo com BRUNETTI *et al.* (2017), membranas à base de Pd já são bastante conhecidas por sua elevada seletividade ao hidrogênio em relação aos demais gases, fazendo com que esse tipo de material possa ser efetivamente aplicado em processos que requerem a remoção específica do H₂, tais como reações de desidrogenação de hidrocarbonetos ou as próprias reações de reforma e *shift*. Em virtude do custo do paládio e da necessidade de maiores fluxos transmembrana de hidrogênio, os autores destacam que membranas progressivamente mais finas têm sido utilizadas, o que leva à necessidade de utilização de suporte para conferir resistência mecânica. Para membranas à base de Pd, quando o transporte de hidrogênio é lento o suficiente para que a difusão através da matriz metálica seja a etapa determinante e a concentração suficientemente baixa, o fluxo de H₂ transmembrana, J_{H_2} , pode ser bem descrito pela lei de Sievert, a [Equação 2.18](#).

$$J_{H_2} = \frac{B_{H_2}}{\delta_m} \left(\sqrt{P_{H_2,P}^I} - \sqrt{P_{H_2,ZR}^I} \right) \quad (2.18)$$

em que B_{H_2} é a permeabilidade da membrana ao hidrogênio, δ_m é sua espessura, enquanto $P_{H_2,P}^I$ e $P_{H_2,ZR}^I$ são as pressões parciais do H₂, respectivamente, no permeado e na zona de reação avaliadas nas respectivas interfaces com a membrana.

SHU *et al.* (1994) estudaram membranas de Pd e Pd-Ag (5,1% m/m) suportadas em uma matriz porosa de aço inoxidável com espessura de 20 μ m. Para a membrana bimetalica, a permeabilidade do H₂ pode ser calculada a partir da [Equação 2.19](#).

$$B_{H_2} = A_{B_{H_2}} \exp \left(-\frac{E_{B_{H_2}}}{R \cdot T_m} \right) \quad (2.19)$$

em que $A_{B_{H_2}} = 7,92 \times 10^{-5} \text{ kmol m}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-0,5}$ e $E_{B_{H_2}} = 15700 \text{ J/mol}$.

2.5 Trabalhos e Lacunas na Área de Modelagem

CHEN e ELNASHAIE (2005) estudaram a reforma autotérmica do heptano em um reator catalítico de leito fluidizado com separação por membrana para produção

de hidrogênio. O modelo desenvolvido pelos autores é do tipo pseudo-estacionário (levando em conta a desativação do catalisador), unidimensional (escoamento pistonado no interior do reator) e faz uso de um modelo cinético bastante completo, com 13 reações químicas. Os autores compararam os arranjos com e sem regeneração de catalisador, concluindo que, no esquema sem regeneração, a desativação é bastante pronunciada e, no esquema com regeneração, existe multiplicidade de estados estacionários (comportamento de bifurcação), o que reforça a importância do desenvolvimento de modelos dinâmicos em processos termicamente autossustentados.

[BOEHME *et al.* \(2008\)](#), por sua vez, investigaram a reforma autotérmica da gasolina comparando resultados experimentais com os previstos por um modelo unidimensional e dinâmico para um canal monolítico. Os autores propuseram ainda um mecanismo reacional com parâmetros ajustados pelos dados experimentais, e destacaram a importância do desenvolvimento de modelos dinâmicos para a prevenção de pontos quentes no interior do reator. Contudo, o reator utilizado não possui separação por membranas, o que naturalmente impõe níveis de temperatura mais severos para viabilizar as reações de reforma do hidrocarboneto.

Já [KOC *et al.* \(2011\)](#) desenvolveram um modelo transiente e unidimensional para avaliar a produção de hidrogênio em um reator com membrana, partindo do gás de síntese rico em monóxido de carbono e considerando unicamente a reação de deslocamento gás-água. Nesse trabalho, os autores estudaram a dinâmica do reator através de simulações de partidas operacionais e da implementação de um sistema de controle de retroalimentação. Contudo, hipóteses potencialmente grosseiras como pressão e temperatura constantes foram assumidas. Similarmente, [KYRIAKIDES *et al.* \(2016\)](#) realizaram o projeto de um sistema de controle baseado em modelo para uma planta de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano em um reator de leito fixo com membrana, com o intuito de controlar a vazão de H_2 . Todavia, propriedades uniformes também foram assumidas ao longo da coordenada axial do reator.

[IPSAKIS *et al.* \(2017\)](#) investigaram a reforma autotérmica do metanol em con-

junto com uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons para geração de energia elétrica, desenvolvendo um modelo dinâmico bidimensional para o reator. A dinâmica desse processo foi estudada através de simulações de partida da unidade e do projeto de um sistema de controle simples, focado em algumas variáveis críticas do processo (temperaturas de entrada e saída do reator e da PEMFC, concentração de CO e geração de energia elétrica). Contudo, o reator implementado não possuía separação por membrana e foi considerado no modelo velocidade de escoamento constante ao longo do leito fixo.

Analogamente, [ZHANG *et al.* \(2022\)](#) estudaram a produção de hidrogênio para aplicações em células a combustível de veículos, mas a partir da reforma autotérmica do dimetil éter. Fazendo uso de um modelo unidimensional em um reator sem membrana e assumindo uniformidade das propriedades físico-químicas do meio, os autores implementaram uma combinação de controle *feedback* e *feedforward* para manutenção da vazão de hidrogênio e da temperatura do reformador nos valores desejados. De maneira similar, [DOLANC *et al.* \(2016\)](#) também estudaram o controle do processo de reforma para aplicações em células a combustível, mas, ao invés da modelagem matemática, os autores construíram uma planta de bancada para a reforma autotérmica de óleo diesel em um reator sem membrana.

[MARCOBERARDINO *et al.* \(2018\)](#) realizaram uma análise técnico-econômica da produção de hidrogênio verde utilizando biogás em composições típicas de aterros sanitários e biodigestores. Comparando a reforma a vapor e a reforma autotérmica em reatores tradicionais com purificação posterior via PSA e um reformador com separação por membrana, os autores concluíram que este último possui desempenho muito superior em termos de custo. Contudo, por utilizarem modelos de reatores de Gibbs, não há estudo da dinâmica do processo.

No que diz respeito ao etanol, [GALLUCCI *et al.* \(2010\)](#) estudaram sua reforma em um processo autotérmico com um reator catalítico de leito fluidizado. No modelo investigado pelos autores, oxigênio não é alimentado na zona principal de reação, na qual o hidrogênio é produzido. Na verdade, parte do hidrogênio é recuperado por

tubos com membrana e sem entrada (e, portanto, sem gás de arraste), produzindo H_2 ultrapuro, e parte dele é recuperado em tubos específicos com alimentação de ar, propiciando a combustão do hidrogênio. Dessa maneira, o processo é termicamente autossustentado sem nunca realizar a oxidação parcial ou total do etanol. O reator é modelado como uma série de reatores CSTRs (*Continuous Stirred Tank Reactor*) sem acúmulo. Um trabalho semelhante é desenvolvido por SPALLINA *et al.* (2018), em que os autores realizam comparações entre resultados experimentais e os provenientes de modelagem matemática em estado estacionário para um reator de leito fluidizado.

WUTTHITHANYAWAT e SRISIRIWAT (2014) procuraram modelar um processo de reforma autotérmica de etanol composto por um misturador e um pré-aquecedor de carga (etanol, água e ar), um reformador, um vaso separador e um compressor. Não obstante, os autores fazem uso da metodologia de minimização da energia livre de Gibbs para simplificar o balanço material do reformador, considerando pressão constante e dinâmica apenas nos balanços de energia do reator e do pré-aquecedor da carga. Além disso, o reator é de leito fixo tradicional, sem separação por membrana.

Desse modo, sob a ótica da revisão da literatura apresentada, das lacunas atualmente encontradas e do forte apelo ambiental que a temática possui no atual contexto de mudanças climáticas, não se encontrou um trabalho que contemplasse simultaneamente os seguintes aspectos:

- Produção de hidrogênio verde a partir do etanol;
- Uso da tecnologia de reforma autotérmica;
- Uso de separação por membrana;
- Modelagem dinâmica e com propriedades físico-químicas variáveis;
- Direcionamento para aplicação em PEMFCs de veículos elétricos.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo, são apresentados o modelo matemático proposto e a formulação do problema de otimização a ser resolvido com o objetivo de maximizar a eficiência térmica do reformador. Além disso, em conjunto com os Apêndices [A](#), [B](#) e [C](#), são discutidas as abordagens numéricas adotadas para realizar as simulações e resolver os problemas apresentados.

3.1 Modelo Matemático do Reator

A [Figura 3.1](#) esquematiza o reator de leito fixo multitubular com membrana para produção de hidrogênio a partir da reforma autotérmica do etanol.

Nele, uma mistura composta por etanol, vapor d'água e ar é alimentada ao interior dos tubos internos do reator. Nestes tubos, partículas de catalisador estão empacotadas e é nesta região que as reações químicas de fato ocorrem. Os tubos são construídos com aço inoxidável poroso com uma camada de Pd-Ag na superfície externa, de maneira que, além de conter o meio reacional, atuam também como membranas. O hidrogênio produzido ao longo dos tubos permeia através da membrana da zona de reação para o permeado (região externa aos tubos internos, mas contida no casco) e é coletado no fim do reator, enquanto os óxidos de carbono e possíveis reagentes não convertidos saem na extremidade dos tubos. A [Figura 3.2](#) ilustra as principais grandezas geométricas e parâmetros operacionais do equipamento.

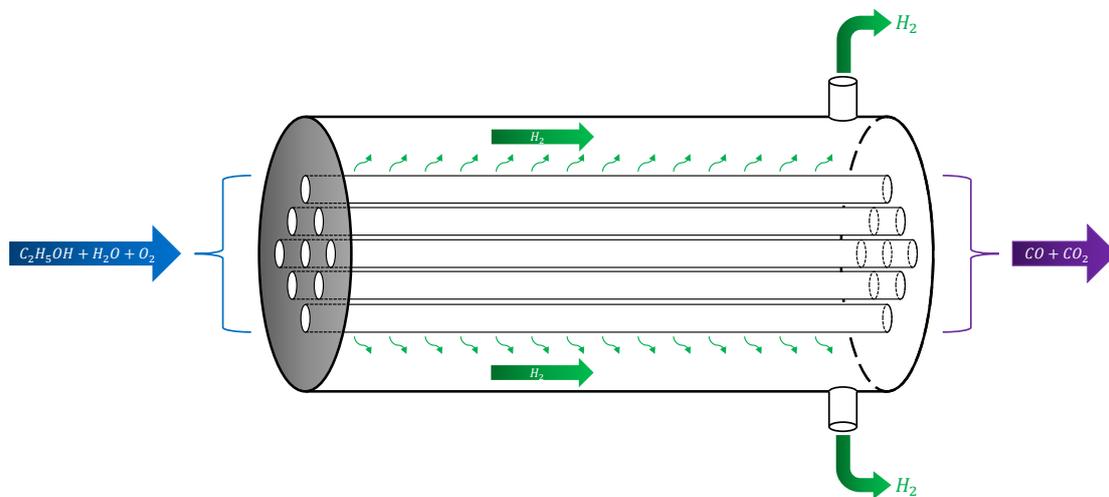


Figura 3.1: Esquema do reformador de etanol com separação por membranas.
 Fonte: Autor.

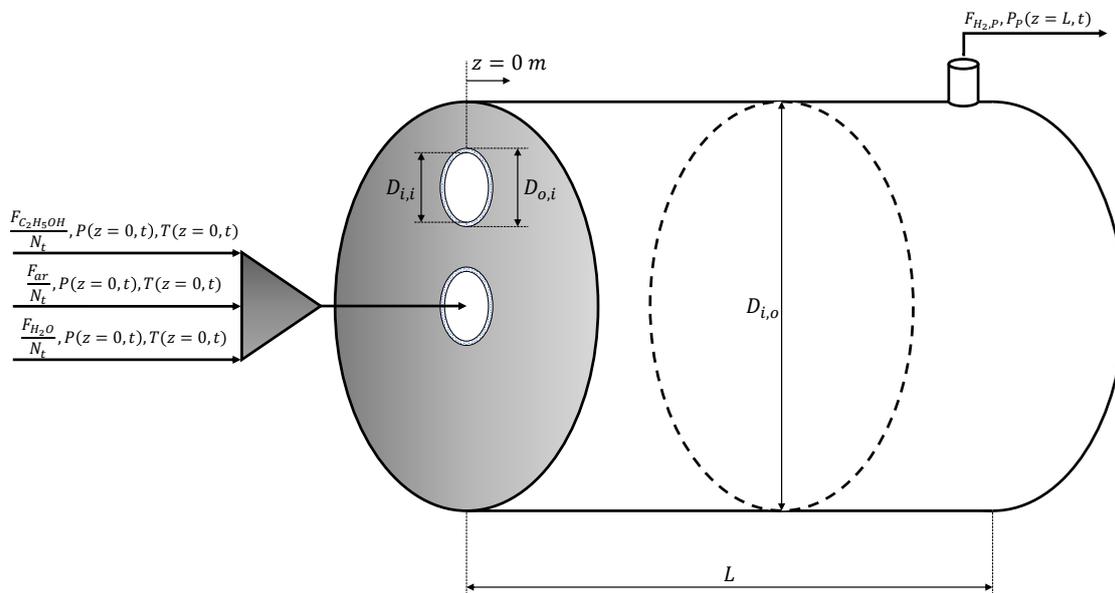


Figura 3.2: Esquema do reator com principais parâmetros geométricos e operacionais.

Fonte: Autor.

Conforme esquematizado, $D_{o,i}$ e $D_{i,i}$ referem-se, respectivamente, aos diâmetros externo e interno dos tubos internos do reator, aqueles que contêm o leito catalítico. $D_{i,o}$, por outro lado, é o diâmetro interno do casco do reformador, responsável pela contenção do hidrogênio produzido, enquanto L é o comprimento total das duas regiões na direção axial. $F_{C_2H_5OH}$, F_{ar} , F_{H_2O} , por sua vez, são as vazões totais de carga de etanol, ar e água, respectivamente. Na prática, as vazões efetivamente alimentadas a cada tubo correspondem a esses valores divididos por N_t , o número total de tubos que compõem o feixe. $P(z = 0, t)$ e $T(z = 0, t)$ são as condições de pressão e temperatura da carga na entrada da zona de reação, enquanto $P_P(z = L, t)$ é a pressão na saída do permeado. Finalmente, $F_{H_2,P}$ corresponde à vazão produzida de hidrogênio.

Para a derivação do modelo matemático, as seguintes hipóteses foram assumidas:

- i. Dispersões axiais de matéria e energia negligenciáveis no interior dos tubos (isto é, apenas o transporte advectivo é considerado);
- ii. Tanto nos tubos quanto na região do permeado, o escoamento é assumido pistonado, isto é, $\underline{v} = v_z(z, t)\hat{e}_z$ e $\underline{v}_P = v_{z,P}(z, t)\hat{e}_z$, em que \underline{v} e \underline{v}_P são, respectivamente, os vetores velocidade de escoamento dos gases na zona de reação e no permeado, v_z e $v_{z,P}$ são as componentes axiais desses vetores e \hat{e}_z é o vetor unitário na direção axial (z);
- iii. Uniformidade das variáveis ao longo da coordenada radial tanto na zona de reação quanto na região do permeado;
- iv. A perda de calor entre o casco do reator e o meio externo é considerada negligenciável;
- v. A influência do campo gravitacional terrestre nos balanços de energia e de quantidade de movimento é considerada negligenciável;
- vi. Nos balanços de energia das zonas de reação e do permeado, a influência da variação da energia cinética é considerada desprezível;

- vii. Termo de dissipação viscosa negligenciável nos balanços de energia;
- viii. Para as condições de processo, é assumida válida a equação de estado dos gases ideais;
- ix. Tanto na zona de reação quanto no permeado, assume-se uniformidade ao longo da coordenada angular;
- x. Ausência de resistências difusionais no exterior e interior das partículas de catalisador;
- xi. A seletividade da membrana de Pd-Ag ao hidrogênio em relação aos demais componentes é considerada infinita;
- xii. A zona de reação, composta pela fase gasosa e o pelo leito fixo de partículas sólidas de catalisador, é modelada de maneira pseudo-homogênea;
- xiii. Em virtude de suas respostas essencialmente instantâneas, é assumida a aproximação de estado quase estacionário para as massas específicas das fases gasosas e velocidades de escoamento na zona de reação e no permeado (ausência dos termos transientes nos balanços correspondentes).

Conforme detalhado no [Apêndice A](#), adotando-se as hipóteses acima descritas, a aplicação dos princípios fundamentais de conservação da massa, energia e quantidade de movimento resulta no seguinte modelo fenomenológico para o reformador:

- Balanços molares na zona de reação:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \frac{\partial (u_z C_k)}{\partial z} = \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_k + \rho_b r_k^m \quad (3.1)$$

em que C_k , J_k e r_k^m são, respectivamente, a concentração molar, o fluxo molar transmembrana e a taxa de geração molar em base mássica de catalisador da espécie k (para $k = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, O_2 , H_2O , CH_4 , H_2 , CO , CO_2 e N_2), u_z é a velocidade superficial de escoamento dos gases no leito poroso, S é a área

da seção transversal ao escoamento nos tubos internos, ρ_b é a densidade de catalisador na zona de reação e t é a coordenada temporal.

- Balanço de energia na zona de reação:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + C_T C_p u_z \frac{\partial T}{\partial z} = -\rho_b \sum_{j=1}^4 R_j^m \Delta H_j + \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) U (T_P - T) \quad (3.2)$$

em que C_T e C_p são, respectivamente, a concentração molar total e o calor específico em base molar da mistura gasosa na zona de reação, U é o coeficiente global de transferência de calor entre a zona de reação e a região do permeado, T_P é a temperatura no permeado, $\overline{\rho c_p}$ é a capacidade térmica volumétrica média entre a mistura gasosa e o leito catalítico na zona de reação e R_j^m e ΔH_j são, respectivamente, a taxa molar em base mássica de catalisador e a entalpia da reação química j (com $j = 1, 2, 3$ e 4 referindo-se às reações químicas descritas pelas Equações 2.14, 2.15, 2.16 e 2.17, respectivamente).

- Balanço de quantidade de movimento na zona de reação:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{\mu u_z (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \left(150 + \frac{1,75 \rho_g u_z d_p}{1 - \varepsilon \mu} \right) \quad (3.3)$$

em que P é a pressão na zona de reação, μ e ρ_g são, respectivamente, a viscosidade e a massa específica da mistura gasosa na zona de reação, d_p é o diâmetro das partículas de catalisador e ε é a porosidade do leito catalítico.

- Equação da continuidade na zona de reação:

$$\frac{\partial (\rho_g u_z)}{\partial z} = \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_{H_2} M_{H_2} \quad (3.4)$$

em que M_{H_2} é a massa molar do hidrogênio.

- Equação de estado na zona de reação:

$$\rho_g = \frac{P}{RT} M_g \quad (3.5)$$

em que M_g é a massa molar da mistura gasosa na zona de reação.

- Equação da continuidade no permeado:

$$\frac{\partial (\rho_{g,P} v_{z,P})}{\partial z} = - \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S_P} \right) J_{H_2} M_{H_2} N_t \quad (3.6)$$

em que $\rho_{g,P}$ e S_P são a massa específica e a área total da seção transversal ao escoamento para a região do permeado, enquanto N_t é o número total de tubos do feixe tubular.

- Balanço de energia no permeado:

$$\begin{aligned} C_{T,P} C_{p,P} \frac{\partial T_P}{\partial t} + C_{T,P} C_{p,P} v_{z,P} \frac{\partial T_P}{\partial z} = \\ - \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S_P} \right) N_t [U(T_P - T) - J_{H_2} (H_{s,H_2,P} - H_{s,H_2})] \end{aligned} \quad (3.7)$$

em que $C_{T,P}$ e $C_{p,P}$ são, respectivamente, a concentração molar total e o calor específico à pressão constante em base molar na região do permeado, enquanto $h_{s,H_2,P} - h_{s,H_2}$ é a diferença entre as entalpias do hidrogênio calculadas nas condições do permeado e da zona de reação.

- Balanço de quantidade de movimento no permeado:

$$\frac{\partial P_P}{\partial z} = -32 \frac{\mu_P}{(D_{h,P})^2} v_{z,P} \quad (3.8)$$

em que P_P , μ_P e $D_{h,P}$ são, respectivamente, a pressão, a viscosidade do gás e o diâmetro hidráulico na região do permeado.

- Equação de estado no permeado:

$$\rho_{g,P} = \frac{P_P}{RT_P} M_{H_2} \quad (3.9)$$

Além das equações de balanço e de estado, são necessárias também equações para o cálculo do fluxo molar transmembrana e da taxa de geração molar, em base mássica

de catalisador, para uma espécie k qualquer. Como discutido na [Seção 2.4](#), o fluxo transmembrana pode ser determinado baseando-se na hipótese [xi](#) e na lei de Sievert, em conjunto com a equação da permeabilidade, utilizando os dados levantados por [SHU *et al.* \(1994\)](#) para a membrana de Pd-Ag suportada em aço inoxidável poroso. Já as taxas de reação e de geração das espécies individuais, conforme abordado na [Subseção 2.3.4](#), são obtidas a partir da modelagem cinética desenvolvida por [RUOCCO *et al.* \(2019\)](#) e da estequiometria do sistema reacional.

$$J_k = \begin{cases} 0, & \text{para } k \neq \text{H}_2 \\ \frac{B_{\text{H}_2}}{\delta_m} (\sqrt{P_P} - \sqrt{P_{\text{H}_2}}), & \text{para } k = \text{H}_2 \end{cases} \quad (3.10)$$

$$r_k^m = \sum_j R_j^m \nu_{k,j} \quad (3.11)$$

em que $\nu_{k,j}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie k na reação química j e as taxas das reações, R_j^m , são apresentadas na [Tabela 2.4](#).

Como é possível observar, o modelo matemático do reformador é composto por um sistema de equações diferenciais parciais com 10 graus de liberdade dinâmicos, referentes aos balanços molares das 8 espécies presentes no sistema ([Equação 3.1](#)) e aos balanços de energia na zona de reação ([Equação 3.2](#)) e no permeado ([Equação 3.7](#)). Desse modo, as seguintes condições iniciais devem ser utilizadas para a solução do modelo:

$$C_k(z, t = 0) = C_{k,0}(z) \quad (3.12)$$

para $k = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ e N_2 .

$$T(z, t = 0) = T_0(z) \quad (3.13)$$

$$T_P(z, t = 0) = T_{P,0}(z) \quad (3.14)$$

em que $C_{k,0}(z)$, $T_0(z)$ e $T_{P,0}(z)$ são os perfis axiais iniciais das variáveis correspondentes.

Para a variável independente espacial, z , por sua vez, observa-se que as equações são de primeira ordem nas derivadas, de modo que a solução do modelo exige o estabelecimento de uma única condição de contorno para cada variável. Dessa forma, para todas elas foram definidas condições de 1° tipo (ou condição de Dirichlet), na qual as variáveis dependentes são especificadas em uma das fronteiras do domínio.

$$(u_z C_k)(z = 0, t) = (u_z C_k)(t)|_{z=0} \quad (3.15)$$

para $k = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ e N_2 .

$$(C_T u_z H_{s,g})(z = 0, t) = (C_T u_z H_{s,g})(t)|_{z=0} \quad (3.16)$$

$$P(z = 0, t) = P(t)|_{z=0} \quad (3.17)$$

$$(\rho_g u_z)(z = 0, t) = (\rho_g u_z)(t)|_{z=0} \quad (3.18)$$

$$(\rho_{g,P} v_{z,P})(z = 0, t) = (\rho_{g,P} v_{z,P})(t)|_{z=0} = 0 \quad (3.19)$$

$$(C_{T,P} v_{z,P} H_{s,P})(z = 0, t) = (C_{T,P} v_{z,P} H_{s,P})(t)|_{z=0} = 0 \quad (3.20)$$

$$P_P(z = L, t) = P_P(t)|_{z=L} = P_{\text{v\u00e1cuo}} \quad (3.21)$$

As condi\u00e7\u00f5es de contorno nas Equa\u00e7\u00f5es 3.15 a 3.18, referentes \u00e0 zona de rea\u00e7\u00e3o, dependem essencialmente das condi\u00e7\u00f5es da carga alimentada ao reator. Para o permeado, contudo, as condi\u00e7\u00f5es de contorno nas Equa\u00e7\u00f5es 3.19 e 3.20 est\u00e3o relacionadas ao fato de que a extremidade da regi\u00e3o do permeado em $z = 0$ n\u00e3o permite o fluxo de mat\u00e9ria e, por hip\u00f3tese, \u00e9 bem isolada termicamente. J\u00e1 a condi\u00e7\u00e3o de contorno na Equa\u00e7\u00e3o 3.21 representa a condi\u00e7\u00e3o de v\u00e1cuo desenvolvida na sa\u00edda do permeado com o intuito de maximizar o rendimento de hidrog\u00eanio.

3.2 Otimização do Reformador

De acordo com SIMPSON e LUTZ (2007), o desempenho de sistemas de produção de H_2 baseados na reforma a vapor do metano é tradicionalmente avaliado a partir da eficiência térmica, cuja derivação vem da primeira lei da termodinâmica. Como pode ser observado na Equação 3.22, trata-se de uma razão entre a quantidade de energia obtida pela produção de hidrogênio e a energia demandada pelo consumo de metano e pelos trabalhos de compressão ($\dot{W}_{Comp.}$) e bombeamento ($\dot{W}_{Bomb.}$).

$$\eta_{SMR} = \frac{F_{H_2,SMR}LHV_{H_2}}{F_{CH_4,SMR}LHV_{CH_4} + \dot{W}_{Comp.} + \dot{W}_{Bomb.}} \quad (3.22)$$

em que, para a SMR, $F_{H_2,SMR}$ é a vazão de hidrogênio produzido, $F_{CH_4,SMR}$ é a vazão de metano consumido, enquanto LHV_{H_2} e LHV_{CH_4} são os respectivos poderes caloríficos inferiores.

Para o reformador de etanol com membranas, por sua vez, uma expressão análoga será utilizada, mas incluindo um detalhamento superior através da inserção de mais termos no denominador da equação anterior, conforme a Equação 3.23.

$$\eta_T = \frac{F_{H_2,P}LHV_{H_2}}{F_{C_2H_5OH}LHV_{C_2H_5OH} + \dot{E}_{Aux.}} \quad (3.23)$$

em que $F_{H_2,P}$ é a vazão de H_2 produzida no permeado, $F_{C_2H_5OH}$ é a vazão de etanol consumido e $\dot{E}_{Aux.}$, calculado via Equação 3.24, é o somatório de todos os consumos energéticos auxiliares para plena operação do reformador de etanol em estado estacionário.

$$\begin{aligned} \dot{E}_{Aux.} = & \dot{W}_{Bomb.}^{C_2H_5OH} + \dot{W}_{Bomb.,1}^{H_2O} + \dot{W}_{Bomb.,2}^{H_2O} + \dot{W}_{Comp.}^{ar} + \dot{W}_{Comp.}^{H_2} \\ & + \dot{Q}_{Aqc.}^{C_2H_5OH} + \dot{Q}_{Aqc.}^{H_2O} + \dot{Q}_{Aqc.}^{ar} \end{aligned} \quad (3.24)$$

em que $\dot{W}_{Bomb.}^{C_2H_5OH}$ representa o trabalho realizado para comprimir o etanol líquido partindo-se da pressão atmosférica e temperatura ambiente (assumida igual a 25 °C) até a pressão de entrada da zona de reação, $P(z = 0, t)$. Já o trabalho de compressão

da água é dividido em duas parcelas: $\dot{W}_{\text{Bomb.},1}^{\text{H}_2\text{O}}$ e $\dot{W}_{\text{Bomb.},2}^{\text{H}_2\text{O}}$. A primeira representa o trabalho realizado para comprimir a água efetivamente consumida nas reações químicas de reforma do etanol e, portanto, baseia-se em um incremento de pressão idêntico ao do etanol (da pressão atmosférica até $P(z = 0, t)$). A segunda parcela, contudo, está associada à hipótese de que é possível aproveitar (através do resfriamento dos gases exaustos do reator, por exemplo) o excesso de água admitido no reformador, bem como a água produzida através da reação de oxidação do metano. Logo, $\dot{W}_{\text{Bomb.},2}^{\text{H}_2\text{O}}$ é calculado considerando um aumento de pressão de $P(z = L, t)$ até $P(z = 0, t)$, isto é, a perda de carga ao longo do leito catalítico. $\dot{W}_{\text{Comp.},}^{\text{ar}}$, por sua vez, representa o trabalho de compressão do ar atmosférico (O_2 e N_2) que é admitido no reformador para propiciar a reação de oxidação e, por consequência, o processo termicamente autossustentado. Essa parcela também deve considerar o mesmo incremento de pressão de $\dot{W}_{\text{Bomb.}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$. Todavia, diferentemente dos termos anteriores, a fase em questão é gasosa. O mesmo aspecto é válido para $\dot{W}_{\text{Comp.},}^{\text{H}_2}$, que representa a energia consumida para comprimir o hidrogênio produzido no permeado (a $P_P(z = L, t) = P_{\text{v\u00e1cuo}}$) até a pressão típica de operação da célula a combustível com membrana trocadora de prótons (adotada como 4 bar, conforme discutido na [Subseção 2.2.4](#)). Os últimos três termos do lado direito da [Equação 3.24](#) referem-se à transferência de calor necessária para que a carga atinja as devidas condições de entrada do reformador. $\dot{Q}_{\text{Aqc.}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ e $\dot{Q}_{\text{Aqc.}}^{\text{H}_2\text{O}}$ correspondem à energia demandada para aquecer e vaporizar, respectivamente, o etanol e a água, da temperatura ambiente até $T(z = 0, t)$, em pressão constante e igual a $P(z = 0, t)$. Similarmente, $\dot{Q}_{\text{Aqc.}}^{\text{ar}}$ é a taxa de calor necessária para o aquecimento do ar até $T(z = 0, t)$, com o detalhe de que sua condição inicial é a temperatura de descarga do compressor, T_2 , que naturalmente será superior à temperatura ambiente.

As equações utilizadas para estimar cada termo aqui discutido são apresentadas no [Apêndice B](#). Finalmente, é possível formular o seguinte problema de otimização a fim de realizar-se o projeto do reformador autotérmico de etanol com máxima

eficiência térmica:

$$\text{Maximizar } \eta_T(\underline{\Pi})$$

Sujeito a:

Modelo matemático (Equações 3.1 a 3.9) particularizado para o caso estacionário

$$g_1 = 1,5 \text{ m} - L \geq 0 \text{ m}$$

$$g_2 = 40 \text{ cm} - D_{i,o} \geq 0 \text{ cm}$$

$$g_3 = \frac{D_{i,i}}{d_p} - 2 \geq 0$$

$$g_4 = 26 \text{ bar} - [P(z = 0, t) - P_P(z = L, t)] \geq 0 \text{ bar}$$

$$g_5 = 650^\circ\text{C} - T_m^{\text{max.}} \geq 0^\circ\text{C}$$

$$g_6 = T(z = 0, t) - T_{\text{orv.}} - 10^\circ\text{C} \geq 0^\circ\text{C}$$

$$h_1 = F_{\text{H}_2, P} - 10,8 \text{ kmol/h} = 0 \text{ kmol/h}$$

em que $\underline{\Pi} = [L \ D_{o,i} \ D_{i,o} \ F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \ F_{\text{ar}} \ F_{\text{H}_2\text{O}} \ P(z = 0, t) \ T(z = 0, t) \ P_P(z = L, t)]$ é o conjunto de parâmetros otimizáveis, $T_m^{\text{max.}}$ é a maior temperatura da membrana em um dado instante de tempo, t , e $T_{\text{orv.}}$ é a temperatura de orvalho da carga calculada na pressão e composição de entrada.

Os três primeiros elementos do vetor de parâmetros a serem otimizados, L , $D_{o,i}$ e $D_{i,o}$ (comprimento, diâmetro externo dos tubos internos e diâmetro interno do tubo externo/casco, respectivamente) dizem respeito à geometria do reator. Uma vez estabelecidos os dois diâmetros mencionados, para um dado arranjo e passo de tubos adotado no feixe, é possível estimar o número total de tubos do reator, conforme mostrado no [Apêndice B](#). Além disso, em posse da pressão na entrada da zona de reação e de $D_{o,i}$, uma vez que o material construtivo dos tubos já está estabelecido (e, conseqüentemente, propriedades como a tensão mínima de escoamento), é possível calcular sua espessura mínima e, portanto, seu diâmetro interno, $D_{i,i}$. L e $D_{i,i}$ são utilizados diretamente no problema de otimização como restrições de desigualdade, bem como na solução do próprio modelo, já que seus valores definem o volume

reacional.

Em conjunto, $F_{C_2H_5OH}$, F_{ar} , F_{H_2O} , $P(z = 0, t)$ e $T(z = 0, t)$, por sua vez, definem completamente as condições de entrada da zona de reação. É a partir da otimização de tais parâmetros que se espera, por exemplo, os melhores valores das relações vapor-carbono (ou RVC) e carbono-oxigênio. Tais parâmetros também são utilizados direta ou indiretamente na avaliação de algumas das restrições de desigualdade, além de viabilizar a solução do modelo em estado estacionário. Analogamente, para o permeado, $P_P(z = L, t)$ cumpre papel semelhante, uma vez que se trata de uma condição de saída para tal região.

As duas primeiras restrições de desigualdade, g_1 e g_2 , surgem das limitações de espaço para aplicação automotiva de pequeno porte. No presente trabalho, foram adotados os valores de 1,5 m e 40 cm para o comprimento do reator e o diâmetro interno do seu casco, respectivamente. Por outro lado, g_3 está associada ao intervalo de validade da correlação para estimativa da fração de vazios em leitos fixos (apresentada no [Apêndice B](#)), cuja limitação de diâmetro interno mínimo é de pelo menos o dobro do diâmetro das partículas.

As restrições g_4 e g_5 , por sua vez, estão relacionadas às limitações estruturais da membrana de Pd-Ag para garantia de sua seletividade e vida útil. De acordo com a revisão realizada por [ARRATIBEL PLAZAOLA *et al.* \(2017\)](#), a maior parte das temperaturas praticadas nos estudos de tais membranas encontra-se na faixa de 330 a 650 °C, com diferenciais de pressão variando entre valores próximos a zero até 2600 kPa. Desse modo, optou-se pelos valores mais severos (650 °C e 26 bar) buscando o aumento da produção de hidrogênio em um sistema já bastante limitado geometricamente.

A última das restrições de desigualdade, g_7 , está associada a um aspecto operacional do reator: a garantia de que a carga esteja completamente vaporizada na entrada. Assim, adotou-se uma margem mínima de 10 °C em relação ao ponto de orvalho calculado a partir da mistura composta por etanol, água e ar em uma dada pressão de entrada, $P(z = 0, t)$. Finalmente, a restrição de igualdade, h_1 , é definida

com base na máxima demanda de hidrogênio esperada para o veículo, discutida em maiores detalhes na [Seção 3.3](#).

3.3 Demanda de Hidrogênio

Com base em dados coletados de um automóvel ao longo de vários meses, [WU et al. \(2015\)](#) apresentaram um modelo matemático analítico para prever o consumo de energia em veículos elétricos. Fundamentados na teoria básica da dinâmica (e conforme observado nos dados coletados), os autores propuseram um modelo que correlaciona a potência instantânea demandada pelo veículo com sua velocidade, aceleração e inclinação da estrada na qual se desloca:

$$\dot{p}_V = \dot{p}_{V,m} + \dot{p}_{V,t} + \dot{p}_{V,g} \quad (3.25)$$

em que:

$$\dot{p}_{V,m} = \frac{r_M R_V^2}{K^2} \left[m_V a_V + \frac{\rho_{\text{ar}}}{2} C_D A_f v_V^2 + f_{rl} m_V g + m_V g \sin(\theta_t) \right]^2 \quad (3.26)$$

$$\dot{p}_{V,t} = \left[\frac{\rho_{\text{ar}}}{2} C_D A_f v_V^2 + f_{rl} m_V g + m_V g \sin(\theta_t) \right] v_V \quad (3.27)$$

$$\dot{p}_{V,g} = m_V a_V v_V \quad (3.28)$$

O primeiro dos três termos do lado direito da [Equação 3.25](#) ($\dot{p}_{V,m}$) está relacionado às perdas de potência que ocorrem internamente no motor elétrico do veículo. Na [Equação 3.26](#), r_M representa as resistências elétricas em geral do motor, K é o produto entre a constante de armadura do motor elétrico e o fluxo magnético, R_V é o raio da roda do veículo, ρ_{ar} é a massa específica do ar, C_D é o coeficiente de arrasto aerodinâmico, A_f é a área frontal do veículo, f_{rl} é a constante de resistência ao rolamento, g é a aceleração da gravidade, θ_t é a inclinação do terreno no qual o carro se desloca e, finalmente, m_V , a_V e v_V são, respectivamente, a massa, a aceleração e a velocidade de deslocamento do veículo.

Por outro lado, $\dot{p}_{V,t}$ está associado às perdas ocasionadas pelas resistências externas ao veículo quando em condição de viagem: resistências aerodinâmica pelo atrito com o ar, de rolamento pelo atrito com a pista e da inclinação do terreno. Por fim, $\dot{p}_{V,g}$ corresponde aos possíveis ganhos (ou perdas) de energia oriundas de desaceleração (ou aceleração).

De acordo com [LARMINIE *et al.* \(2003\)](#), a eficiência elétrica de uma célula a combustível movida a hidrogênio pode ser definida como a razão entre a energia elétrica produzida por mol do combustível, \dot{p}_{FC} , e seu poder calorífico inferior, conforme a [Equação 3.29](#).

$$\eta_{FC} = \frac{\dot{p}_{FC}}{\text{LHV}_{\text{H}_2}} \quad (3.29)$$

Assim, para a aplicação da PEMFC em um veículo elétrico, acoplando as [Equações 3.25 e 3.29](#), é possível escrever a vazão demandada de H_2 , conforme a [Equação 3.30](#).

$$F_{\text{H}_2,P} = \frac{\dot{p}_V}{\eta_{FC} \text{LHV}_{\text{H}_2}} \quad (3.30)$$

A [Tabela 3.1](#) apresenta os valores utilizados para estimar a quantidade de hidrogênio demandada por um veículo de pequeno porte. Tais parâmetros representam valores típicos recomendados por [WU *et al.* \(2015\)](#) e, especificamente para os dados de velocidade e aceleração, foram utilizadas informações da [DATABASE \(2022\)](#). Adotando-se uma eficiência típica de 60% para células a combustível com membrana trocadora de prótons ([VISHNYAKOV, 2006](#)) com uma margem de segurança de projeto de 20% sobre a vazão de hidrogênio produzida no permeado, é possível obter o valor encontrado para a restrição de igualdade, h_1 , apresentada na [Seção 3.2](#).

3.4 Metodologia Numérica

3.4.1 Discretização do Modelo

Conforme mostrado na [Seção 3.1](#), o modelo matemático consiste em um sistema de equações diferenciais parciais (ou EDPs). No presente trabalho, a abordagem

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados no cálculo de $F_{H_2,P}$.

Parâmetro	Valor
Massa do veículo (m_V)	1266 kg
Resistência equivalente do motor elétrico (r_M)	0,11 Ω
Constante de resistência ao rolamento (f_{rl})	0,006
Raio da roda do veículo (R_V)	35 cm
Massa específica do ar (ρ_{ar})	1,2 kg/m ³
Aceleração do veículo (a_V)	3,39 m/s ²
Coefficiente de arrasto aerodinâmico (C_D)	0,8
Velocidade de deslocamento do veículo (v_V)	173 km/h
Área frontal do veículo (A_f)	2,666 m ²
Inclinação do terreno (θ_t)	0°
Produto entre constante de armadura e fluxo magnético (K)	10,08 V s

Fonte: [DATABASE \(2022\)](#); [WU et al. \(2015\)](#).

utilizada para a solução desse sistema foi a do método das linhas. Nessa estratégia, as direções espaciais são discretizadas, dando origem a um sistema de equações algébrico-diferenciais (ou EADs) a ser integrado no tempo ([LEVEQUE, 2007](#)).

Para discretização da variável independente, z , correspondente à direção axial, foi utilizado o método dos volumes finitos (ou MVF). De acordo com [MALISKA \(1995\)](#), tal método consiste em realizar balanços das propriedades conservadas (massa, energia e *momentum*) em volumes elementares (ou volumes finitos) que compõem a malha. Equivalentemente, a derivação das equações discretizadas também pode vir da integração das equações diferenciais na forma conservativa, aquela em que os fluxos estão no interior das derivadas. Esta segunda abordagem de discretização do modelo matemático do reformador foi utilizada neste trabalho e seu detalhamento é apresentado no [Apêndice C](#).

Um aspecto particularmente importante do ponto de vista numérico é que, como pode ser observado nas Equações [3.3](#), [3.4](#), [3.6](#) e [3.8](#), devido à hipótese [xiii](#) referente à aproximação quase estacionária, tais equações não possuem termos de acúmulo. Desse modo, a aplicação do MVF a esses balanços resultará em equações puramente algébricas, de maneira que o sistema de equações resultante da discretização espacial será do tipo algébrico-diferencial (EAD). Assim, conforme esquematizado na [Figura 3.3](#), para uma malha composta por N_z volumes finitos, o sistema de EADs é

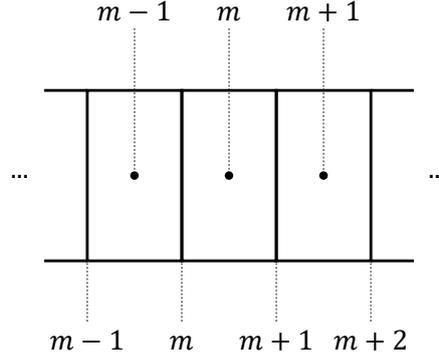


Figura 3.3: Elementos genéricos do interior da malha de volumes finitos.

Fonte: Autor.

apresentado a seguir:

- Balanços molares na zona de reação:

Para $k = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ e N_2 e $m \in [2, N_z]$:

$$\frac{dC_{k,m}}{dt} + \frac{[(u_z C_k)_m - (u_z C_k)_{m-1}]}{\Delta z} = \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_{k,m} + \rho_b r_{k,m}^m \quad (3.31)$$

Para $k = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ e N_2 e $m = 1$:

$$\frac{dC_{k,1}}{dt} + \frac{[(u_z C_k)_1 - (u_z C_k)|_{z=0}]}{\Delta z} = \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_{k,1} + \rho_b r_{k,1}^m \quad (3.32)$$

- Balanço de energia na zona de reação:

Para $m \in [2, N_z]$:

$$\begin{aligned} (\overline{\rho C_p})_m \frac{dT_m}{dt} + \frac{[(C_T u_z H_{s,g})_m - (C_T u_z H_{s,g})_{m-1}]}{\Delta z} = \\ \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) U_m (T_{P,m} - T_m) - \rho_b \sum_{j=1}^4 R_{j,m}^m \Delta H_{j,m} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Para $m = 1$:

$$\begin{aligned} (\overline{\rho C_p})_1 \frac{dT_1}{dt} + \frac{[(C_T u_z H_{s,g})_1 - (C_T u_z H_{s,g})|_{z=0}]}{\Delta z} = \\ \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) U_1 (T_{P,1} - T_1) - \rho_b \sum_{j=1}^4 R_{j,1}^m \Delta H_{j,1} \end{aligned} \quad (3.34)$$

- Balanço de quantidade de movimento na zona de reação:

Para $m \in [2, N_z]$:

$$\frac{P_m - P_{m-1}}{\Delta z} = -\frac{\mu_m u_{z,m} (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \left(150 + \frac{1,75}{1 - \varepsilon} \frac{\rho_{g,m} u_{z,m} d_p}{\mu_m} \right) \quad (3.35)$$

Para $m = 1$:

$$\frac{P_1 - P|_{z=0}}{\Delta z} = -\frac{\mu_1 u_{z,1} (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \left(150 + \frac{1,75}{1 - \varepsilon} \frac{\rho_{g,1} u_{z,1} d_p}{\mu_1} \right) \quad (3.36)$$

- Equação da continuidade na zona de reação:

Para $m \in [2, N_z]$:

$$\frac{[(\rho_g u_z)_m - (\rho_g u_z)_{m-1}]}{\Delta z} = \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_{H_2,m} M_{H_2} \quad (3.37)$$

Para $m = 1$:

$$\frac{[(\rho_g u_z)_1 - (\rho_g u_z)|_{z=0}]}{\Delta z} = \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_{H_2,1} M_{H_2} \quad (3.38)$$

- Equação da continuidade no permeado:

Para $m \in [2, N_z]$:

$$\frac{[(\rho_g P v_{z,P})_m - (\rho_g P v_{z,P})_{m-1}]}{\Delta z} = -\left(\frac{\pi D_{o,i}}{S_P} \right) J_{H_2,m} M_{H_2} N_t \quad (3.39)$$

Para $m = 1$:

$$\frac{[(\rho_g P v_{z,P})_1 - 0]}{\Delta z} = -\left(\frac{\pi D_{o,i}}{S_P} \right) J_{H_2,1} M_{H_2} N_t \quad (3.40)$$

- Balanço de energia no permeado:

Para $m \in [2, N_z]$:

$$\begin{aligned} C_{T,P,m} C_{p,P,m} \frac{dT_{P,m}}{dt} + \frac{[(C_{T,P v_{z,P} H_{s,P}})_m - (C_{T,P v_{z,P} H_{s,P}})_{m-1}]}{\Delta z} = \\ - \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S_P} \right) N_t [U_m (T_{P,m} - T_m) - J_{H_2,m} (h_{s,H_2,P,m} - h_{s,H_2,m})] \end{aligned} \quad (3.41)$$

Para $m = 1$:

$$C_{T,P,1} C_{p,P,1} \frac{dT_{P,1}}{dt} + \frac{[(C_{T,P} v_{z,P} H_{s,P})_1 - 0]}{\Delta z} = - \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S_P} \right) N_t [U_1(T_{P,1} - T_1) - J_{H_2,1} (h_{s,H_2,P,1} - h_{s,H_2,1})] \quad (3.42)$$

- Balanço de quantidade de movimento no permeado:

Para $m \in [1, N_z - 1]$:

$$\frac{P_{P,m+1} - P_{P,m}}{\Delta z} = -32 \frac{\mu_{P,m}}{(D_h^P)^2} v_{z,P,m} \quad (3.43)$$

Para $m = N_z$:

$$\frac{P_{\text{vácuo}} - P_{P,N_z}}{\Delta z} = -32 \frac{\mu_{P,N_z}}{(D_h^P)^2} v_{z,P,N_z} \quad (3.44)$$

Com o conjunto de parâmetros passíveis de otimização, Π , definido na [Seção 3.2](#), e o sistema de equações algébrico-diferencial (Equações [3.31](#) a [3.44](#)), as simulações dinâmicas foram realizadas no ambiente de modelagem e simulação EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimisation*). O EMSO é uma ferramenta computacional que permite ao usuário a construção de novos modelos fazendo uso de sua própria linguagem de modelagem orientada a objetos ([SOARES e SECCHI, 2003](#)). No presente trabalho, o integrador algébrico-diferencial DASSLC (*Differential-Algebraic System Solver in C*) ([SECCHI, 2007](#)) foi utilizado para a solução do sistema acima descrito.

3.4.2 Análise de Convergência da Malha

A análise da independência dos resultados da simulação em relação ao grau de discretização da malha foi realizada utilizando-se dois dos principais indicadores do reformador: a eficiência térmica (η_T , um indicador de desempenho) e a máxima temperatura da membrana (T_m^{max} , um indicador estrutural importante). Para tal avaliação, foram realizadas simulações para obtenção de resultados em regime permanente utilizando o conjunto de parâmetros ainda não otimizados apresentados na

Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Conjunto Π utilizado para análise de convergência da malha.

Parâmetro	Valor
L	1,4 m
$D_{o,i}$	0,8 cm
$D_{i,o}$	40 cm
$F_{C_2H_5OH}$	1,0 mol/s
F_{ar}	1,3 mol/s
F_{H_2O}	1,9 mol/s
$P(z = 0, t)$	25 bar
$T(z = 0, t)$	300 °C
$P_P(z = L, t)$	0,1 bar

Fonte: Autor.

Os resultados foram obtidos para malhas iniciando em $N_z = 2$, seguida por $N_z = 5$ e, a partir de então, malhas com o dobro de volumes finitos (10, 20, 40 e assim por diante). Como critérios de parada no processo de refinamento da malha, foram estabelecidos valores máximos para os módulos das variações na eficiência térmica do reformador e na temperatura máxima da membrana entre duas malhas consecutivas:

$$\Delta\eta_T = |\eta_T(N_z'') - \eta_T(N_z')| \leq 0,1\% \quad (3.45)$$

$$\Delta T_m^{\max.} = |T_m^{\max.}(N_z'') - T_m^{\max.}(N_z')| \leq 1\text{ °C} \quad (3.46)$$

3.4.3 Técnica de Otimização

Simulações preliminares do modelo matemático para conjuntos de parâmetros não otimizados quaisquer, Π , revelaram uma grande sensibilidade do modelo dinâmico às condições iniciais da simulação ou às estimativas iniciais de soluções estacionárias, levando a possíveis falhas de convergência numérica. Essa característica dificulta a otimização do reformador por técnicas tradicionais, nas quais os algoritmos podem alterar livremente as variáveis de decisão a fim de avaliar a função objetivo, calcular gradientes, verificar restrições, etc. Assim, optou-se por uma abordagem de otimização baseada em metamodelos (ou MBSO, *Metamodel-Based Simulation Optimization*).

Em tal metodologia, seja por dificuldades na solução do modelo de simulação principal (o modelo rigoroso), de altos custos computacionais associados à sua solução ou por sua possível natureza estocástica, um metamodelo (ou modelo do modelo de simulação) é construído e otimizado de forma alternativa (BARTON e MEKESHEIMER, 2006). Metamodelos de superfície de resposta lineares ou quadráticos, modelos de regressão polinomial de alta ordem e metamodelos baseados em redes neurais são algumas das alternativas possíveis nessa estratégia de otimização.

Neste trabalho, utilizou-se uma abordagem de construção da superfície de resposta ligeiramente diferente. Três conjuntos de parâmetros foram selecionados como promissores com base em otimizações manuais. Os três conjuntos são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Conjuntos de parâmetros otimizáveis, Π , utilizados nas análises de sensibilidade e construção dos modelos de regressão.

Parâmetro	1° Conjunto	2° Conjunto	3° Conjunto
L	1,4 m	1,5 m	1,5 m
$D_{o,i}$	0,80 cm	0,22 cm	0,56 cm
$D_{i,o}$	40 cm	40 cm	40 cm
$F_{C_2H_5OH}$	1,000 mol/s	0,657 mol/s	0,580 mol/s
F_{ar}	1,300 mol/s	1,120 mol/s	0,988 mol/s
F_{H_2O}	1,90 mol/s	3,79 mol/s	4,30 mol/s
$P(z = 0, t)$	25,000 bar	26,040 bar	26,025 bar
$T(z = 0, t)$	300,00 °C	287,00 °C	314,84 °C
$P_P(z = L, t)$	0,1 bar	0,04 bar	0,025 bar

Fonte: Autor.

Em seguida, realizaram-se análises de sensibilidade, perturbando cada uma das nove variáveis de decisão em torno dos valores originais nos três diferentes pontos. Com esse conjunto de dados e os perfis individuais de influência de cada regressor sobre a variável dependente (η_T , a eficiência térmica do reformador), foram propostas diferentes formas funcionais, ψ_i (aqui chamadas de “funções núcleo”), para descrever o impacto de cada variável de decisão. As diferentes formas funcionais são apresentadas na Seção 4.3, juntamente com os resultados da análise de sensibilidade.

Uma vez propostas as funções ψ mais adequadas para cada variável independente,

o seguinte metamodelo foi proposto para η_T :

$$\hat{\eta}_T = \alpha_0 + \sum_{i=1}^{N_\psi} \alpha_i \psi_i + \sum_{i=1}^{N_\psi-1} \sum_{j=i+1}^{N_\psi} \alpha_{ij} \psi_i \psi_j \quad (3.47)$$

Além da função objetivo, em virtude das restrições g_5 e h_1 apresentadas na formulação do problema de otimização (Seção 3.2), faz-se necessário também o desenvolvimento de metamodelos para $T_m^{\max.}$ e $F_{H_2,P}$. Para a vazão de hidrogênio, devido à similaridade com a eficiência térmica no que diz respeito à influência dos regressores, uma estrutura idêntica foi proposta para o modelo aproximado:

$$\hat{F}_{H_2,P} = \beta_0 + \sum_{i=1}^{N_\phi} \beta_i \phi_i + \sum_{i=1}^{N_\phi-1} \sum_{j=i+1}^{N_\phi} \beta_{ij} \phi_i \phi_j \quad (3.48)$$

Por outro lado, para a temperatura máxima da membrana, que apresentou dependência quadrática ou linear para todas as componentes de Π , um modelo polinomial multivariável de 2° grau foi proposto:

$$\hat{T}_m^{\max.} = \gamma_0 + \sum_{i=1}^9 \gamma_i \Pi[i] + \sum_{i=1}^9 \sum_{j=i}^9 \gamma_{ij} \Pi[i] \Pi[j] \quad (3.49)$$

Em posse dos dados produzidos a partir das simulações realizadas no ambiente EMSO, a linguagem de programação Python foi utilizada para gerar os modelos de regressão $\hat{\eta}_T$, $\hat{F}_{H_2,P}$ e $\hat{T}_m^{\max.}$. Para essa tarefa, a rotina *curve_fit*, disponível no subpacote *Optimize* da biblioteca Scipy (VIRTANEN *et al.*, 2020), foi a escolhida. Esta rotina faz uso do método dos mínimos quadrados e, dentre os disponíveis, um algoritmo do tipo *trust region* foi utilizado para a determinação dos parâmetros dos metamodelos. A qualidade geral dos ajustes obtidos para os metamodelos foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (ou R^2), que, de acordo com DRAPER e SMITH (1998), pode ser calculado através de:

$$R^2 = 1 - \frac{\text{SSE}}{\text{TSS}} \quad (3.50)$$

$$\text{SSE} = \sum_{k=1}^n (\xi_k - \hat{\xi}_k)^2 \quad (3.51)$$

$$\text{TSS} = \sum_{k=1}^n (\xi_k - \bar{\xi})^2 \quad (3.52)$$

em que SSE é a soma dos quadrados dos resíduos (que, por sua vez, é a diferença entre os valores observados e os previstos pelo modelo) e TSS é a soma dos quadrados totais (a diferença entre os valores observados e sua média).

Uma vez construídos os modelos de regressão, a otimização de $\hat{\eta}_T$ foi realizada com a rotina *minimize* por meio do método SLSQP (*Sequential Least Squares Programming*), também disponível no subpacote *Optimize*. Trata-se de um método de otimização local via programação quadrática sequencial (KRAFT, 1988). O critério de parada da rotina foi a tolerância para a função objetivo (diferença entre valores de $\hat{\eta}_T$ em iterações consecutivas), especificada em 1×10^{-6} . Foi utilizado ainda um número máximo de 100 iterações e a estimativa inicial, apresentada na Tabela 3.4, foi definida como a média entre o maior e menor valor observado na análise de sensibilidade para cada regressor.

Tabela 3.4: Conjunto inicial de parâmetros utilizado na rotina SLSQP.

Parâmetro	Valor
L	1,60 m
$D_{o,i}$	0,76 cm
$D_{i,o}$	37,5 cm
$F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	1,1 mol/s
F_{ar}	1,35 mol/s
$F_{\text{H}_2\text{O}}$	5,05 mol/s
$P(z = 0, t)$	52,6 bar
$T(z = 0, t)$	336 °C
$P_P(z = L, t)$	0,25 bar

Fonte: Autor.

Com o resultado aproximado da otimização aplicada a $\hat{\eta}_T$, os resultados obtidos para Π ótimo foram validados no EMSO e ajustados manualmente para garantir a localização do ótimo local.

3.4.4 Automação

De acordo com [SEBORG *et al.* \(2010\)](#), o algoritmo de controle de retroalimentação com três modos (proporcional, integral e derivativo, ou PID) tornou-se comercialmente disponível nos anos 1930 e influenciou de maneira impactante a indústria de processos. Nessa estratégia, o controlador compara o valor da variável medida com o valor desejado (ou *set point*) e toma a ação corretiva através do cálculo de sua saída e atuação no elemento final de controle. Sem o filtro derivativo, o sinal de saída da forma paralela do algoritmo PID pode ser escrito como:

$$p_{\text{PID}}(t) = \bar{p}_{\text{PID}} + K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (3.53)$$

em que $e = Y_{sp}(t) - Y_m(t)$ (a diferença entre o valor desejado da variável controlada e o valor proveniente da medição), \bar{p} é o valor em estado estacionário, K_c é o ganho do controlador, τ_I é o tempo integral e τ_D é o tempo derivativo.

Na [Equação 3.53](#), o primeiro termo entre colchetes corresponde ao modo proporcional, responsável por tornar a resposta mais ou menos sensível de acordo com o valor escolhido para K_c . Já o segundo termo, relativo ao modo integral, é capaz de eliminar o erro de estado estacionário (ou *offset*), uma desvantagem do controle puramente proporcional. Por fim, o terceiro termo diz respeito ao modo derivativo, que possui caráter antecipatório por conferir à saída do controlador uma componente que muda com a taxa de variação do erro.

No ambiente de modelagem EMSO, esta estratégia está pré-implementada na forma do algoritmo PID incremental, no qual a [Equação 3.53](#) é discretizada e a saída do controlador é computada por meio de incrementos Δp ([ÅSTRÖM, 2002](#)). Com o intuito de controlar a temperatura máxima da membrana atuando-se na vazão de ar na carga do reformador, a identificação do sistema foi realizada de maneira simplificada como um modelo de 1^a ordem, em que o ganho, K_1 , é dado pela razão entre as diferenças nas variáveis de saída e entrada ($\Delta Y/\Delta X$) e a constante de tempo do sistema, τ_1 , corresponde ao tempo decorrido desde o início da perturbação para

se atingir 63,2% de ΔY (SEBORG *et al.*, 2010). Para definição das configurações do controlador, foi utilizada uma heurística simplificada, na qual $\tau_I = \tau_1/6$, $\tau_D = \tau_1/4$ e para K_c foi escolhido um valor tão alto quanto possível para obter uma resposta ágil sem desestabilizar o sistema em malha fechada.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Este capítulo expõe e analisa os principais resultados obtidos, começando pelo teste de convergência da malha de volumes finitos. Em seguida, são discutidos os dados provenientes da otimização baseada em metamodelos e as informações oriundas das simulações realizadas em regime permanente e transiente na condição ótima identificada.

4.1 Convergência da Malha

Os valores de eficiência térmica do reformador e temperatura máxima da membrana obtidos para o conjunto Π são mostrados na [Tabela 3.2](#). Como é possível observar, apenas após o refinamento da malha de $N_z = 160$ para $N_z = 320$ os dois critérios descritos na [Subseção 3.4.2](#) foram atendidos simultaneamente. Desse modo, para todas as simulações computacionais que deram origem aos resultados apresentados nas seções a seguir, foi utilizada a discretização do domínio em 160 elementos idênticos.

4.2 Análise de Sensibilidade do Modelo

Nesta seção, são apresentados os resultados referentes à análise de sensibilidade do modelo de simulação, utilizada para obter dados destinados à construção dos modelos de regressão para posterior otimização. As [Figuras 4.1](#), [4.2](#) e [4.3](#) exibem,

Tabela 4.1: Resultados da análise de convergência de malha para η_T e $T_m^{\max.}$.

N_z	η_T (%)	$\Delta\eta_T$ (%)	$T_m^{\max.}$ (°C)	$\Delta T_m^{\max.}$ (°C)
2	49,97	-	446,41	-
5	52,01	2,03	720,36	273,95
10	51,78	0,22	745,28	24,92
20	51,80	0,02	752,61	7,33
40	51,77	0,03	755,67	3,06
80	51,57	0,20	757,25	1,58
160	51,40	0,16	758,39	1,14
320	51,31	0,09	758,89	0,50

Fonte: Autor.

respectivamente, os resultados coletados para a eficiência térmica do reformador, a vazão de hidrogênio produzido no permeado e a temperatura máxima da membrana em torno do 1° conjunto de dados mostrado na [Tabela 3.3](#). Esses perfis ilustram a dependência de η_T , $F_{H_2,P}$ e $T_m^{\max.}$ com cada um dos nove parâmetros de projeto otimizáveis, cujo efeito é detalhado na [Seção 4.3](#).

4.3 Ajuste do Metamodelo

O primeiro aspecto a se destacar é que superfícies de resposta mais simples (como polinômios multivariados de primeiro ou segundo grau) para $\hat{\eta}_T$ não são capazes de capturar a influência complexa que grande parte dos parâmetros têm sobre a eficiência, em especial as vazões de alimentação. Além disso, como a [Equação 3.49](#) revela, para um polinômio de segundo grau com 9 variáveis independentes, são necessários 55 coeficientes, e este número cresce rapidamente para 220 e 715 para graus 3 e 4, respectivamente, demandando um conjunto de dados de simulação muito superior ao que foi levantado no presente estudo.

Para L e $D_{i,o}$, é observado um comportamento logarítmico, com crescimento rápido da eficiência para baixos comprimentos e diâmetros do reator, seguido por uma estabilização proporcionada pelo equilíbrio termodinâmico ou conversão completa dos reagentes limitantes. Na prática, esses dois parâmetros de projeto estão associados ao volume reacional, isto é, $V_{\text{reator}} \propto LD_{i,o}^2$. Logo, levando-se em conta esses

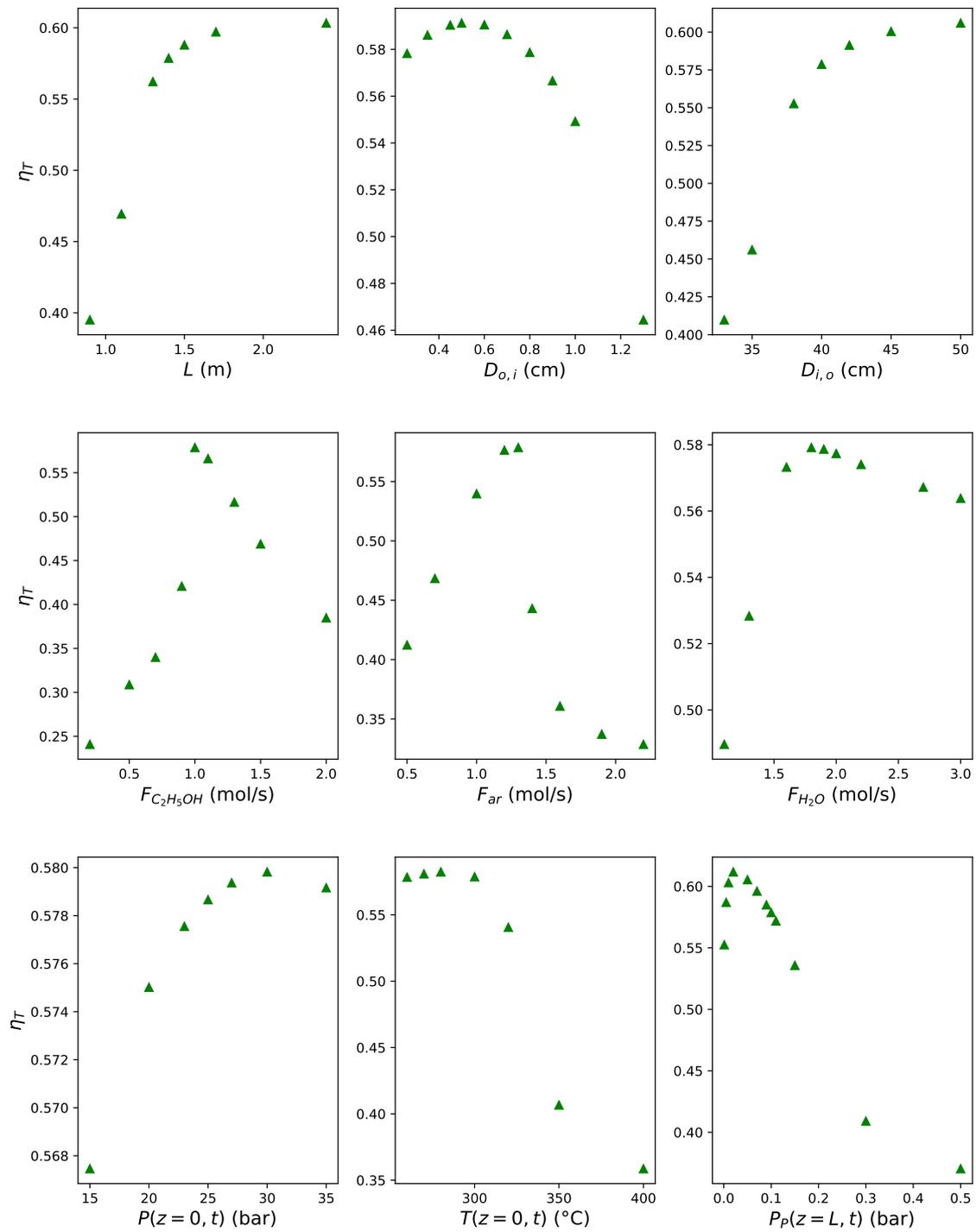


Figura 4.1: Resultados da análise de sensibilidade de η_T para cada um dos nove parâmetros de projeto otimizáveis.

Fonte: Autor.

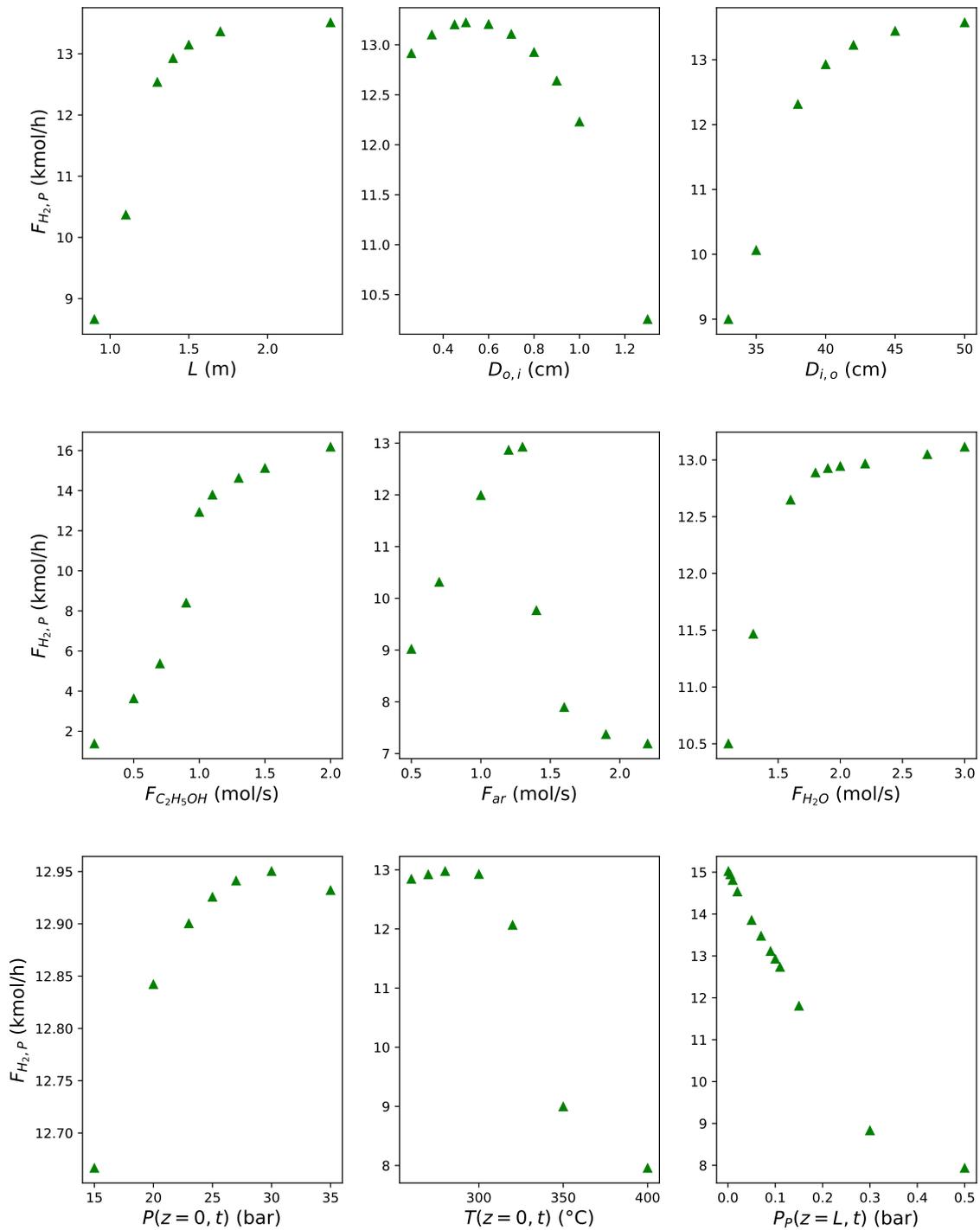


Figura 4.2: Resultados da análise de sensibilidade de $F_{H_2,P}$ para cada um dos nove parâmetros de projeto otimizáveis.

Fonte: Autor.

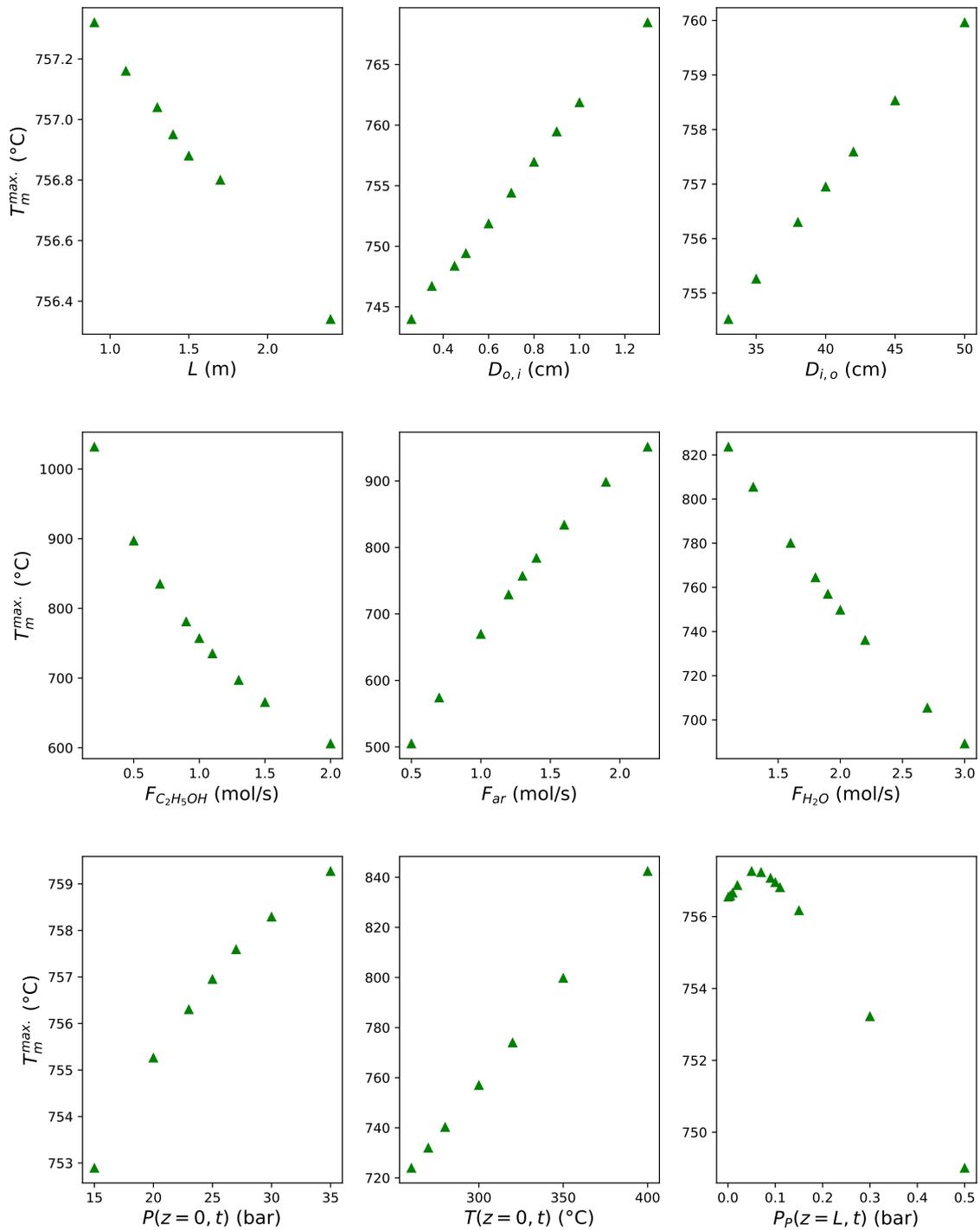


Figura 4.3: Resultados da análise de sensibilidade de T_m^{\max} para cada um dos nove parâmetros de projeto otimizáveis.

Fonte: Autor.

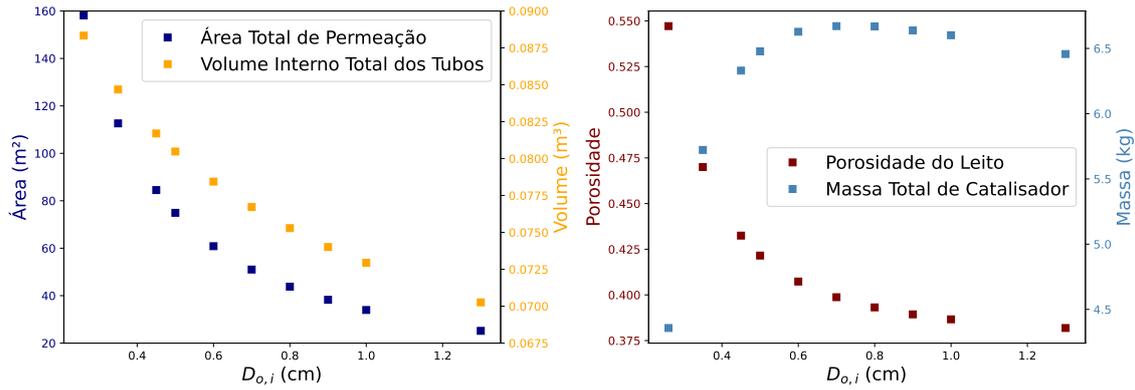


Figura 4.4: Influência de $D_{o,i}$ em diferentes parâmetros do reformador.

Fonte: Autor.

fatores, para a função núcleo que prediz a influência individual de tais variáveis, foi proposta a seguinte forma funcional:

$$\psi_1 = \frac{a_{1,1}}{1 + e^{-a_{1,2}LD_{i,o}^2 - a_{1,3}}} + a_{1,4} \quad (4.1)$$

A influência de $D_{o,i}$, por sua vez, está relacionada a uma competição entre dois efeitos. Fixando-se o diâmetro do casco ($D_{i,o}$), valores menores para o diâmetro dos tubos tornam possível a acomodação de um número maior no feixe, o que pode ser previsto pela equação [Equação B.5](#). Esse fracionamento maior da zona de reação no feixe tubular tem como consequência uma maior área de permeação (exposição da área externa dos tubos) e um volume interno total também superior. Todavia, existe um efeito contrário que passa a competir, diminuindo o desempenho do reator para valores muito reduzidos de $D_{o,i}$: a fração de vazios (ou porosidade) do leito fixo, ε , na zona de reação, que varia de maneira inversamente proporcional com $D_{i,i}$ (e, conseqüentemente, com $D_{o,i}$). A [Figura 4.4](#) mostra tal comportamento, ilustrando a redução da massa de catalisador total do reator na medida em que $D_{o,i}$ atinge valores muito baixos e a diminuição da área de permeação e volume interno totais para valores muito altos de $D_{o,i}$.

Assim, para o diâmetro externo dos tubos internos foi proposta uma função

núcleo polinomial de 2^o grau:

$$\psi_2 = a_{2,1}D_{o,i}^2 + a_{2,2}D_{o,i} + a_{2,3} \quad (4.2)$$

Para as vazões de alimentação de etanol, ar e vapor d'água, por sua vez, observa-se um formato mais complexo, com uma descontinuidade no ponto de máximo que está associada à estequiometria das reações químicas. Para o etanol, por exemplo, tal máximo corresponde ao valor abaixo do qual não há formação de metano suficiente para proporcionar a reforma a vapor e a própria oxidação, que promove o aumento de temperatura do reator, intensificando as taxas de reação e deslocando o equilíbrio no sentido de formação de hidrogênio. Por outro lado, para vazões excessivamente altas, não há oxigênio e água disponíveis para reforma, aumentando o consumo de combustível do reformador sem aumento relevante da produção de hidrogênio (o que naturalmente reduz a eficiência, conforme definida na [Equação 3.23](#)).

Para vazões baixas, a justificativa é similar à da alimentação de ar. Entretanto, para vazões elevadas, existem ainda dois agravantes para a redução da eficiência térmica do reformador: primeiro, o acréscimo na oxidação do metano leva a maiores temperaturas no reformador, o que promove considerável expansão gasosa com consequente aumento na velocidade de escoamento e redução no tempo de residência da mistura reacional (este efeito também é válido para a temperatura de entrada da zona de reação, que apresenta influência similar à F_{ar}); e, em segundo lugar, o ar traz consigo uma grande quantidade de nitrogênio que, além de diluir os demais compostos reduzindo as taxas reacionais, também promove aumento na vazão gasosa total com redução no tempo de residência.

A alimentação de vapor segue uma lógica semelhante às das demais vazões, em que valores baixos proporcionam quantidades de água insuficientes para produção de hidrogênio via reforma a vapor e reação de *shift*, enquanto valores altos aumentam a vazão total excessivamente, reduzindo o tempo de residência da mistura na zona de reação. Um aspecto adicional digno de menção é que, especificamente na análise de $\hat{\eta}_T$, vazões altas dos reagentes e temperaturas altas também aumentam os

custos energéticos auxiliares (trabalhos de bombeamento e compressão e calor para aquecimento e vaporização).

Diante disso, com base nos perfis exibidos na [Figura 4.1](#), foram propostas para ψ_3 , ψ_4 , ψ_5 e ψ_7 (as funções núcleo de $F_{C_2H_5OH}$, F_{ar} , F_{H_2O} e $T(z = 0, t)$, respectivamente) as seguintes formas funcionais:

$$\begin{aligned} \psi_3 = & (a_{3,1} + a_{3,2}e^{a_{3,3}F_{C_2H_5OH}}) [1 - H(F_{C_2H_5OH} - \sigma_3)] + \\ & (a_{3,4}F_{C_2H_5OH} + a_{3,1} + a_{3,2}e^{a_{3,3}\sigma_3} - a_{3,4}\sigma_3) H(F_{C_2H_5OH} - \sigma_3) \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \psi_4 = & (a_{4,1} + a_{4,2}e^{a_{4,3}F_{ar}}) H(F_{ar} - \sigma_4) + \\ & (a_{4,4}F_{ar} + a_{4,1} + a_{4,2}e^{a_{4,3}\sigma_4} - a_{4,4}\sigma_4) [1 - H(F_{ar} - \sigma_4)] \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \psi_5 = & (a_{5,1} + a_{5,2}e^{a_{5,3}F_{H_2O}}) [1 - H(F_{H_2O} - \sigma_5)] + \\ & (a_{5,4}F_{H_2O} + a_{5,1} + a_{5,2}e^{a_{5,3}\sigma_5} - a_{5,4}\sigma_5) H(F_{H_2O} - \sigma_5) \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \psi_7 = & [a_{7,1} + a_{7,2}e^{a_{7,3}T(z=0,t)}] H[T(z = 0, t) - \sigma_7] + \\ & [a_{7,4}T(z = 0, t) + a_{7,1} + a_{7,2}e^{a_{7,3}\sigma_7} - a_{7,4}\sigma_7] \{1 - H[T(z = 0, t) - \sigma_7]\} \end{aligned} \quad (4.6)$$

em que H é a função degrau de Heaviside, usada para reproduzir as descontinuidades observadas nos perfis, e é definida como:

$$H(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } x < 0, \\ 1, & \text{se } x \geq 0. \end{cases} \quad (4.7)$$

Conforme pode ser notado, as quatro funções núcleo apresentadas acima para $F_{C_2H_5OH}$, F_{H_2O} , F_{ar} e $T(z = 0, t)$ são bastante semelhantes entre si, diferenciando-se apenas no fato de que as duas primeiras devem apresentar crescimento exponencial até o ponto de máximo, com decaimento linear após este ponto, e as duas últimas o comportamento inverso. Nos trechos lineares, os coeficientes das retas foram determinados de forma a garantir que, nos pontos de máximo, as duas curvas coincidam. A localização desses pontos, por sua vez, é definida pelos parâmetros σ , calculados considerando a proporção entre os compostos da carga e a temperatura na entrada

do reator:

$$\sigma_3 = a_{3,5} + a_{3,6}F_{\text{ar}} + a_{3,7}F_{\text{H}_2\text{O}} + a_{3,8} \left(\frac{F_{\text{ar}}}{F_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{a_{3,9}} \quad (4.8)$$

$$\sigma_4 = a_{4,5} + a_{4,6}F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + a_{4,7}F_{\text{H}_2\text{O}} + a_{4,8}T(z=0, t) + a_{4,9} \left(\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{F_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{a_{4,10}} + a_{4,11} \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{T(z=0, t)} \right]^{a_{4,12}} + a_{4,13} \left[\frac{T(z=0, t)}{F_{\text{H}_2\text{O}}} \right]^{a_{4,14}} \quad (4.9)$$

$$\sigma_5 = a_{5,5} + a_{5,6}F_{\text{ar}} + a_{5,7}F_{\text{H}_2\text{O}} + a_{5,8} \left(\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{F_{\text{ar}}} \right)^{a_{5,9}} \quad (4.10)$$

$$\sigma_7 = a_{7,5} + a_{7,6}F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + a_{7,7}F_{\text{ar}} + a_{7,8}F_{\text{H}_2\text{O}} + a_{7,9} \left(\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{F_{\text{ar}}} \right)^{a_{7,10}} + a_{7,11} \left(\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{F_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{a_{7,12}} + a_{7,13} \left(\frac{F_{\text{ar}}}{F_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{a_{7,14}} \quad (4.11)$$

Para a pressão de entrada, $P(z=0, t)$, por sua vez, observa-se um comportamento análogo ao de $D_{o,i}$, mas por razões distintas. Pressões muito baixas tendem a comprometer o desempenho do reator na medida em que reduzem o diferencial de pressões parciais de hidrogênio, responsável por promover o fluxo transmembrana (Equação 2.18). Além de diminuir a produção de hidrogênio diretamente, o acúmulo de H_2 na zona de reação impede o deslocamento contínuo do equilíbrio termodinâmico na direção da formação de mais produtos. Por outro lado, valores muito elevados para $P(z=0, t)$ aumentam excessivamente os custos de compressão da carga, em especial do ar atmosférico. Dessa forma, para este regressor também foi prevista uma forma polinomial de 2° grau:

$$\psi_6 = a_{6,1}P(z=0, t)^2 + a_{6,2}P(z=0, t) + a_{6,3} \quad (4.12)$$

Finalmente, para a pressão na saída do permeado, $P_P(z=L, t)$, o comportamento da curva observada na Figura 4.1 possui uma justificativa fenomenológica similar à da pressão da entrada da zona de reação, porém atuando com sentido inverso. Isto é, para pressões elevadas no permeado, o fluxo de permeação de hidrogênio sofre redução, acarretando os problemas citados anteriormente. No entanto, pressões excessivamente reduzidas aumentam rapidamente o custo para recompressão do H_2 que deve ser comprimido até a pressão de operação da PEMFC. Todavia,

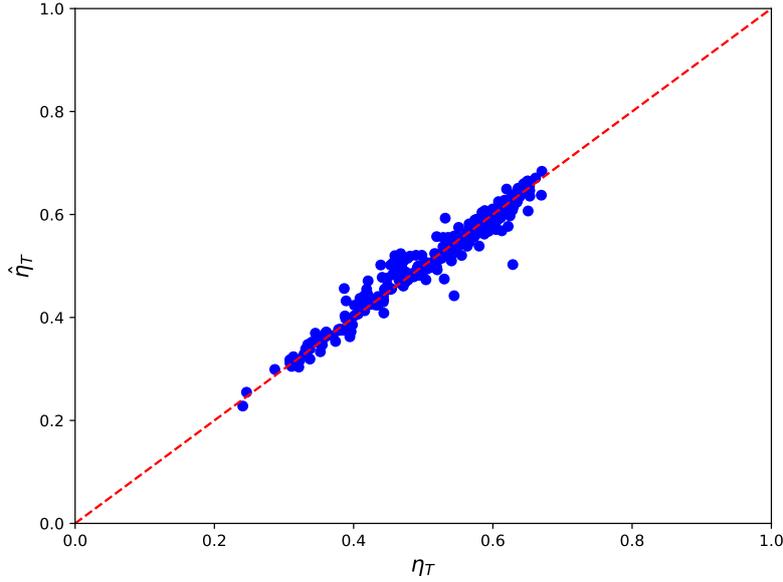


Figura 4.5: Gráfico de paridade de $\hat{\eta}_T$ para o conjunto de dados completo.
 Fonte: Autor.

como é possível verificar na [Figura 4.1](#), um polinômio de 2° grau não é suficiente para modelar a influência de $P_P(z = L, t)$ sobre η_T , sobretudo por conta da estabilização final que ocorre para valores mais altos nas pressões da região do permeado. Para capturar esse efeito, a seguinte forma funcional foi proposta para sua função núcleo:

$$\psi_8 = a_{8,1} + a_{8,2}P_P(z = L, t)^{a_{8,3}}e^{a_{8,4}P_P(z=L,t)} \quad (4.13)$$

Formulada a estrutura das funções núcleo e, conseqüentemente, de $\hat{\eta}_T$, o metamodelo criado para emular a eficiência térmica do reator, foi possível realizar o ajuste da curva aos dados obtidos através do modelo principal de simulação. O coeficiente de determinação, R^2 , obtido para o ajuste de $\hat{\eta}_T$ foi de 0,956, o que evidencia uma qualidade satisfatória para os fins do metamodelo. As [Figuras 4.5](#) e [4.6](#) apresentam um gráfico de paridade para a eficiência do reator e a qualidade geral do ajuste, respectivamente, em que é possível constatar que o modelo aproximado é capaz de reproduzir bem a tendência da maior parte dos dados, com destaque especial para a localização dos pontos de máxima eficiência, fator de importância superior no contexto de otimização baseada em metamodelos.

Para $\hat{F}_{H_2,P}$, conforme antecipado na [Subseção 3.4.3](#), há grande similaridade no

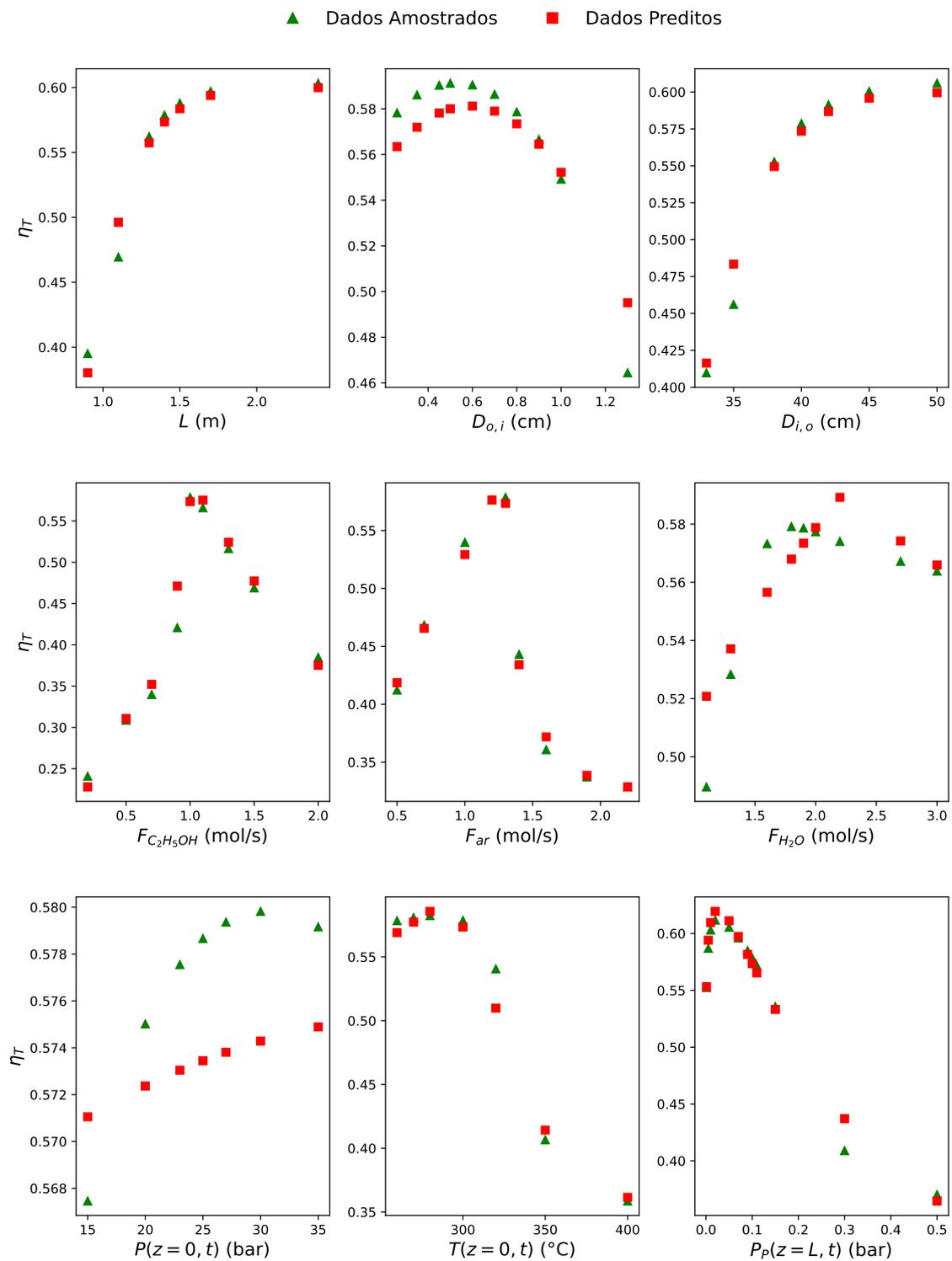


Figura 4.6: Qualidade geral do ajuste de $\hat{\eta}_T$ para cada parâmetro otimizável.

Fonte: Autor.

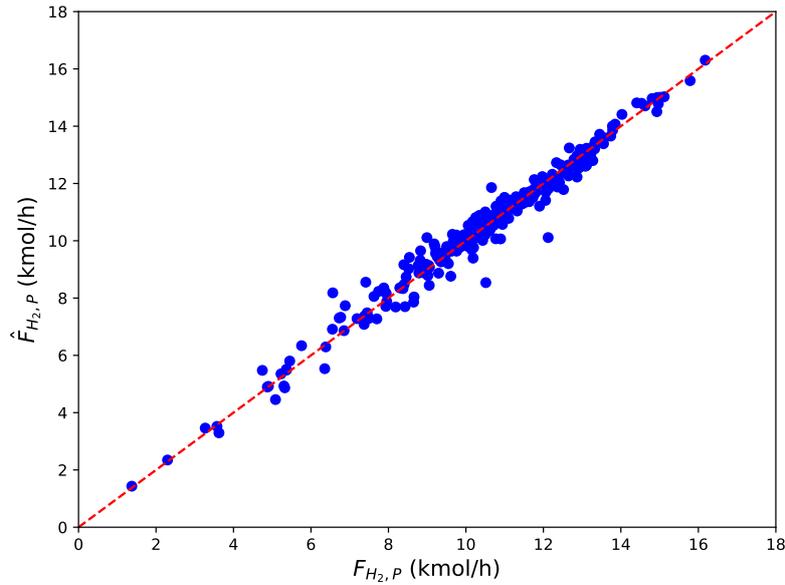


Figura 4.7: Gráfico de paridade de $\hat{F}_{H_2,P}$ para o conjunto de dados completo.

Fonte: Autor.

que diz respeito à influência dos regressores sobre a vazão de hidrogênio produzido. A única exceção encontra-se na pressão de saída do permeado, pois, uma vez que o impacto negativo de pressões muito reduzidas está relacionado ao consumo excessivo de energia para recompressão do H_2 , $\hat{F}_{H_2,P}$ não sofre degradação para baixos valores de $P_P(z = L, t)$. Assim, a forma funcional proposta para sua função núcleo foi:

$$\phi_8 = b_{8,1} + b_{8,2}e^{b_{8,3}P_P(z=L,t)^{b_{8,4}}} \quad (4.14)$$

Com esta única exceção, todo o restante da estrutura apresentada para $\hat{\eta}_T$ foi utilizado para $\hat{F}_{H_2,P}$ (Equações 4.1 a 4.12). Os resultados do gráfico de paridade e a qualidade geral do ajuste, que resultou em um $R^2 = 0,975$, evidenciando novamente qualidade satisfatória, são apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente.

Finalmente, também como antecipado na Subseção 3.4.3, a temperatura da membrana apresentou comportamento mais simples no que diz respeito à influência dos preditores, podendo ser modelada por um polinômio de segundo grau multivariado. O ajuste resultou no maior valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,999$) e os resultados são apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10.

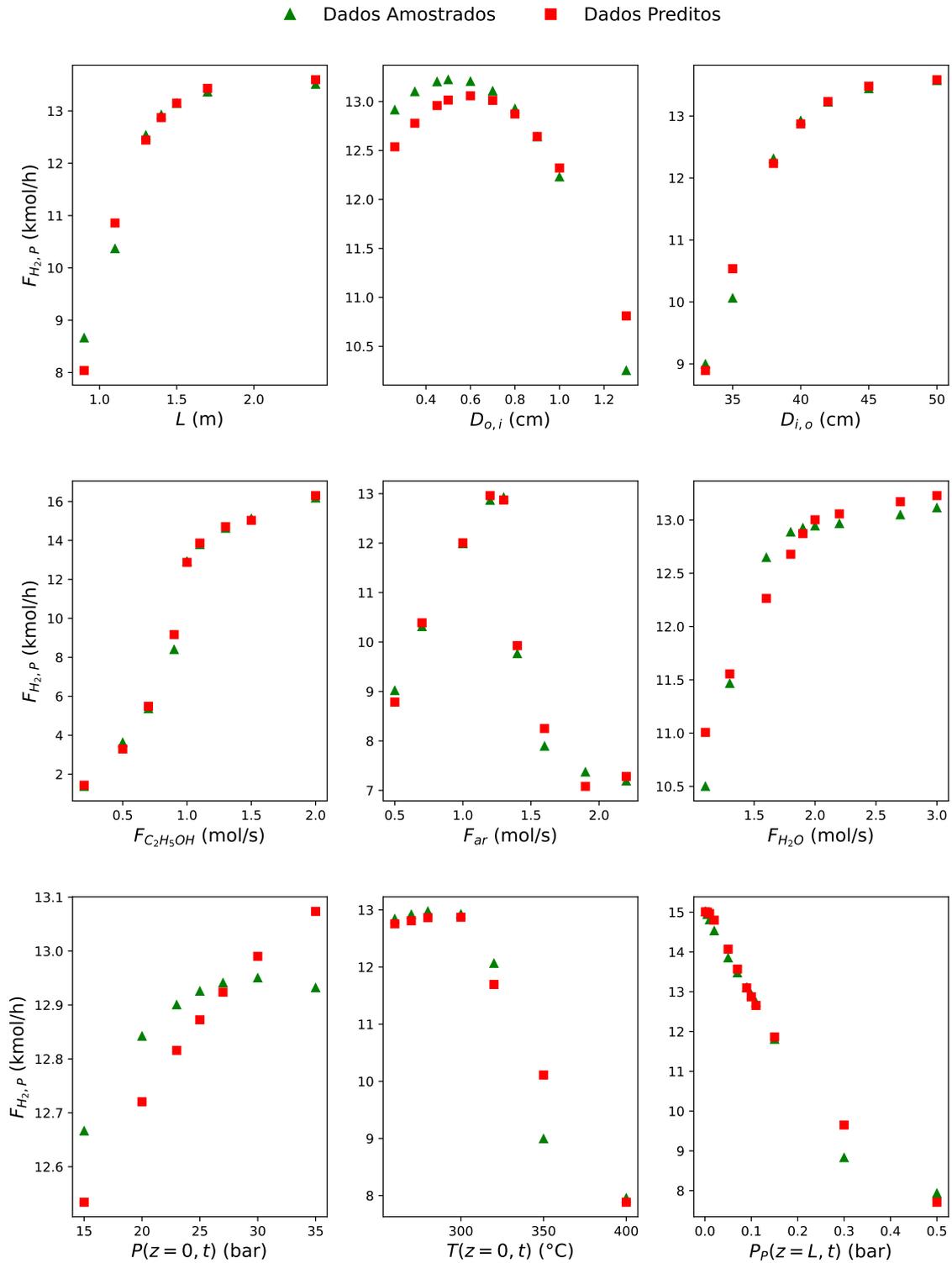


Figura 4.8: Qualidade geral do ajuste de $\hat{F}_{H_2,P}$ para cada parâmetro otimizável.

Fonte: Autor.

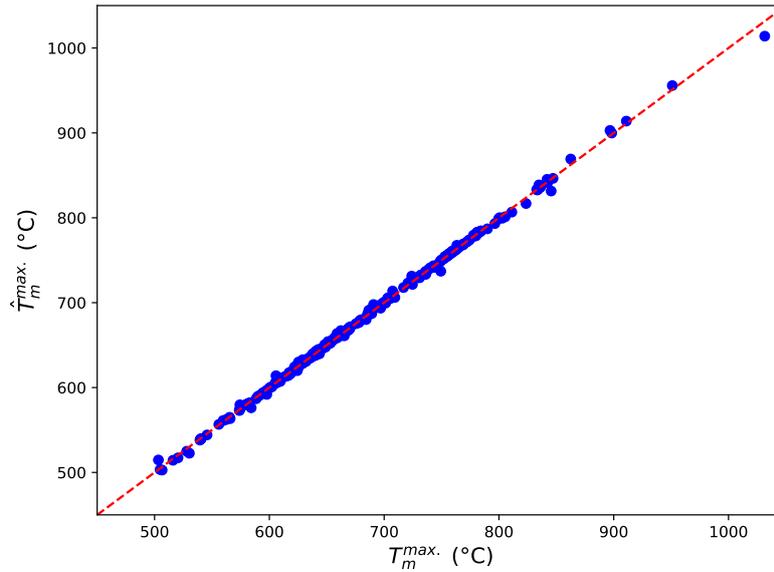


Figura 4.9: Gráfico de paridade de $\hat{T}_m^{\max.}$ para o conjunto de dados completo.
Fonte: Autor.

4.4 Projeto Ótimo do Reformador

Em posse dos metamodelos ($\hat{\eta}_T$, $\hat{F}_{\text{H}_2, P}$ e $\hat{T}_m^{\max.}$), foi possível realizar a otimização local. A [Tabela 4.2](#) apresenta os parâmetros oriundos da otimização de $\hat{\eta}_T$ (os elementos de $\underline{\Pi}$), enquanto a [Tabela 4.3](#) exibe a eficiência térmica calculada através do modelo aproximado e as restrições de desigualdade e igualdade quando avaliadas no suposto ponto de máxima eficiência.

Tabela 4.2: $\underline{\Pi}$ ótimo oriundo da maximização de $\hat{\eta}_T$.

L	1,5 m
$D_{o,i}$	0,5785 cm
$D_{i,o}$	40 cm
$F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	0,5754 mol/s
F_{ar}	1,063 mol/s
$F_{\text{H}_2\text{O}}$	3,873 mol/s
$P(z = 0, t)$	26,022 bar
$T(z = 0, t)$	294,47 °C
$P_P(z = L, t)$	0,022 bar

Fonte: Autor.

Observa-se que a otimização da eficiência térmica do reformador forneceu um conjunto de dimensões que utiliza todo o espaço disponível para o equipamento, tanto em termos de comprimento quanto de diâmetro do casco (isto é, g_1 e g_2

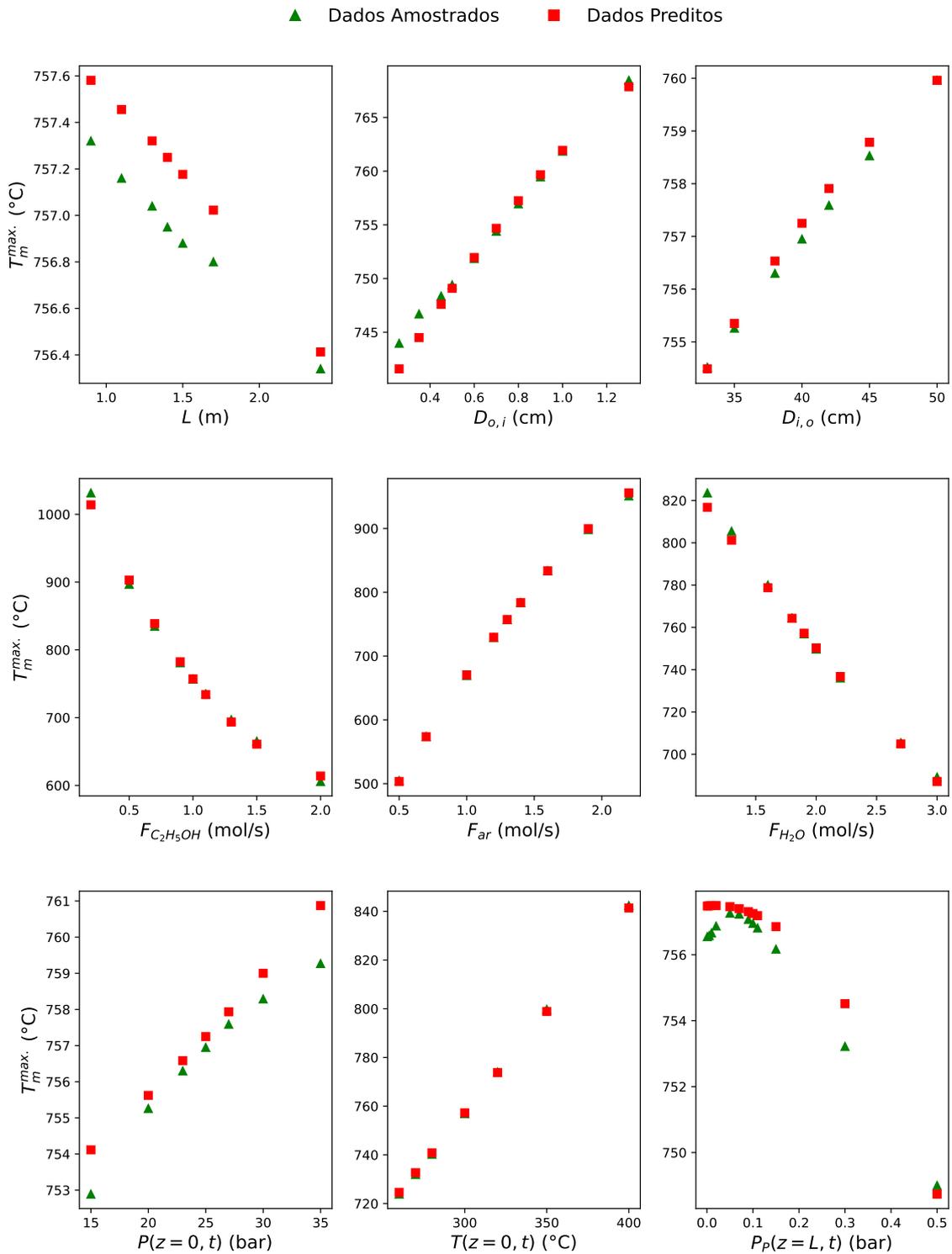


Figura 4.10: Qualidade geral do ajuste de \hat{T}_m^{\max} para cada parâmetro otimizável.

Fonte: Autor.

Tabela 4.3: Resultados da otimização de $\hat{\eta}_T$.

$\hat{\eta}_T$	0,6765
g_1	0,0 m
g_2	0,0 cm
g_3	3,35
g_4	$-7,71 \times 10^{-13}$ bar
g_5	$7,88 \times 10^{-8}$ °C
g_6	80,53 °C
h_1	$-5,00 \times 10^{-8}$ kmol/h

Fonte: Autor.

comportaram-se como restrições de desigualdade ativas no processo de otimização). Trata-se de um resultado esperado, pois apenas para valores muito elevados de L passaria a haver redução na eficiência térmica oriunda da perda de carga no leito catalítico sem compensação na produção de hidrogênio.

Já a restrição g_3 , por sua vez, permaneceu inativa. De fato, em virtude da dimensão reduzida das partículas de catalisador, os resultados da [Figura 4.6](#) mostram que o valor ótimo para $D_{o,i}$ encontra-se em uma região tal que $D_{i,i}$ permanece suficientemente afastado da restrição de desigualdade. O mesmo pode ser dito para a condição de afastamento em relação ao ponto de orvalho, que, para os resultados da [Tabela 4.2](#), é de mais de 90 °C, incluindo a margem de segurança de 10 °C.

Para g_4 e g_5 , contudo, observa-se que a otimização levou a condições tais que essas restrições permaneceram ativas. No que diz respeito à diferença de pressão entre a zona de reação e o permeado, observa-se que o algoritmo de otimização levou $P_P(z = L, t)$ para o valor mais reduzido possível sem degradação de $\hat{\eta}_T$, com aplicação do gradiente de 26 bar para estabelecer $P(z = 0, t)$. Isto é, a operação do reator com pressões mais elevadas no permeado não parece compensar, mesmo levando-se em conta o custo de recompressão do hidrogênio e a possibilidade de elevar conjuntamente a pressão da zona de reação. Para a temperatura máxima da membrana, finalmente, também se observa que o algoritmo seguiu para o máximo valor possível predito por $\hat{T}_m^{\max.}$, o que caracteriza um resultado esperado porque indica um reator, de um modo geral, mais aquecido e capaz de converter mais etanol e metano em H_2 , tanto do ponto de vista cinético quanto do termodinâmico.

Tabela 4.4: Resultado da otimização numérica dos metamodelos avaliados no ponto ótimo para os metamodelos e o modelo de simulação.

	Metamodelos	Modelo de Simulação
η_T	0,6765	0,6536
$T_m^{\max.}$ ($^{\circ}\text{C}$)	650,00	647,19
$F_{\text{H}_2,P}$ (kmol/h)	10,800	10,667

Fonte: Autor.

A [Tabela 4.4](#) compara os resultados obtidos pelos modelos aproximados com aqueles oriundos do modelo de simulação.

Como é possível constatar, o modelo de simulação levou a uma eficiência inferior, na qual a restrição h_1 não é atendida e g_5 encontra-se inativa. Desse modo, o refinamento da solução ótima se deu lançando mão das conclusões provenientes da análise de sensibilidade e da otimização baseada nos metamodelos construídos. Em resumo, partindo-se dos resultados da [Tabela 4.2](#), a vazão de etanol foi ligeiramente aumentada de maneira a produzir mais metano e hidrogênio, procurando satisfazer sua demanda. Neste novo ponto, realizaram-se otimizações manuais nas demais vazões de maneira a identificar os pontos ótimos locais para cada variável. Com o novo conjunto de vazões, a temperatura de entrada da carga foi ajustada de maneira a fazer uso do máximo valor possível (conforme concluído anteriormente). Analogamente, para $D_{o,i}$ e $P_P(z = L, t)$, os valores que maximizam η_T foram buscados, checando-se a restrição g_3 e aplicando o diferencial de pressão referente a g_4 para determinar $P(z = 0, t)$.

O produto desse refinamento nos resultados da otimização de $\hat{\eta}_T$ é mostrado na [Tabela 4.5](#), na qual são apresentados os parâmetros antes e após o ajuste, bem como a resposta do modelo de simulação. Como é possível observar, a obtenção do máximo de η_T exigiu uma redução de 5,9 mm em $D_{o,i}$. Para atender h_1 , a vazão de etanol precisou de uma pequena elevação, enquanto a vazão de vapor foi reduzida para maximizar a eficiência do reator. Uma vez que $T_m^{\max.}$ estava afastada em cerca de $2,8^{\circ}\text{C}$ em relação ao limite, F_{ar} e $T(z = 0, t)$ foram aumentadas, tornando g_5 ativa. O resultado dos ajustes foi um incremento de 0,13 % em η_T .

Tabela 4.5: Parâmetros de projeto e desempenho do reformador avaliado no ponto ótimo calculado pela otimização numérica e após refinamento manual.

	Resultados Anteriores	Resultados Ajustados
L	1,5 m	1,5 m
$D_{o,i}$	0,5785 cm	0,5200 cm
$D_{i,o}$	40 cm	40 cm
$F_{C_2H_5OH}$	0,5754 mol/s	0,5820 mol/s
F_{ar}	1,063 mol/s	1,069 mol/s
F_{H_2O}	3,873 mol/s	3,850 mol/s
$P(z = 0, t)$	26,022 bar	26,021 bar
$T(z = 0, t)$	294,47 °C	296,35 °C
$P_P(z = L, t)$	0,022 bar	0,021 bar
η_T	0,6536	0,6549
$T_m^{max.}$	647,19 °C	650,00 °C
$F_{H_2,P}$	10,667 kmol/h	10,800 kmol/h

Fonte: Autor.

4.5 Simulação da Configuração Ótima em Regime Permanente

A seguir são apresentados os resultados obtidos na simulação em regime permanente na condição de máxima eficiência do reformador autotérmico de etanol após refinamento manual (resultados ajustados da Tabela 4.5). A Figura 4.11 apresenta os perfis axiais das frações molares dos componentes presentes na zona de reação, enquanto a Figura 4.12 mostra o comportamento das taxas das reações químicas que ocorrem em tal região.

O primeiro aspecto a se destacar é o da conversão de etanol, que tende a 100% ainda no início do reator, antes dos 50 cm iniciais da zona de reação. Essa conversão completa leva à produção de hidrogênio, monóxido de carbono e metano na região próxima à entrada. Isso pode ser observado na Figura 4.11, mais especificamente nas elevações de y_{H_2} e y_{CO} que ocorrem entre $z = 0$ m e $z = 0,1$ m. Contudo, o mesmo crescimento não é percebido na fração molar do metano. Isso ocorre porque, enquanto há oxigênio presente, todo o CH_4 formado reage instantaneamente com o O_2 através da reação de oxidação, que, como pode ser observado na Figura 4.12, acompanha de maneira idêntica a taxa da reação de decomposição do etanol. É

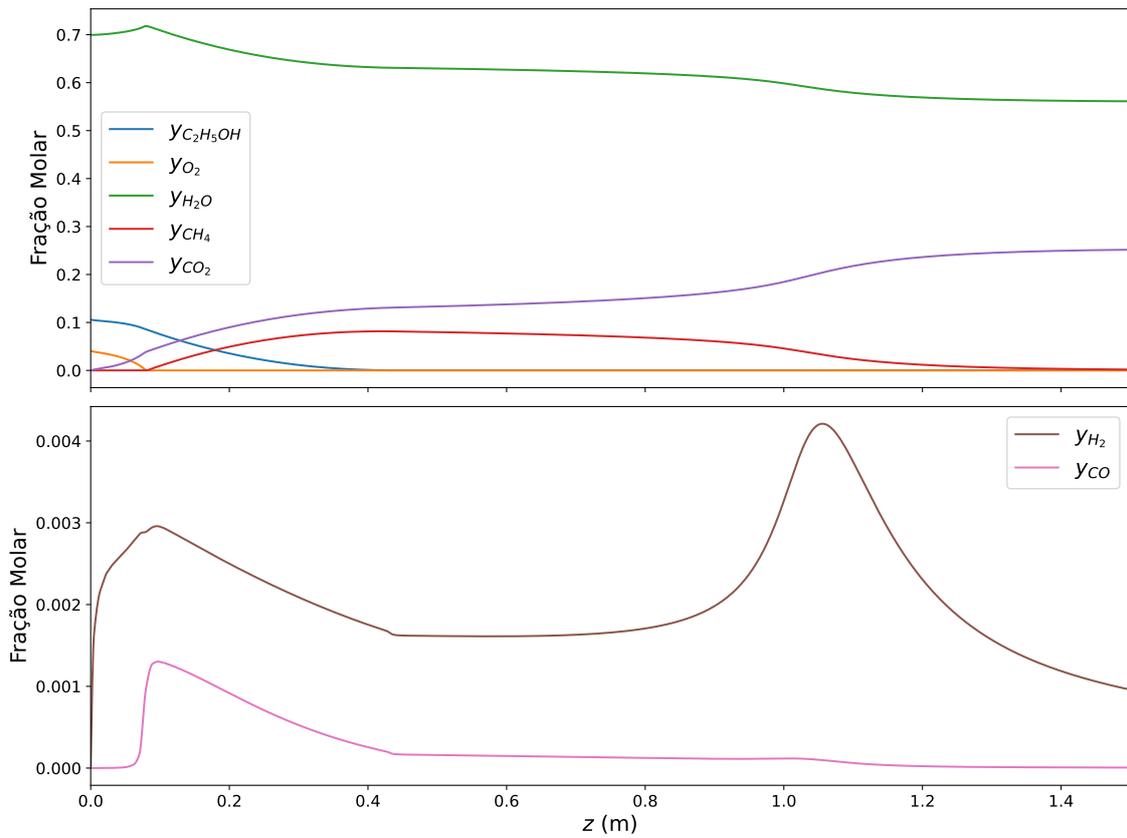


Figura 4.11: Perfis axiais das frações molares das espécies na zona de reação.

Fonte: Autor.

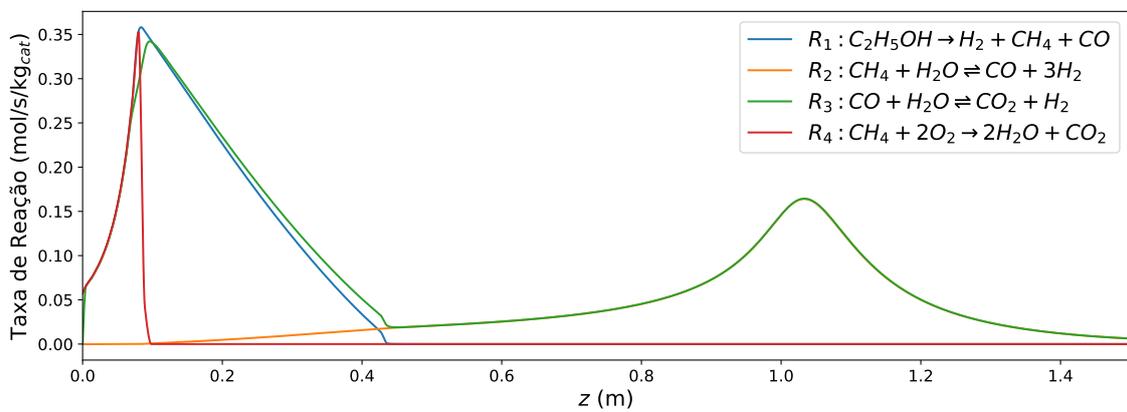


Figura 4.12: Perfis axiais das taxas de reação química na zona de reação.

Fonte: Autor.

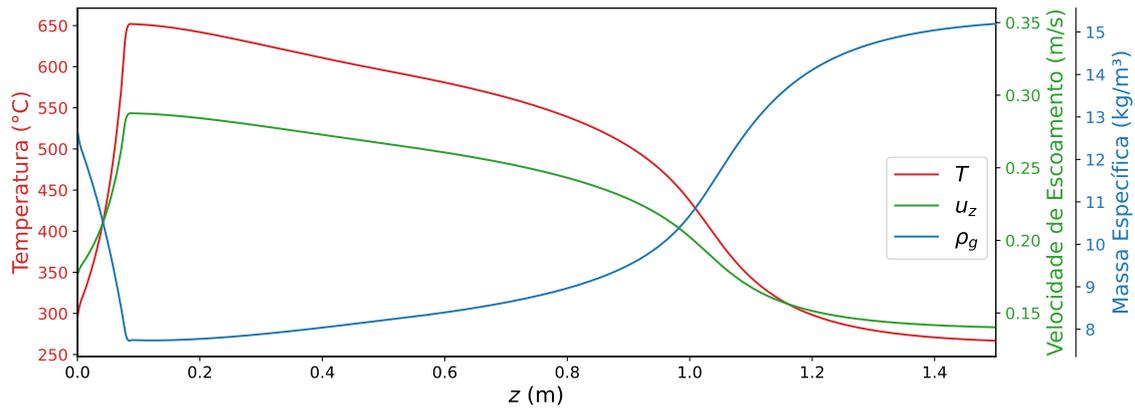


Figura 4.13: Perfis axiais da temperatura, velocidade superficial e massa específica na zona de reação.

Fonte: Autor.

esta oxidação do metano, por exemplo, que aumenta a quantidade de água no meio reacional, provocando uma elevação em $y_{\text{H}_2\text{O}}$ para $z < 8$ cm.

Somente após a conversão completa do oxigênio, que ocorre justamente em torno de $z = 8$ cm, observa-se a redução de R_4 até zero. A partir desse ponto, o metano proveniente do etanol remanescente passa a estar disponível para a reação de reforma a vapor com a água presente no meio reacional.

A Figura 4.13 ilustra o efeito que as reações químicas têm sobre a temperatura da zona de reação e como esta, por sua vez, afeta diretamente suas taxas. Na porção inicial do reformador, a temperatura sobe rapidamente da condição de entrada ($296,35^\circ\text{C}$) até atingir a máxima temperatura em todo o reator, próxima a 650°C . Após este ponto, o reator está suficientemente aquecido e há metano para a reforma a vapor. Por isso, é observado um crescimento contínuo na taxa de R_2 e, também, na fração molar de hidrogênio, atingindo os valores máximos em torno de $z = 105$ cm. A reação de WGS, por sua vez, atinge taxas elevadas tanto na metade inicial do reator (por conta do CO produzido via decomposição do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), quanto na metade final (por conta do CO formado via reforma a vapor do CH_4), de maneira que o teor de monóxido de carbono na saída do reformador é bastante reduzido (em torno de 6,4 ppm em base molar).

A Figura 4.13 revela ainda a influência que as variações de temperatura têm sobre a velocidade de escoamento. O aquecimento inicial rápido ocasionado pela

oxidação do metano reduz a massa específica da mistura, acelerando os gases. Na medida em que o reformador esfria pelo efeito endotérmico da reforma a vapor, a velocidade também reduz. Existe também o efeito da pressão, mas a variação desta, mostrada mais adiante, tem menos impacto em u_z .

A [Figura 4.14](#) resume as condições da região de permeado ao longo do reator. Como se pode constatar, o fluxo de hidrogênio atinge os maiores valores no início do reformador (em virtude da produção de H_2 acelerada pelo efeito combinado das reações de decomposição do etanol e *shift*) e na sua porção final (quando a produção de hidrogênio se dá pela reforma a vapor do metano). O fluxo de hidrogênio da zona de reação para o permeado, ao longo de toda a extensão do equipamento, maximiza a conversão do CH_4 e permite que apenas uma quantidade muito baixa de hidrogênio seja perdida na saída da zona de reação (teor inferior a 0,1 % em base molar).

Ademais, o perfil observado na [Figura 4.14](#) para J_{H_2} é particularmente importante para justificar dois efeitos relevantes. O primeiro está relacionado à reação de WGS, que tem seu primeiro pico no início do reator, quando a temperatura da zona de reação ultrapassa 600 °C. Devido à exotermicidade dessa reação química, tal condição poderia reduzir a taxa de R_3 , o que não acontece em função do aumento no fluxo de hidrogênio transmembrana, que, nessa mesma região, desloca o equilíbrio reacional na direção da formação de mais H_2 . O segundo efeito, bastante similar, mas associado à reforma do metano, manifesta-se na segunda metade do reator, onde se observa a máxima taxa de R_2 . Nesse caso, as temperaturas mais baixas tenderiam a desacelerar a SMR, em razão de sua natureza endotérmica. Contudo, a segunda intensificação da taxa de remoção de hidrogênio da zona de reação promove o aumento da conversão de CH_4 e, conseqüentemente, da produção de H_2 .

A velocidade de escoamento, por sua vez, cresce continuamente ao longo do reator, revelando a forte influência da entrada de matéria, enquanto a temperatura do permeado é afetada pelo efeito combinado da entrada do hidrogênio (ora mais quente, ora mais frio) e pela difusão térmica resultante da diferença entre as temperaturas das duas regiões.

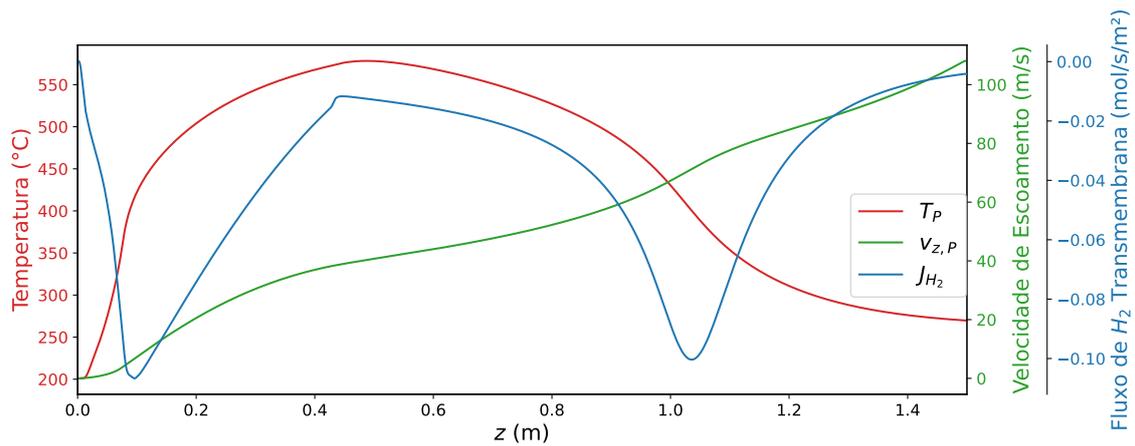


Figura 4.14: Perfis axiais da temperatura, velocidade de escoamento e fluxo de hidrogênio para o permeado.

Fonte: Autor.

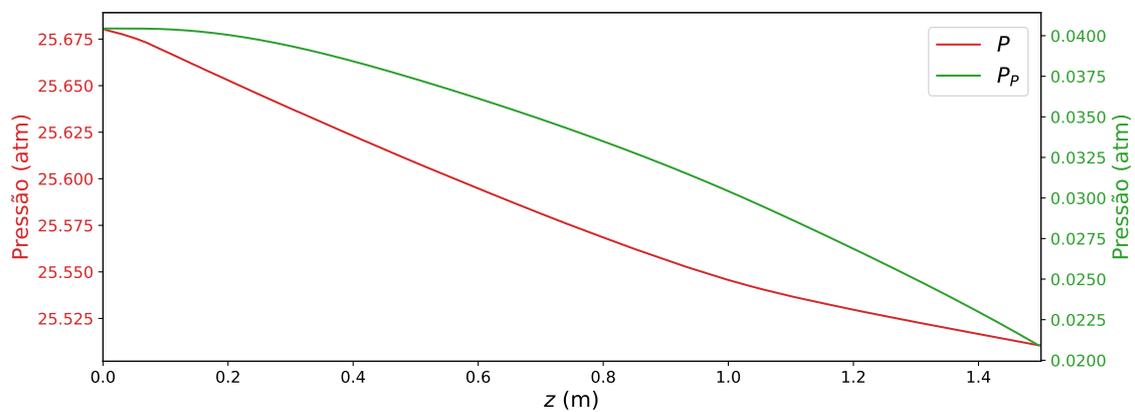


Figura 4.15: Perfis axiais das pressões na zona de reação e no permeado.

Fonte: Autor.

A [Figura 4.15](#), por sua vez, mostra as perdas de carga nas duas regiões, com o permeado apresentando uma tendência de intensificação da queda de pressão (aumento da derivada primeira) resultante do crescimento constante na velocidade de escoamento, e a zona de reação majoritariamente com o comportamento inverso em função da redução de velocidade após o pico inicial.

Por fim, a [Figura 4.16](#) compara os perfis de temperatura. Pode-se verificar que a temperatura da membrana quase coincide com a temperatura da zona de reação, indicando que o coeficiente de película do lado desta região é superior ao coeficiente do lado do permeado. Contudo, como se constata no gráfico da direita, a máxima temperatura da zona de reação excede ligeiramente os 650°C, mas a máxima temperatura da membrana não supera tal valor.

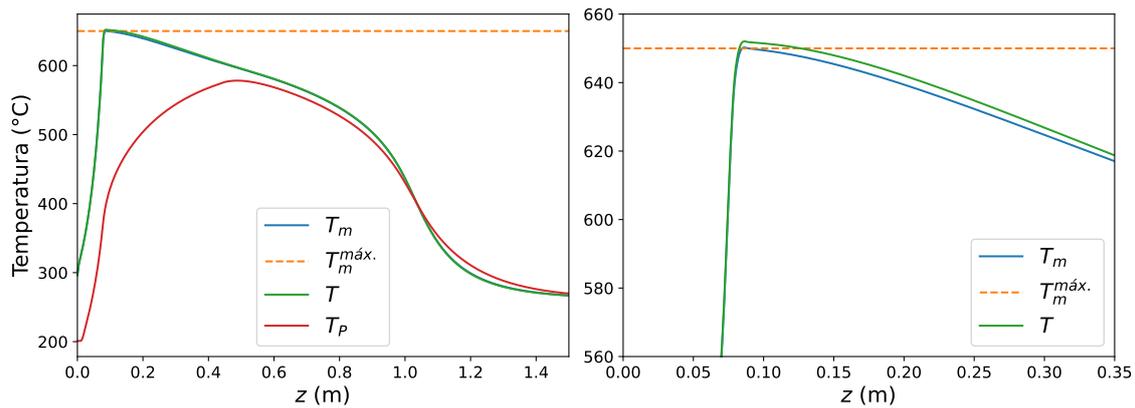


Figura 4.16: Perfis axiais das temperaturas na zona de reação, no permeado e da membrana. O gráfico da direita é resultado de um *zoom* próximo ao pico de temperatura no reator.

Fonte: Autor.

4.6 Simulação da Configuração Ótima em Regime Transiente

4.6.1 Sistema na Ausência de Controlador

Em posse das condições ótimas para operação em regime permanente, é possível realizar simulações dinâmicas de maneira a estudar as respostas transientes do reformador autotérmico de etanol. A [Figura 4.17](#) apresenta uma perturbação aplicada ao reator: partindo-se do estado estacionário, em $t = 10$ s, as vazões de carga são elevadas de 40% para 80% dos valores ótimos (aqueles apresentados na [Tabela 4.5](#) da [Seção 4.4](#)). Por ora, nenhum sistema de controle está implementado, de maneira que a resposta obtida reflete o comportamento dinâmico natural do modelo.

A [Figura 4.18](#) exibe o comportamento dinâmico da vazão de hidrogênio produzido. Conforme se pode notar, apesar de um crescimento rápido para o patamar de produção esperado para o novo estado estacionário, a vazão de H_2 sofre uma redução, aproximando-se do valor final (8,68 kmol/h) apenas após cerca de 1000 s.

Ainda na [Figura 4.18](#) é possível concluir que isso ocorre por conta de uma redução na conversão do metano (X_{CH_4}) produzido via decomposição do etanol, que deveria reagir com o vapor d'água via SMR. Essa diminuição na conversão ocorre em função de um resfriamento geral no reator. A [Figura 4.19](#) exibe esse comporta-

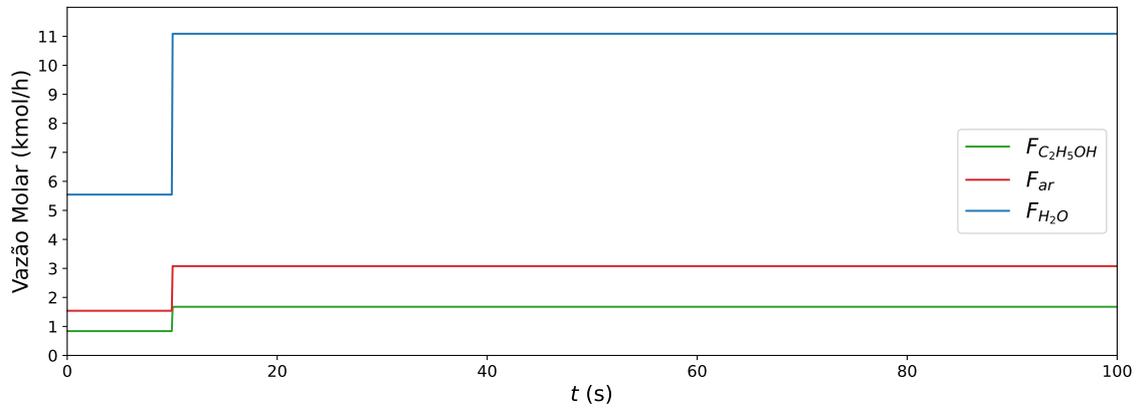


Figura 4.17: Elevação das vazões de carga do reator de 40 % para 80 %.
Fonte: Autor.

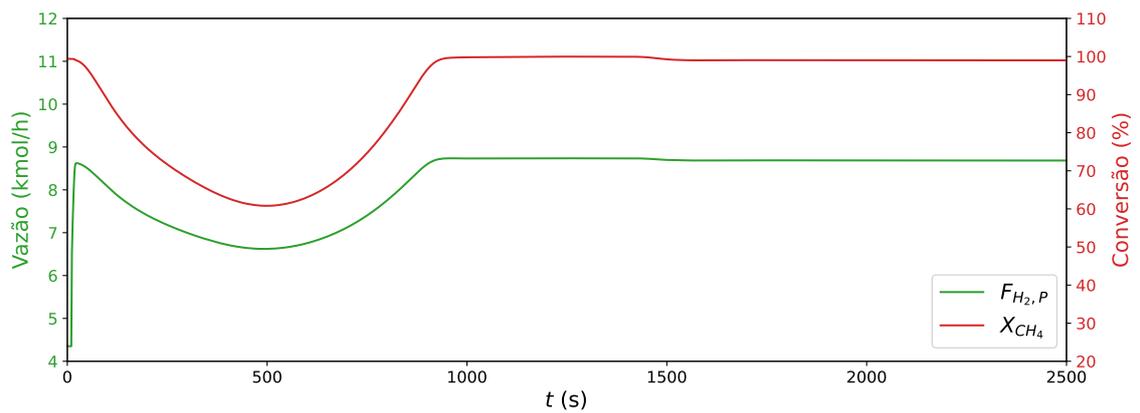


Figura 4.18: Resposta dinâmica da produção de H_2 e da conversão de CH_4 frente à perturbação.
Fonte: Autor.

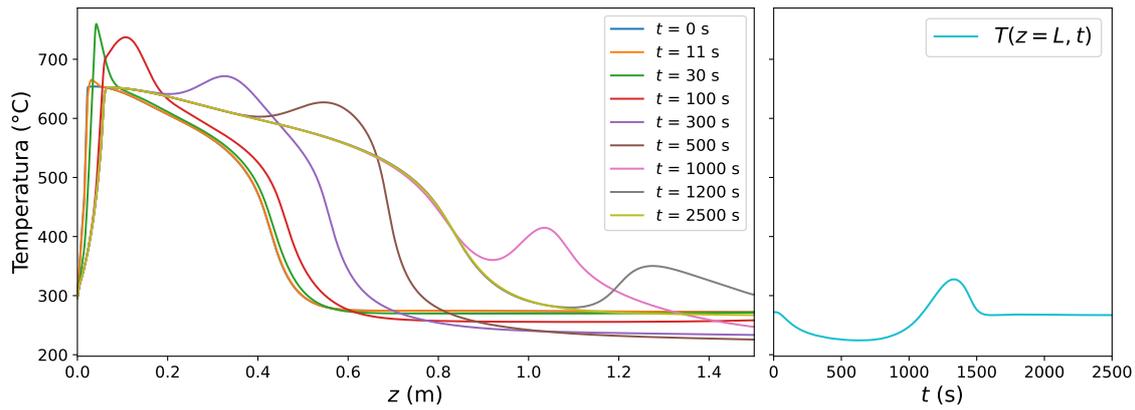


Figura 4.19: Perfis axiais de T em diferentes instantes de tempo e resposta dinâmica de $T(z = L)$.

Fonte: Autor.

mento, em que, à esquerda, é possível constatar que, após um aquecimento rápido próximo à entrada da zona de reação, a segunda metade do reator (aquela em que a reforma a vapor, principal responsável pelo rendimento de hidrogênio, domina) sofre um abaixamento de temperatura. À direita, é possível observar esse efeito na temperatura de saída do reator.

Este resultado é particularmente importante no contexto de aplicações do reformador para fins automotivos porque indica que o equipamento tem resposta transitente lenta para elevações de carga. Em um cenário no qual é necessário o aumento da produção de H_2 (em uma aceleração brusca do veículo, por exemplo) o reator pode não conseguir suprir a demanda em tempo hábil. Esta conclusão é um indicativo de que, para a aplicação proposta neste trabalho, provavelmente seria necessária a utilização de algum meio de armazenar energia, seja através de um vaso pulmão de hidrogênio, seja por meio de uma bateria elétrica.

Um último aspecto que merece destaque diz respeito à temperatura da membrana. Como a [Figura 4.19](#) sugere e pode ser melhor verificado na [Figura 4.20](#), na região inicial do reator ocorre um aquecimento rápido proporcionado pela maior produção de metano. Uma vez que a reação de oxidação deste componente é instantânea, ela se sobressai à reação endotérmica da reforma, prevalecendo o caráter exotérmico da região de entrada do reformador. Esse aquecimento da zona de reação, por sua vez, é refletido na temperatura da membrana, que supera em mais de

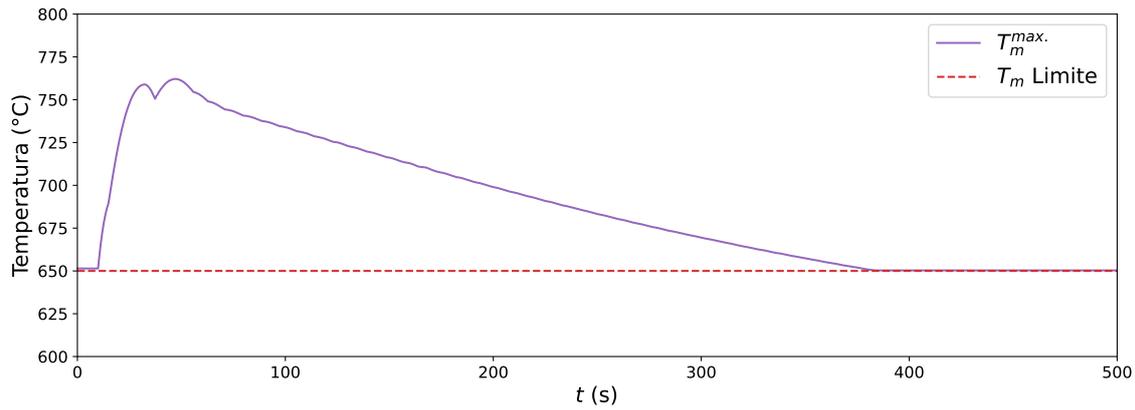


Figura 4.20: Resposta dinâmica da temperatura máxima da membrana e comparação com o valor limite.

Fonte: Autor.

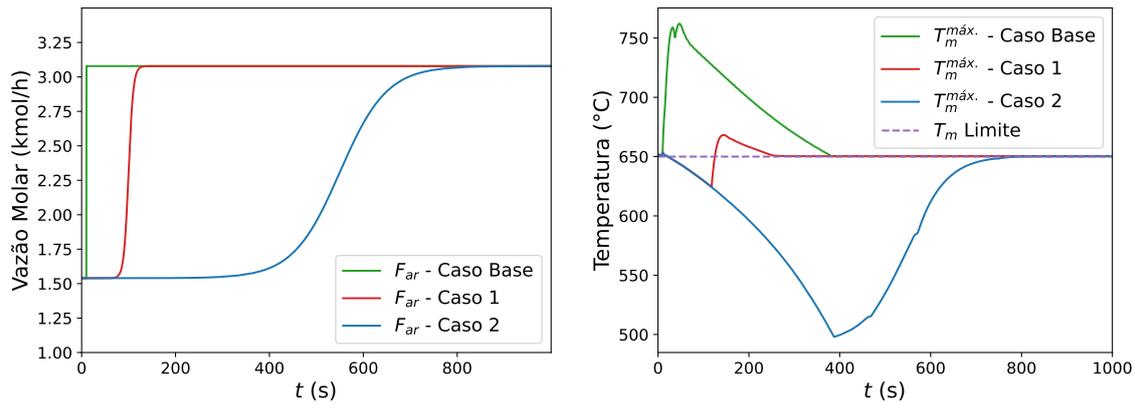
100 °C o valor limite. O caráter oscilante que pode ser observado na resposta de $T_m^{\max.}$ é devido ao fato de a posição, z , onde a máxima temperatura ocorre, variar com o tempo.

Uma vez que trata-se de um indicador cuja importância é crucial do ponto de vista da integridade e durabilidade do equipamento, a manutenção de $T_m^{\max.}$ dentro de uma região aceitável surge como uma oportunidade de estudo no âmbito da automação de processos.

4.6.2 Implementação de um Sistema de Controle Automático

Conforme a [Figura 4.19](#) evidencia, controlar indiretamente a temperatura máxima da membrana através da temperatura de saída da zona de reação pode resultar em problemas em virtude da resposta inversa observada (antes de aumentar, $T(z = L)$ sofre uma redução), que, por sua vez, poderia agravar o problema. Além disso, como a [Figura 4.10](#) sugere, uma variável promissora a ser manipulada para fins de controle de $T_m^{\max.}$ é a vazão de ar, já que possui grande influência sobre a temperatura da membrana e sua alteração pode ser feita facilmente através da atuação em uma válvula, um típico elemento final de controle.

A [Figura 4.21](#) ilustra o impacto da admissão de ar quando alimentado em diferentes regimes. O caso “Base” corresponde àquele cuja condição de alimentação foi previamente ilustrada pela [Figura 4.17](#), na qual as vazões de alimentação de etanol,



(a) Vazão de alimentação de ar.

(b) Temperatura máxima da membrana.

Figura 4.21: Vazões de alimentação de ar para os casos Base, 1 e 2 e impacto na temperatura máxima da membrana.

Tabela 4.6: Parâmetros da identificação do sistema e configuração do controlador PID.

Parâmetro	Resultado
K_1	0,269
τ_1	16,84 s
K_P	187,5
τ_I	2,81 s
τ_D	0,70 s

Fonte: Autor.

água e ar sofrem um aumento instantâneo de 40 para 80% das vazões ótimas em $t = 10$ s, enquanto os casos “1” e “2” representam alimentações de ar mais suaves e com mais atraso em relação às entradas de etanol e água. A Figura 4.21b revela o comportamento dinâmico de $T_m^{\max.}$ para cada caso, deixando claro que é possível contornar o problema observado quando a alimentação de oxigênio percorre trajetórias distintas.

Dessa forma, a Figura 4.22 exibe a perturbação aplicada na variável manipulada (o sinal de abertura da válvula de controle de ar) a fim de identificar o sistema no que diz respeito ao comportamento da variável controlada (o sinal de um sensor virtual utilizado para medir ou calcular, através do modelo, a máxima temperatura da membrana). Os parâmetros resultantes da identificação do sistema como um modelo de primeira ordem e da sintonia proposta na Subseção 3.4.4 são apresentados na Tabela 4.6.

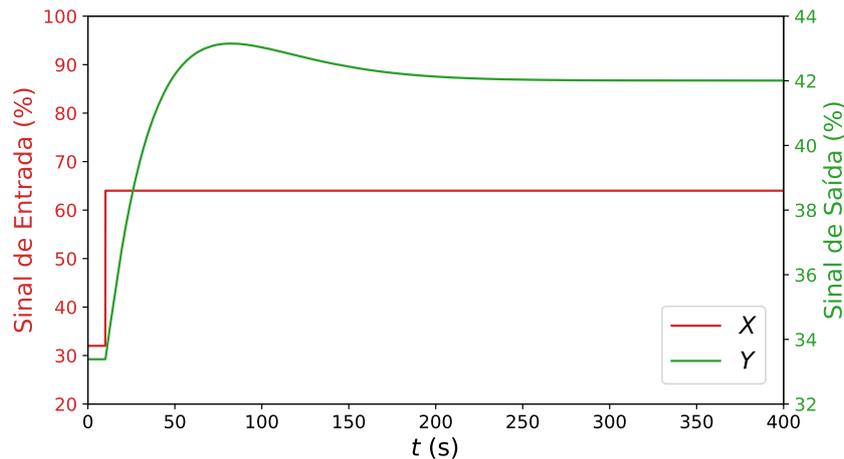


Figura 4.22: Experimento de identificação para caracterização do sistema, em que o sinal de entrada corresponde ao percentual de abertura da válvula de ar e o sinal de saída corresponde à medição de T_m^{\max} .

Fonte: Autor.

Em posse da configuração do controlador PID, foi possível obter novos resultados para a mesma perturbação descrita na Figura 4.17. Contudo, agora o sistema foi mantido em malha fechada, com a vazão de ar respondendo às variações na temperatura máxima da membrana após o degrau aplicado nas alimentações de etanol e água.

A Figura 4.23 resume a influência do controlador, mantendo a comparação com os casos “Base”, “1” e “2”, mas incluindo o caso “PID”, no qual o sistema de controle atua. Como se nota na Figura 4.23a, nos instantes iniciais após a perturbação, a temperatura máxima da membrana sofre um aumento sutil associado à maior taxa de formação de metano na região de entrada, onde há oxigênio. Esse leve aumento em T_m^{\max} resulta em uma redução rápida na vazão de ar. Em seguida, essa vazão cresce rapidamente, adiantando-se, por exemplo, em relação ao perfil de vazão do Caso 1. Isso pode ser observado na Figura 4.23b, em que a temperatura máxima da membrana não chega a atingir valores tão baixos quanto os do Caso 1, que apresenta temperaturas menores do que 630°C . Por outro lado, após cerca de 200 s, a taxa com que o ar é alimentado na zona de reação diminui, suavizando a resposta observada para T_m^{\max} e impedindo a sobretemperatura de quase 20°C que ocorre no Caso 1.

Outro aspecto interessante diz respeito à produção de hidrogênio, mostrada na

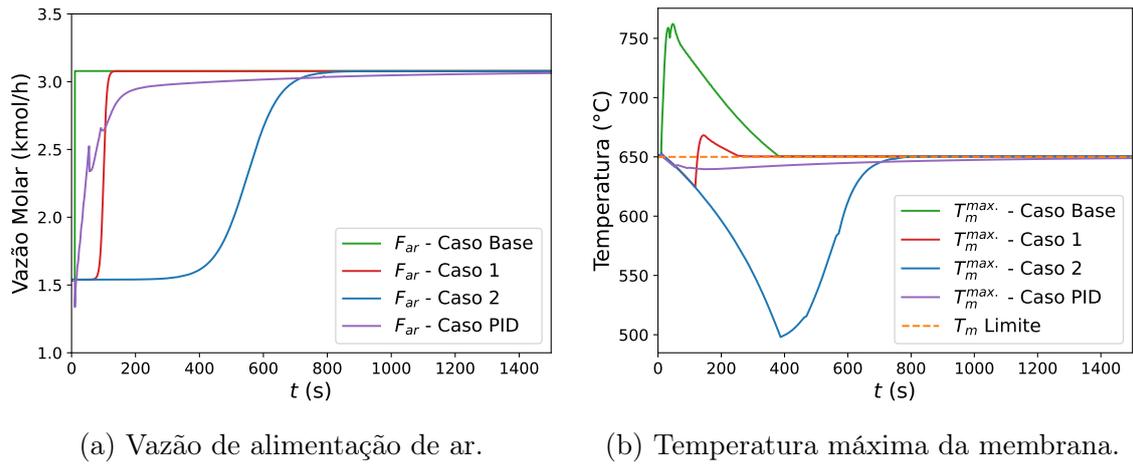


Figura 4.23: Atuação do controlador mediante perturbação e comparação com os casos Base, 1 e 2.

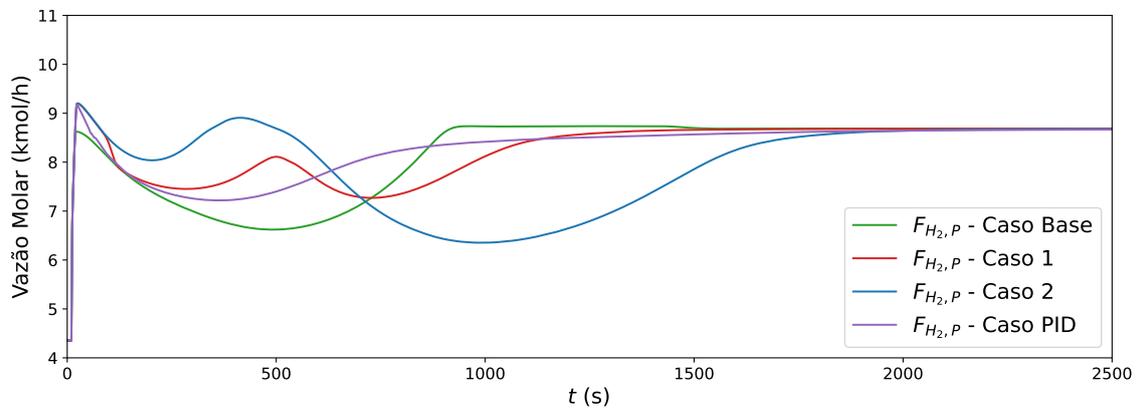
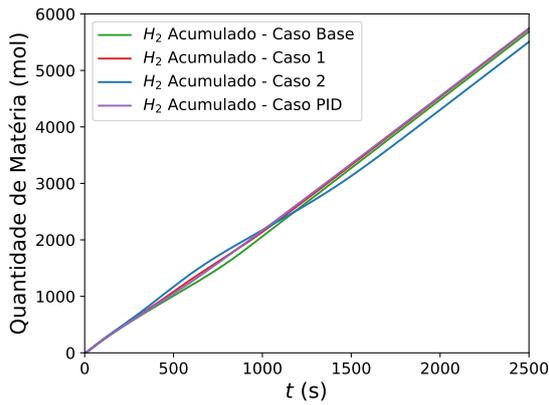


Figura 4.24: Impacto do controlador na vazão de produção de hidrogênio.

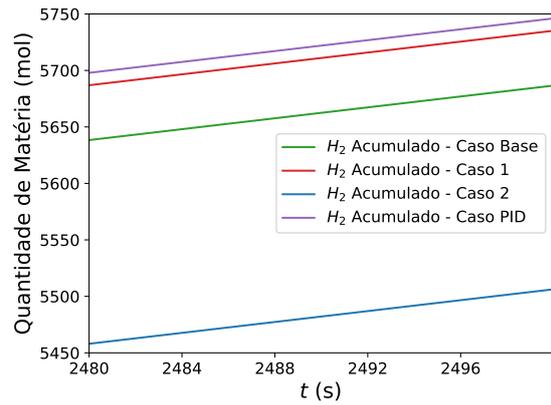
Fonte: Autor.

Figura 4.24. Conforme se pode notar, para o Caso PID, $F_{H_2,P}$ não atinge valores tão reduzidos quanto nos Casos Base e 2, o que se justifica exatamente pela redução inferior observada na temperatura máxima da membrana, que reflete o comportamento geral das temperaturas do reformador. Além disso, a vazão de hidrogênio produzido também tende a se aproximar mais rapidamente do valor final para o novo estado estacionário se comparado ao Caso 1. O efeito final pode ser percebido na produção acumulada de H_2 , a integral de $F_{H_2,P}$ entre $t = 0$ s e cada instante t simulado. Essa variável indica que o Caso PID possui o melhor desempenho, passando a ter a maior produção acumulada de hidrogênio após cerca de 1000 s.

Embora não seja o propósito principal do sistema de controle, os resultados apresentados na Figura 4.25 indicam que a busca por manter a temperatura máxima



(a) Hidrogênio acumulado.



(b) Hidrogênio acumulado final.

Figura 4.25: Impacto do controlador na produção acumulada de hidrogênio.

da membrana em valores próximos ao ótimo e admissível impactou positivamente a produção de hidrogênio. Como discutido anteriormente, $F_{H_2,P}$ é caracterizada por uma dinâmica lenta, representando um ponto crítico do reformador. Ainda assim, é importante destacar que, mesmo com o controlador, o sistema leva cerca de 624 s (mais de 10 min) para atingir 90% da vazão de produção de hidrogênio no estado estacionário final (aproximadamente 8,67 kmol/h). Esse aspecto reforça o ponto já mencionado: para aplicações automotivas, em que são desejados tempos de resposta mais curtos, torna-se imprescindível a adoção de algum sistema de armazenamento de energia.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Considerações Finais

Fundamentando-se nos princípios de conservação da massa, da energia e da quantidade de movimento, um modelo unidimensional e transiente foi desenvolvido para um reator multitubular com separação por membrana para produção de hidrogênio a partir da reforma autotérmica do etanol. A construção desse modelo contou ainda com a utilização de uma série de correlações para estimativa de propriedades geométricas e físico-químicas.

Utilizando a solução estacionária, o modelo apresentou independência dos resultados em relação ao grau de refinamento da malha quando o número de elementos foi duplicado de 160 para 320 volumes finitos, de maneira que $N_z = 160$ foi o valor utilizado.

Foram desenvolvidos metamodelos para a eficiência térmica do reformador, para a temperatura máxima da membrana e para a vazão de hidrogênio produzido no permeado com base em dados levantados nas análises de sensibilidade realizadas no modelo de simulação principal. Os modelos aproximados apresentaram qualidade satisfatória com coeficientes de determinação iguais a 0,956, 0,975 e 0,999 para $\hat{\eta}_T$, $\hat{F}_{H_2,P}$ e \hat{T}_m^{\max} , respectivamente. Os metamodelos mostraram-se suficientemente robustos para fins de otimização, resultando em uma eficiência máxima aproximada de 65,36 %, que, após refinamento manual, atingiu 65,49 %. Estes dados indicam que,

apesar das limitações geométricas impostas pela aplicação do reformador em veículos automotivos de pequeno porte, é possível produzir com considerável eficiência a vazão de 10,8 kmol/h atendendo às restrições levantadas no problema.

A simulação em regime permanente do reator nas condições de máxima eficiência térmica revelou elevadas conversões de etanol e metano e grande recuperação de hidrogênio no permeado, de maneira que apenas 0,15% de todo o H_2 produzido no equipamento (cerca de 0,016 kmol/h) é perdido na saída do reformador e a conversão de CH_4 via reforma a vapor é de 98,2%. A temperatura da zona de reação atingiu, na escala absoluta, um valor máximo 62,5% maior do que a condição de entrada, enquanto a temperatura máxima do permeado foi superior em 56,8% em relação à condição de saída dessa região. Similarmente, a velocidade superficial máxima no leito catalítico foi 63,2% superior à velocidade de entrada, enquanto, para o permeado, o crescimento dessa grandeza foi contínuo entre $z = 0$ e $z = L$. Tais resultados evidenciam que modelos simplistas que não levam em conta essas grandes variações podem incorrer em erros grosseiros. A maior parte desses gradientes espaciais ocorre na entrada da zona de reação, região dominada pela oxidação do metano, reação química responsável pela liberação intensa de calor que promove aquecimento e expansão da fase gasosa.

Por fim, os resultados de uma simulação dinâmica na qual as vazões de carga passam por um aumento de 40 para 80% dos valores ótimos revelaram dois aspectos de particular interesse. O primeiro está relacionado à dinâmica da produção de hidrogênio, que, após uma elevação rápida, sofre uma redução, levando 14,1 minutos após a perturbação para atingir 95% da vazão no novo estado estacionário. Como discutido, para a aplicação proposta para o reformador neste trabalho, esse resultado indica que algum sistema de armazenamento de energia, como um vaso pulmão de H_2 ou uma bateria, se faz necessário. O segundo aspecto diz respeito à temperatura máxima da membrana, que, se não controlada, pode ultrapassar o limite estabelecido de 650 °C por períodos longos. Esse problema, porém, pareceu bem contornado através da utilização de um sistema de controle por retroalimentação PID, no qual

T_m^{\max} pode ser controlada via atuação na vazão de alimentação de ar.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Uma primeira possibilidade de aprofundamento nos estudos realizados nessa dissertação diz respeito ao impacto de se trabalhar com um modelo bidimensional para a zona de reação, isto é, que lide com as variações radiais das variáveis nesta região. Em virtude da resistência difusional enfrentada pelo hidrogênio, é esperado um perfil no qual pressões parciais mais baixas de H_2 sejam observadas nas proximidades da membrana. A consequência direta desse gradiente é um fluxo de hidrogênio transmembrana inferior, o que naturalmente impacta o equilíbrio reacional e as conversões de metano e monóxido de carbono. A realização de um estudo dessa natureza deve concluir se esse efeito é relevante ou não para o desempenho do reformador.

Outro aspecto digno de maior aprofundamento está relacionado a arranjos diferenciados para o reator. Por simplicidade, um esquema concorrente foi adotado, no qual os gases fluem na mesma direção e sentido nas zonas de reação e permeado. Em outras palavras, os terminais de entrada e saída onde há menores e maiores concentrações de H_2 coincidem. Uma avaliação de um arranjo em contracorrente poderia indicar se há mudança significativa nos perfis encontrados e na performance do reator.

Um outro arranjo possível diz respeito a múltiplas alimentações de ar. Como a [Figura 4.13](#) revela, a região de entrada do reformador é dominada pela oxidação, de maneira que a partir de $z = 8$ cm a temperatura reduz monotonicamente. O fracionamento da quantidade de ar total seguido de injeções intermediárias pode ser benéfico na medida em que promove uma distribuição de temperatura mais homogênea no reator.

Além disso, outro ponto digno de atenção e aprofundamento diz respeito à otimização do reformador, que, conforme discutido na [Seção 3.2](#), objetivou maximizar a eficiência térmica do equipamento, sem levar em conta seu custo de capital. Na prática, o que se observou na [Seção 4.3](#) foi que a definição da geometria do reator

esteve associada a uma maximização da área de permeação (e, portanto, do custo com a membrana de Pd-Ag) e da massa de catalisador. Uma vez que esses parâmetros têm considerável influência no custo do reator, um estudo dessa natureza é de grande interesse.

No contexto da otimização baseada em metamodelos, como discutido na [Seção 4.3](#), foram propostas formas funcionais distintas para representar a influência de cada um dos nove parâmetros de projeto otimizáveis, com base nos perfis observados nas Figuras [4.1](#), [4.2](#) e [4.3](#). No entanto, pacotes computacionais como o PySR e o PySINDy (também disponíveis em Python) são capazes de empregar a técnica de Regressão Simbólica, na qual formas funcionais podem ser determinadas de maneira automatizada. Essa abordagem pode resultar em ajustes de maior qualidade, mas, em contrapartida, acarreta custos computacionais mais elevados.

Vale destacar ainda que, como a [Equação 3.23](#) indica, a eficiência térmica do reformador parte do pressuposto de que toda a energia utilizada para vaporização e aquecimento das cargas de etanol, água e ar vem de uma fonte externa. Contudo, é possível constatar nas Figuras [4.13](#) e [4.14](#) que as temperaturas de saída das duas regiões são superiores a 250 °C, e os processos posteriores envolvendo o hidrogênio e os gases exaustos não carecem de valores elevados para T e T_P . Desse modo, essas correntes quentes poderiam ser utilizadas para serviços de integração energética, reduzindo a demanda por energia externa. Além disso, apesar de reduzidos, ainda são encontrados teores não nulos de H₂ e CO na saída da zona de reação. A oxidação desses compostos em uma câmara de pós-combustão a jusante do reformador poderia maximizar ainda mais a eficiência energética do equipamento.

Finalmente, ressalta-se a importância da validação experimental dos resultados obtidos por simulação computacional. Embora o modelo tenha sido fundamentado em princípios fenomenológicos, com o uso de diversas correlações oriundas da literatura, apenas a comparação com resultados experimentais pode confirmar sua robustez e aplicabilidade prática.

Referências Bibliográficas

- ABDULLAH, S., KAMARUDIN, S., HASRAN, U., MASDAR, M., DAUD, W., 2014, “Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell: An overview”, *Journal of Power Sources*, v. 262, pp. 401–406.
- ADRIS, A.-E. M., GRACE, J. R., 1997, “Characteristics of fluidized-bed membrane reactors: scale-up and practical issues”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 36, n. 11, pp. 4549–4556.
- AHMED, H. S., YAHYA, Z., ALI KHAN, W., FARAZ, A., 2024, “Sustainable pathways to ammonia: a comprehensive review of green production approaches”, *Clean Energy*, v. 8, n. 2, pp. 60–72.
- AHMED, S., KRUMPELT, M., 2001, “Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells”, *International journal of hydrogen energy*, v. 26, n. 4, pp. 291–301.
- AHMED, T., SEMMENS, M. J., 1992, “Use of sealed end hollow fibers for bubbleless membrane aeration: experimental studies”, *Journal of Membrane Science*, v. 69, n. 1-2, pp. 1–10.
- ALVES, H. J., JUNIOR, C. B., NIKLEVICZ, R. R., FRIGO, E. P., FRIGO, M. S., COIMBRA-ARAÚJO, C. H., 2013, “Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells”, *International journal of hydrogen energy*, v. 38, n. 13, pp. 5215–5225.
- AMIN, M., SHAH, H. H., FAREED, A. G., KHAN, W. U., CHUNG, E., ZIA, A., FAROOQI, Z. U. R., LEE, C., 2022, “Hydrogen production through renewable and non-renewable energy processes and their impact on climate change”, *International journal of hydrogen energy*, v. 47, n. 77, pp. 33112–33134.
- ARRATIBEL PLAZAOLA, A., PACHECO TANAKA, D. A., VAN SINT ANNA-LAND, M., GALLUCCI, F., 2017, “Recent advances in Pd-based membranes for membrane reactors”, *Molecules*, v. 22, n. 1, pp. 51.

- ÅSTRÖM, K. J., 2002, “Control system design lecture notes for me 155a”, *Department of Mechanical and Environmental Engineering University of California Santa Barbara*, v. 333.
- AYERS, K., 2019, “The potential of proton exchange membrane-based electrolysis technology”, *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 18, pp. 9–15.
- BALL, M., WEEDA, M., 2015, “The hydrogen economy—vision or reality?” *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 25, pp. 7903–7919.
- BALL, M., BASILE, A., VEZIROGLU, T. N., 2015, *Compendium of hydrogen energy: hydrogen use, safety and the hydrogen economy*. Woodhead Publishing.
- BANAWAN, A., EL GOHARY, M. M., SADEK, I., 2010, “Environmental and economical benefits of changing from marine diesel oil to natural-gas fuel for short-voyage high-power passenger ships”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment*, v. 224, n. 2, pp. 103–113.
- BARELLI, L., BIDINI, G., GALLORINI, F., SERVILI, S., 2008, “Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review”, *Energy*, v. 33, n. 4, pp. 554–570.
- BARTON, R. R., MECKESHEIMER, M., 2006, “Metamodel-based simulation optimization”, *Handbooks in operations research and management science*, v. 13, pp. 535–574.
- BAYKARA, S. Z., 2018, “Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 23, pp. 10605–10614.
- BELL, D. A., TOWLER, B. F., FAN, M., 2010, *Coal gasification and its applications*. William Andrew.
- BENITO, M., SANZ, J., ISABEL, R., PADILLA, R., ARJONA, R., DAZA, L., 2005, “Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production”, *Journal of Power Sources*, v. 151, pp. 11–17.
- BEREKETIDOU, O., GOULA, M., 2012, “Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria–alumina catalysts”, *Catalysis Today*, v. 195, n. 1, pp. 93–100.

- BIRD, R., STEWART, W., LIGHTFOOT, E., 2002, *Transport Phenomena*. J. Wiley. ISBN: 9780471364740. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=wYnRQwAACAAJ>>.
- BOEHME, T. R., ONDER, C. H., GUZZELLA, L., 2008, “Dynamic model of an auto-thermal gasoline fuel processor”, *International journal of hydrogen energy*, v. 33, n. 21, pp. 6150–6164.
- BRUNETTI, A., BARBIERI, G., CARAVELLA, A., OTHERS, 2017, “Modelling and simulation of membrane reactors and catalytic membrane reactors”. In: *Comprehensive Membrane Science and Engineering-Volume 3: Membranes in chemical/energy conversion and membrane contactors*, v. 3, Elsevier BV, pp. 30–54.
- CARR, N. L., KOBAYASHI, R., BURROWS, D. B., 1954, “Viscosity of hydrocarbon gases under pressure”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 6, n. 10, pp. 47–55.
- CARRETTE, L., FRIEDRICH, K. A., STIMMING, U., 2000, “Fuel cells: principles, types, fuels, and applications”, *ChemPhysChem*, v. 1, n. 4, pp. 162–193.
- CARTAXO, S. J. M., 2015, *Hairpin Heat Exchangers Explained: Fundamentals of Double-pipe, Multi-tube and Finned Tube Heat Exchangers*. Createspace Independent Pub. ISBN: 1516985400.
- ÇENGEL, Y., CIMBALA, J., 2018, *Fluid Mechanics: Fundamentals and Applications*. McGraw-Hill Education. ISBN: 9781259921902. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=DqFJvgAACAAJ>>.
- CHEN, W.-H., BISWAS, P. P., UBANDO, A. T., PARK, Y.-K., ASHOKKUMAR, V., CHANG, J.-S., 2023, “Design of experiment for hydrogen production from ethanol reforming: A state-of-the-art review”, *Fuel*, v. 342, pp. 127871.
- CHEN, Z., ELNASHAIE, S., 2005, “Autothermal CFB membrane reformer for hydrogen production from heptane”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 83, n. 7, pp. 893–899.
- COX, R., 2018, *Hydrogen: Its Technology and Implication: Production Technology-Volume I*, v. 1. CRC press.
- DATABASE, E., 2022. “Electric Vehicle Database”. <https://ev-database.org>. Acessado em: 11 de abril de 2022.

- DAVIS, J., 1990, *ASM handbook: Properties and selection : irons, steels, and high-performance alloys*. N. v. 1, ASM Handbook. ASM International. ISBN: 9780871703774. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=_5TwOAEACAAJ>.
- DE ANDRADE, E. T., DE CARVALHO, S. R. G., DE SOUZA, L. F., 2009, “Programa do Proálcool e o etanol no Brasil”, *Engevista*.
- DE FALCO, M., DI PAOLA, L., MARRELLI, L., 2007, “Heat transfer and hydrogen permeability in modelling industrial membrane reactors for methane steam reforming”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 14, pp. 2902–2913.
- DELMON, B., GRANGE, P., FROMENT, G. F., 1997, *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*. Elsevier.
- DELUGA, G., SALGE, J., SCHMIDT, L., VERYKIOS, X., 2004, “Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming”, *Science*, v. 303, n. 5660, pp. 993–997.
- DITTMAR, B., BEHRENS, A., SCHÖDEL, N., RÜTTINGER, M., FRANCO, T., STRACZEWSKI, G., DITTMAYER, R., 2013, “Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membranes”, *International journal of hydrogen energy*, v. 38, n. 21, pp. 8759–8771.
- DODDS, P. E., STAFFELL, I., HAWKES, A. D., LI, F., GRÜNEWALD, P., MCDOWALL, W., EKINS, P., 2015, “Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review”, *International journal of hydrogen energy*, v. 40, n. 5, pp. 2065–2083.
- DOLANC, G., PREGELJ, B., PETROVČIČ, J., PASEL, J., KOLB, G., 2016, “Control of autothermal reforming reactor of diesel fuel”, *Journal of Power Sources*, v. 313, pp. 223–232.
- DOS SANTOS, R. G., ALENCAR, A. C., 2020, “Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 36, pp. 18114–18132.
- DRAPER, N., SMITH, H., 1998, *Applied Regression Analysis*. Wiley Series in Probability and Statistics. Wiley. ISBN: 9780471170822. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=d6NsDwAAQBAJ>>.

- DYBKJÆR, I., 1995, “Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas—an overview of available processes”, *Fuel Processing Technology*, v. 42, n. 2-3, pp. 85–107.
- ERGUN, S., 1952, “Fluid flow through packed columns”, *Chemical engineering progress*, v. 48, n. 2, pp. 89.
- FATSIKOSTAS, A. N., VERYKIOS, X. E., 2004, “Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts”, *Journal of catalysis*, v. 225, n. 2, pp. 439–452.
- FRUSTERI, F., BONURA, G., 2015, “Hydrogen production by reforming of bioalcohols”. In: *Compendium of Hydrogen Energy*, Elsevier, pp. 109–136.
- FRUSTERI, F., FRENI, S., SPADARO, L., CHIODO, V., BONURA, G., DONATO, S., CAVALLARO, S., 2004, “H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts”, *Catalysis Communications*, v. 5, n. 10, pp. 611–615.
- GALBE, M., ZACCHI, G., 2002, “A review of the production of ethanol from softwood”, *Applied microbiology and biotechnology*, v. 59, pp. 618–628.
- GALLUCCI, F., ANNALAND, M. V. S., KUIPERS, J., 2010, “Pure hydrogen production via autothermal reforming of ethanol in a fluidized bed membrane reactor: a simulation study”, *International journal of hydrogen energy*, v. 35, n. 4, pp. 1659–1668.
- GARCÍA, L., 2015, “Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks”. In: *Compendium of hydrogen energy*, Elsevier, pp. 83–107.
- GREEN, D., PERRY, R., 2007, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. McGraw Hill professional. McGraw Hill LLC. ISBN: 9780071593137. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=tH7IVcA-MXOC>>.
- GRUBER, H., GROSS, P., RAUCH, R., REICHHOLD, A., ZWEILER, R., AICHERNIG, C., MÜLLER, S., ATAIMISCH, N., HOFBAUER, H., 2021, “Fischer-Tropsch products from biomass-derived syngas and renewable hydrogen”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 11, pp. 2281–2292.
- GURZ, M., BALTACIOGLU, E., HAMES, Y., KAYA, K., 2017, “The meeting of hydrogen and automotive: A review”, *International journal of hydrogen energy*, v. 42, n. 36, pp. 23334–23346.

- HAGA, F., NAKAJIMA, T., MIYA, H., MISHIMA, S., 1997, “Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol”, *Catalysis Letters*, v. 48, pp. 223–227.
- HASSAN, Q., ALGBURI, S., JASZCZUR, M., AL-JIBOORY, A. K., AL MU-SAWI, T. J., ALI, B. M., VIKTOR, P., FODOR, M., AHSAN, M., et al., 2024, “Hydrogen role in energy transition: A comparative review”, *Process Safety and Environmental Protection*.
- HAUKE, G., 2008, *An Introduction to Fluid Mechanics and Transport Phenomena*. Fluid Mechanics and Its Applications. Springer Netherlands. ISBN: 9781402085376. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=56JimCvH3PAC>>.
- HÄUSSINGER, P., LOHMÜLLER, R., WATSON, A., 1989, “Hydrogen, Ullmann’s Encyclopaedia of Industrial Chemistry, vol”, *A13*.
- HESELTON, K., 2005, *Boiler Operator’s Handbook*. Fairmont Press. ISBN: 9780881734355. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=8y0qRQ17XDEC>>.
- HINRICHSEN, K.-O., KOCHLOEFL, K., MUHLER, M., 2008, “Water gas shift and COS removal”, *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Online*, pp. 2905–2920.
- HOOGERS, G., 2002, *Fuel cell technology handbook*. CRC press.
- HUIZENGA, P., 1999, “The continuously filtering slurry reactor.” .
- IEA, P., 2019. “World Energy Outlook 2019”. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>>.
- IEA, P., 2023a. “Energy Statistics Data Browser”. a. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser>>.
- IEA, P., 2023b. “Annual investment in fossil fuels and clean energy, 2015-2023”. b. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/annual-investment-in-fossil-fuels-and-clean-energy-2015-2023>>.
- IEA, P., 2023c. “Global Hydrogen Review 2023”. c. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>>.

- IPSAKIS, D., OUZOUNIDOU, M., PAPADOPOULOU, S., SEFERLIS, P., VOUTETAKIS, S., 2017, “Dynamic modeling and control analysis of a methanol autothermal reforming and PEM fuel cell power system”, *Applied energy*, v. 208, pp. 703–718.
- IULIANELLI, A., LIGUORI, S., WILCOX, J., BASILE, A., 2016, “Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review”, *Catalysis Reviews*, v. 58, n. 1, pp. 1–35.
- KAMARUDIN, M., KAMARUDIN, S., MASDAR, M., DAUD, W., 2013, “Direct ethanol fuel cells”, *International journal of hydrogen energy*, v. 38, n. 22, pp. 9438–9453.
- KOC, R., KAZANTZIS, N. K., MA, Y. H., 2011, “A process dynamic modeling and control framework for performance assessment of Pd/alloy-based membrane reactors used in hydrogen production”, *international journal of hydrogen energy*, v. 36, n. 8, pp. 4934–4951.
- KORETSKY, M. D., 2012, *Engineering and chemical thermodynamics*. John Wiley & Sons.
- KRAFT, D., 1988, *A Software Package for Sequential Quadratic Programming*. Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt Köln: Forschungsbericht. Wiss. Berichtswesen d. DFVLR. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=4rKaGwAACAAJ>>.
- KYRIAKIDES, A.-S., SEFERLIS, P., VOUTETAKIS, S., PAPADOPOULOU, S., 2016, “Model predictive control for hydrogen production in a membrane methane steam reforming reactor”, *Chemical engineering transactions*, v. 52, pp. 991–996.
- LARMINIE, J., DICKS, A., MCDONALD, M. S., 2003, *Fuel cell systems explained*, v. 2. J. Wiley Chichester, UK.
- LEVEQUE, R. J., 2007, *Finite difference methods for ordinary and partial differential equations: steady-state and time-dependent problems*. SIAM.
- LI, C.-H., FINLAYSON, B. A., OTHERS, 1977, “Heat transfer in packed beds—a reevaluation”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 32, n. 9, pp. 1055–1066.
- LIGURAS, D. K., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., 2003, “Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, n. 4, pp. 345–354.

- MAHMOUDI, H., MAHMOUDI, M., DOUSTDAR, O., JAHANGIRI, H., TSO-LAKIS, A., GU, S., LECHWYSZYNSKI, M., 2017, “A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation”, *Biofuels Engineering*, v. 2, n. 1, pp. 11–31.
- MALISKA, C., 1995, “Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional: Fundamentos”, *Coordenadas Generalizadas, LTC Editora, Brazil*.
- MARCOBERARDINO, G. D., VITALI, D., SPINELLI, F., BINOTTI, M., MANZOLINI, G., 2018, “Green hydrogen production from raw biogas: A techno-economic investigation of conventional processes using pressure swing adsorption unit”, *Processes*, v. 6, n. 3, pp. 19.
- MCCABE, W., SMITH, J., HARRIOTT, P., 1985, *Unit Operations of Chemical Engineering*. Chemical engineering series / James, J. Carberry, editor. McGraw-Hill. ISBN: 9780070448285. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=DMtTAAAAMAAJ>>.
- MENON, E. S., 2014, *Transmission pipeline calculations and simulations manual*. Gulf Professional Publishing.
- MICHELLON, E., SANTOS, A. A. L., RODRIGUES, J. R. A., 2008, “Breve descrição do Proálcool e perspectivas futuras para o etanol produzido no Brasil”, *Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural (SOBER)*.
- MILEWSKI, J., KUPECKI, J., SZCZEŚNIAK, A., UZUNOW, N., 2021, “Hydrogen production in solid oxide electrolyzers coupled with nuclear reactors”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 72, pp. 35765–35776.
- MINH, D. P., SIANG, T. J., VO, D.-V. N., PHAN, T. S., RIDART, C., NZIHOU, A., GROUSET, D., 2018, “Hydrogen production from biogas reforming: an overview of steam reforming, dry reforming, dual reforming, and tri-reforming of methane”, *Hydrogen supply chains*, pp. 111–166.
- MOULIJN, J. A., MAKKEE, M., VAN DIEPEN, A. E., 2013, *Chemical process technology*. John Wiley & Sons.
- MURADOV, N. Z., VEZIROĞLU, T. N., 2005, “From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy”, *International journal of hydrogen energy*, v. 30, n. 3, pp. 225–237.

- NALBANT, Y., COLPAN, C. O., 2020, “An overview of hydrogen production from biogas”, *Accelerating the Transition to a 100% Renewable Energy Era*, pp. 355–373.
- NANDA, S., RANA, R., ZHENG, Y., KOZINSKI, J. A., DALAI, A. K., 2017, “Insights on pathways for hydrogen generation from ethanol”, *Sustainable Energy & Fuels*, v. 1, n. 6, pp. 1232–1245.
- NATH, K., DAS, D., 2011, “Modeling and optimization of fermentative hydrogen production”, *Bioresource technology*, v. 102, n. 18, pp. 8569–8581.
- NAVARRO, R., GUIL, R., FIERRO, J., 2015, “Introduction to hydrogen production”. In: *Compendium of hydrogen energy*, Elsevier, pp. 21–61.
- NAVARRO, R. M., PENA, M., FIERRO, J., 2007, “Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass”, *Chemical reviews*, v. 107, n. 10, pp. 3952–3991.
- NI, M., LEUNG, D. Y., LEUNG, M. K., 2007, “A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 15, pp. 3238–3247.
- OKOLIE, J. A., PATRA, B. R., MUKHERJEE, A., NANDA, S., DALAI, A. K., KOZINSKI, J. A., 2021, “Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy”, *International journal of hydrogen energy*, v. 46, n. 13, pp. 8885–8905.
- PALMA, V., RUOCCO, C., MELONI, E., RICCA, A., 2017, “Oxidative steam reforming of ethanol on mesoporous silica supported PtNi/CeO₂ catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 3, pp. 1598–1608.
- PUSHNOV, A., 2006, “Calculation of average bed porosity”, *Chemical and Petroleum Engineering*, v. 42, n. 1, pp. 14–17.
- RADICA, G., TOLJ, I., LOTOTSKYY, M. V., PASUPATHI, S., 2023, “Air Mass Flow and Pressure Optimization of a PEM Fuel Cell Hybrid System for a Forklift Application”, *Energies*, v. 17, n. 1, pp. 120.
- RAMACHANDRAN, R., MENON, R. K., 1998, “An overview of industrial uses of hydrogen”, *International journal of hydrogen energy*, v. 23, n. 7, pp. 593–598.
- ROBERT CURLEY MANAGER, S., 2011, *Fossil Fuels. Energy: Past, Present, and Future*. Britannica Educational Pub. ISBN: 9781615304912. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=oNb9724hDYcC>>.

- ROJEY, A., 2009, *Energy and Climate: How to achieve a successful energy transition*. Wiley. ISBN: 9780470746301. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=fVZ6pp2BZDIC>>.
- ROSTRUP-NIELSEN, J., 2002, “Hydrogen generation by catalysis”, *Encyclopedia of catalysis*.
- RUOCCO, C., PALMA, V., RICCA, A., 2019, “Experimental and kinetic study of oxidative steam reforming of ethanol over fresh and spent bimetallic catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, v. 377, pp. 119778.
- SANGSTER, A., 2010, *Energy for a Warming World: A Plan to Hasten the Demise of Fossil Fuels*. Green Energy and Technology. Springer London. ISBN: 9781848828346. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=d8vf55RzRYUC>>.
- SEBORG, D., MELLICHAMP, D., EDGAR, T., DOYLE, F., 2010, *Process Dynamics and Control*. John Wiley & Sons. ISBN: 9780470128671. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=_PQ42k0vtfwC>.
- SECCHI, A. R., 2007, *DASSLC: User's Manual*. GIMSCOP (Group of Integration, Modeling, Simulation, Control, and Optimization of Processes), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/dequi-app/enqlib/numeric/numeric.html>>. Version 3.2.
- SERTH, R., 2007, *Process Heat Transfer*. Oxford, Academic Press. ISBN: 978-0-12-373588-1.
- SHU, J., GRANDJEAN, B. P., KALIAGUINE, S., 1994, “Methane steam reforming in asymmetric Pd-and Pd-Ag/porous SS membrane reactors”, *Applied Catalysis A: General*, v. 119, n. 2, pp. 305–325.
- SIMPSON, A. P., LUTZ, A. E., 2007, “Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming”, *International journal of hydrogen energy*, v. 32, n. 18, pp. 4811–4820.
- SOARES, R. D. P., SECCHI, A. R., 2003, “EMSO: A new environment for modeling, simulation and optimisation”. In: *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 14, Elsevier, pp. 947–952.
- SORENSEN, B., SPAZZAFUMO, G., 2018, “Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications”, .

- SPALLINA, V., MATTURRO, G., RUOCCO, C., MELONI, E., PALMA, V., FERNANDEZ, E., MELENDEZ, J., TANAKA, A. P., SOLE, J. V., et al., 2018, “Direct route from ethanol to pure hydrogen through autothermal reforming in a membrane reactor: Experimental demonstration, reactor modelling and design”, *Energy*, v. 143, pp. 666–681.
- SPEIGHT, J. G., 2023, *Hydrotreating and Hydrocracking Processes in Refining Technology*. CRC Press.
- SPERLING, D., CANNON, J., 2004, *The Hydrogen Energy Transition: Cutting Carbon from Transportation*. Chemical, Petrochemical & Process. Elsevier Science. ISBN: 9780126568813. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=LWwVwN0cMMC>>.
- STANKIEWICZ, A. I., MOULIJN, J. A., OTHERS, 2000, “Process intensification: transforming chemical engineering”, *Chemical engineering progress*, v. 96, n. 1, pp. 22–34.
- STEMPIEN, J. P., SUN, Q., CHAN, S. H., 2013, “Solid Oxide Electrolyzer Cell Modeling: A Review.” *Journal of Power Technologies*, v. 93, n. 4.
- STEYNBERG, A., 2004, “Introduction to fischer-tropsch technology”. In: *Studies in surface science and catalysis*, v. 152, Elsevier, pp. 1–63.
- SUN, J., QIU, X.-P., WU, F., ZHU, W.-T., 2005, “H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, n. 4, pp. 437–445.
- TSOTSIS, T., CHAMPAGNIE, A., VASILEIADIS, S., ZIAKA, Z., MINET, R., 1992, “Packed bed catalytic membrane reactors”, *Chemical engineering science*, v. 47, n. 9-11, pp. 2903–2908.
- TZANETIS, K. F., POSADA, J. A., RAMIREZ, A., 2017, “Analysis of biomass hydrothermal liquefaction and biocrude-oil upgrading for renewable jet fuel production: The impact of reaction conditions on production costs and GHG emissions performance”, *Renewable energy*, v. 113, pp. 1388–1398.
- VAIDYA, P. D., RODRIGUES, A. E., 2006, “Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells”, *Chemical Engineering Journal*, v. 117, n. 1, pp. 39–49.

- VAN RUIJVEN, B. J., DE CIAN, E., SUE WING, I., 2019, “Amplification of future energy demand growth due to climate change”, *Nature communications*, v. 10, n. 1, pp. 2762.
- VÉLEZ, J. F., CHEJNE, F., VALDÉS, C. F., EMERY, E. J., LONDOÑO, C. A., 2009, “Co-gasification of Colombian coal and biomass in fluidized bed: An experimental study”, *Fuel*, v. 88, n. 3, pp. 424–430.
- VERMA, P., SAMANTA, S. K., 2016, “Overview of biogas reforming technologies for hydrogen production: advantages and challenges”. In: *Proceedings of the first international conference on recent advances in bioenergy research*, pp. 227–243. Springer.
- VIRTANEN, P., GOMMERS, R., OLIPHANT, T. E., HABERLAND, M., REDDY, T., COURNAPEAU, D., BUROVSKI, E., PETERSON, P., WECKESSER, W., et al., 2020, “SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python”, *Nature methods*, v. 17, n. 3, pp. 261–272.
- VISHNYAKOV, V., 2006, “Proton exchange membrane fuel cells”, *Vacuum*, v. 80, n. 10, pp. 1053–1065.
- VOGLER, F., SATTLER, G., 2016, “Hydrogen-fueled marine transportation”. In: *Compendium of hydrogen energy*, Elsevier, pp. 35–65.
- WEE, J.-H., 2007, “Applications of proton exchange membrane fuel cell systems”, *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 11, n. 8, pp. 1720–1738.
- WU, X., FREESE, D., CABRERA, A., KITCH, W. A., 2015, “Electric vehicles’ energy consumption measurement and estimation”, *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, v. 34, pp. 52–67.
- WUTTHITHANYAWAT, C., SRISIRIWAT, N., 2014, “Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production: modeling and simulation”, *Applied Mechanics and Materials*, v. 541, pp. 108–112.
- XU, J., FROMENT, G. F., 1989, “Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics”, *AIChE journal*, v. 35, n. 1, pp. 88–96.
- YUE, M., LAMBERT, H., PAHON, E., ROCHE, R., JEMEI, S., HISSEL, D., 2021, “Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 146, pp. 111180.

- ZHANG, H., SUN, Z., HU, Y. H., 2021, “Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 149, pp. 111330. ISSN: 1364-0321. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111330>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403212100616X>>.
- ZHANG, T.-Q., MALIK, F. R., JUNG, S., KIM, Y.-B., 2022, “Hydrogen production and temperature control for DME autothermal reforming process”, *Energy*, v. 239, pp. 121980.
- ZHUKOV, V. P., PÄTZ, M., 2017, “On thermal conductivity of gas mixtures containing hydrogen”, *Heat and Mass Transfer*, v. 53, pp. 2219–2222.
- ZINI, G., TARTARINI, P., 2012, *Solar Hydrogen Energy Systems: Science and Technology for the Hydrogen Economy*. SpringerLink : Bücher. Springer Milan. ISBN: 9788847019980. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=IH2nvSNpwCkC>>.

Apêndice A

Fenomenologia do Modelo

Matemático

O desenvolvimento a seguir foi baseado na abordagem de [BIRD *et al.* \(2002\)](#), na qual os princípios fundamentais de conservação são aplicados a cascas com geometrias pré-definidas. A [Figura A.1](#) apresenta um elemento de volume cilíndrico e estacionário (fixo no espaço) representando um trecho de tubo na zona de reação, na qual são destacadas a área de seção transversal ao escoamento S (avaliada em z e $z + \Delta z$, o comprimento do cilindro), a área de superfície externa S_s e a área total da superfície catalítica S_c . A soma de todas essas superfícies é representada por ΔS e seu volume interno é ΔV .

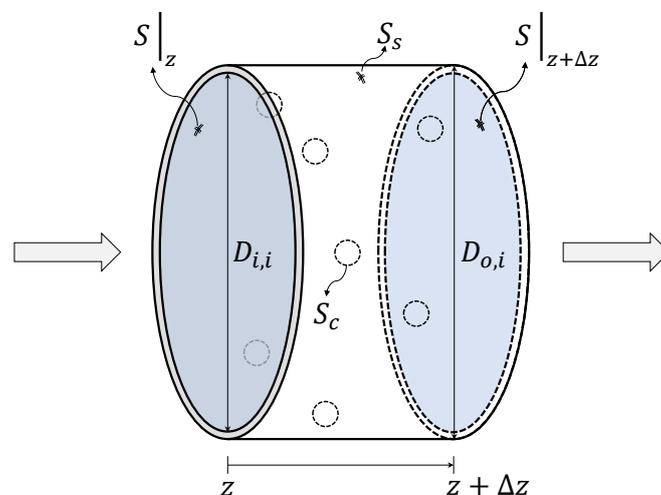


Figura A.1: Elemento de volume na zona de reação.

Fonte: Autor.

Fazendo uso das hipóteses [iii](#) e [ix](#), nas quais não serão consideradas variações radiais e angulares, e da hipótese [xii](#), em que se assume pseudo-homogeneidade do meio reacional, é possível partir do seguinte balanço molar para uma espécie k qualquer no interior dos tubos:

$$(N_k S)|_z - (N_k S)|_{z+\Delta z} + J_k S_s + r_k^v \Delta V = \frac{\partial (C_k \Delta V)}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

em que N_k é o fluxo molar da espécie k , $\Delta V = S \Delta z$ e $S_s = \pi D_{o,i} \Delta z$. Logo, removendo-se ΔV da derivada temporal na [Equação A.1](#) e dividindo-a por este mesmo termo, obtém-se:

$$\frac{N_k|_z - N_k|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_k + r_k^v = \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (\text{A.2})$$

Tomando-se o $\lim_{\Delta z \rightarrow 0}$ em ambos os membros de [Equação A.2](#) e fazendo uso da definição de derivada parcial aplicada a N_k :

$$-\frac{\partial N_k}{\partial z} + \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_k + r_k^v = \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (\text{A.3})$$

Desse modo, com base nas hipóteses [i](#) e [ii](#), o fluxo molar da espécie k pode ser escrito como $N_k = u_z C_k$, sem a contribuição do termo difusivo. Além disso, utilizando-se as hipóteses [x](#) e [xiii](#), a taxa de reação volumétrica da espécie k é dada por $r_k^v = \rho_b r_k^m$, em que a efetividade das partículas de catalisador é considerada unitária. Assim, a substituição desses termos na [Equação A.3](#) e sua manipulação leva ao balanço molar anteriormente descrito ([Equação 3.1](#)):

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \frac{\partial (u_z C_k)}{\partial z} = \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_k + \rho_b r_k^m \quad (\text{A.4})$$

Para o balanço de massa global (equação da continuidade) na zona de reação, por sua vez, segue-se um procedimento similar, e partindo-se das mesmas hipóteses

iii, ix e xii, chega-se a:

$$(\rho_g u_z S)|_z - (\rho_g u_z S)|_{z+\Delta z} + S_s \sum_k J_k M_k = \frac{\partial(\rho_g \Delta V)}{\partial t} \quad (\text{A.5})$$

Neste caso, como é possível observar, não há termos volumétricos de geração ou consumo, mas apenas a contabilização de saída de massa através do fluxo transmembrana. Adotando-se o mesmo procedimento anteriormente descrito para os balanços molares, é possível chegar a:

$$-\frac{\partial(\rho_g u_z)}{\partial z} + \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S}\right) \sum_k J_k M_k = \frac{\partial \rho_g}{\partial t} \quad (\text{A.6})$$

Contudo, fazendo-se uso da hipótese xi, na qual se admite que unicamente o gás hidrogênio permeia a membrana, e da hipótese xiii, referente à aproximação quase estacionária para ρ_g , após alguma manipulação obtém-se a [Equação 3.4](#).

$$\frac{\partial(\rho_g u_z)}{\partial z} = \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S}\right) J_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} \quad (\text{A.7})$$

No que concerne ao princípio de conservação da energia, por envolver um maior número de termos, é útil ter como ponto de partida a equação de conservação da energia interna deduzida em [HAUKE \(2008\)](#) aplicada ao volume de controle da [Figura A.1](#).

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\text{VC}} \rho_g u_g \, dV + \int_{\text{SC}} \rho_g u_g (\underline{v} - \underline{v}_{\text{VC}}) \cdot \hat{n} \, dA = \\ - \int_{\text{VC}} P \nabla \cdot \underline{v} \, dV + \int_{\text{VC}} \varphi_v \, dV + \int_{\text{SC}} \underline{q} \cdot \hat{n} \, dA + \int_{\text{VC}} \dot{q}_v \, dV \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

em que VC e SC representam, respectivamente, o volume e a superfície de controle, u_g é a energia interna específica em base mássica, $\underline{v}_{\text{VC}}$ é o vetor velocidade do volume de controle, φ_v é a função dissipação viscosa, \underline{q} é o vetor fluxo térmico e \dot{q}_v é a taxa volumétrica de produção de calor.

Para um volume de controle estático, desprezando-se os termos de geração volumétrica e a dissipação viscosa (hipótese vii) e aplicando o teorema da divergência,

a [Equação A.8](#) simplifica-se para:

$$\frac{\partial(\rho_g u_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g u_g \underline{v}) = -P \nabla \cdot \underline{v} + \nabla \cdot \underline{q} \quad (\text{A.9})$$

Neste ponto, é particularmente importante recorrer às relações fundamentais da termodinâmica para que se possa escrever o balanço de energia em termos de outras grandezas físicas. Por definição, pode-se escrever a entalpia absoluta em base mássica como ([KORETSKY, 2012](#)):

$$h_{a,g} = u_g + \frac{P}{\rho_g} \quad (\text{A.10})$$

Desse modo, o primeiro termo do lado esquerdo da [Equação A.9](#) pode ser reescrito como:

$$\frac{\partial(\rho_g u_g)}{\partial t} = \frac{\partial(\rho_g h_{a,g})}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} \quad (\text{A.11})$$

Outra relação termodinâmica útil é a que associa a variação da entalpia com as mudanças de temperatura, pressão e composição de uma mistura:

$$dh_{a,g} = c_p dT + \left[v_g - T \left(\frac{\partial v_g}{\partial T} \right)_P \right] dP + \sum_k \left(\frac{dh_{a,g}}{dx_k} \right)_{T,P,x_j \neq k} dx_k \quad (\text{A.12})$$

em que c_p é o calor específico da mistura em base mássica, v_g é o volume específico do gás em base mássica e x_k é a fração mássica da espécie k na mistura. Para uma mistura de gases ideais (hipótese [viii](#)), pode-se desprezar a dependência da entalpia em relação à pressão, de maneira que a [Equação A.12](#) simplifica-se para:

$$dh_{a,g} = c_p dT + \sum_k \left(\frac{dh_{a,g}}{dx_k} \right)_{T,P,x_j \neq k} dx_k \quad (\text{A.13})$$

Finalmente, a [Equação A.13](#) pode ser aplicada a uma partícula material, sendo reescrita como:

$$\frac{Dh_{a,g}}{Dt} = c_p \frac{DT}{Dt} + \sum_k h_{a,k} \frac{Dx_k}{Dt} \quad (\text{A.14})$$

em que $h_{a,k}$ é a entalpia absoluta da espécie k em base mássica e $h_{a,g} = \sum_k x_k h_{a,k}$.

Uma vez postas as relações termodinâmicas úteis na derivação do balanço de energia, pode-se substituir a [Equação A.11](#) na [Equação A.9](#), obtendo-se:

$$\int_{\text{VC}} \left[\frac{\partial(\rho_g h_{a,g})}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} \right] dV + \int_{\text{SC}} (\rho_g h_{a,g} - P) \underline{v} \cdot \hat{n} dA = \quad (\text{A.15})$$

$$- \int_{\text{VC}} P \nabla \cdot \underline{v} dV + \int_{\text{SC}} \underline{q} \cdot \hat{n} dA$$

Agrupando-se os termos de pressão e desprezando-se em seguida o trabalho de fluxo, a equação [Equação A.15](#) simplifica para:

$$\int_{\text{VC}} \frac{\partial(\rho_g h_{a,g})}{\partial t} dV + \int_{\text{SC}} \rho_g h_{a,g} (\underline{v} \cdot \hat{n}) dA = \int_{\text{SC}} \underline{q} \cdot \hat{n} dA \quad (\text{A.16})$$

Uma vez mais, é importante recorrer a algumas relações necessárias para se obter a equação da energia tendo a temperatura como variável dependente, sendo a primeira a equação de conservação da massa de uma espécie k qualquer (análogo vetorial e em base mássica da equação anteriormente deduzida):

$$\rho_g \frac{Dx_k}{Dt} = -\nabla \cdot \underline{j}_k + r_{k,m}^v \quad (\text{A.17})$$

em que \underline{j}_k é o vetor fluxo mássico difusivo da espécie k e $r_{k,m}^v$ é a taxa mássica de reação da espécie k em base volumétrica (reação homogênea). Além disso, é necessário definir o vetor fluxo térmico:

$$\underline{q} = \underline{q}_F + \sum_k h_{a,k} \underline{j}_k \quad (\text{A.18})$$

em que \underline{q}_F é o fluxo de calor oriundo dos gradientes de temperatura, podendo ser descrito pela lei de Fourier.

Dessa forma, reorganizando a [Equação A.16](#) com o teorema da divergência e utilizando a [Equação A.18](#), pode-se obter:

$$\int_{\text{VC}} \left[\frac{\partial(\rho_g h_{a,g})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g h_{a,g} \underline{v}) + \nabla \cdot \underline{q}_F + \nabla \cdot \left(\sum_k h_{a,k} \underline{j}_k \right) \right] dV = 0 \quad (\text{A.19})$$

O uso das hipóteses [iii](#) e [ix](#) seguido da integração da [Equação A.19](#) no volume de controle cilíndrico da [Figura A.1](#) leva a:

$$V_f \frac{\partial(\rho_g h_{a,g})}{\partial t} + (S \rho_g h_{a,g} u_z)|_{z+\Delta z} - (S \rho_g h_{a,g} u_z)|_z = \dot{Q}_m + \dot{Q}_c \quad (\text{A.20})$$

em que V_f é o volume ocupado pelo fluido, $u_z = \varepsilon v_z$ é a velocidade superficial do fluido, \dot{Q}_m é a taxa de transferência de calor por meio da superfície da membrana e \dot{Q}_c é a taxa de transferência de calor por meio da superfície das partículas de catalisador. Com o balanço dessa maneira, o fluxo de calor através da membrana pode ser modelado como:

$$\dot{Q}_m = S_s \sum_k h_{a,k} \underline{j}_{k,m} + U S_s (T_P - T) \quad (\text{A.21})$$

em que $\underline{j}_{k,m}$ é o fluxo mássico da espécie k através da membrana.

Para determinar \dot{Q}_c , é possível aplicar a [Equação A.19](#) à fase sólida, integrando-a no mesmo volume de controle:

$$V_c \frac{\partial(\rho_c h_c)}{\partial t} = -\dot{Q}_c \quad (\text{A.22})$$

na qual V_c , ρ_c e h_c são, respectivamente, o volume ocupado, a massa específica e a entalpia do catalisador, a fase sólida.

Desse modo, a substituição da [Equação A.22](#) na [Equação A.20](#) seguida da divisão desta última pelo volume total ($\Delta V = S_s \Delta z$) e pela aplicação do $\lim_{\Delta z \rightarrow 0}$, permite chegar a:

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_g h_{a,g})}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial(\rho_c h_c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g h_{a,g} u_z)}{\partial z} = \dot{Q}_{m,v} \quad (\text{A.23})$$

em que $\dot{Q}_{m,v}$ corresponde à taxa volumétrica de calor transferido por meio da membrana.

Finalmente, a entalpia específica absoluta da mistura pode ser decomposta na

soma de uma parcela avaliada em um estado de referência e um valor sensível:

$$h_{a,g} = h_{0,g} + h_{s,g} \quad (\text{A.24})$$

em que, para uma mistura de gases ideais, as seguintes relações são válidas:

$$h_{0,g} = \sum_k x_k h_{0,k}(T_0) \quad (\text{A.25})$$

$$h_{s,g} = \sum_k x_k h_{s,k} \quad (\text{A.26})$$

com $h_{s,k}$ podendo ser calculada através de $h_{s,k} = \int_{T_0}^T c_{p,k} dT$.

Utilizando esta definição na fase fluida da [Equação A.23](#), obtém-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial(\rho_g h_{a,g})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g h_{a,g} u_z)}{\partial z} &= \varepsilon \frac{\partial(\rho_g h_{s,g})}{\partial t} + \\ \frac{\partial(\rho_g h_{s,g} u_z)}{\partial z} + \sum_k h_{0,k} \left[\varepsilon \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \frac{\partial \rho_k u_z}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

em que $\rho_k = x_k \rho_g$ é a concentração mássica da espécie k .

Novamente, fazendo uso da abordagem unidimensional (hipóteses [iii](#) e [ix](#)) e pseudo-homogênea (hipótese [xii](#)), é possível escrever a equação de conservação da matéria em base mássica da espécie k como:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_k u_z)}{\partial z} = r_{k,m}^v + j'_{k,m} \quad (\text{A.28})$$

na qual $j'_{k,m}$ é a taxa mássica de transporte da espécie k por meio da membrana por unidade de volume, assim como $r_{k,m}^v$.

Assim, a substituição das Equações [A.27](#) e [A.28](#) na [Equação A.23](#) leva a:

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_g h_{s,g})}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial(\rho_c h_c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g h_{s,g} u_z)}{\partial z} + \sum_k h_{0,k} (r_{k,m}^v + j'_{k,m}) = \dot{Q}_{m,v} \quad (\text{A.29})$$

da qual se pode obter:

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_g h_{s,g})}{\partial t} + (1-\varepsilon) \frac{\partial(\rho_c h_c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g h_{s,g} u_z)}{\partial z} = - \sum_k h_{0,k} r_{k,m}^v + \sum_k h_{s,k} j'_{k,m} + \dot{q}_{F,v} \quad (\text{A.30})$$

em que $\dot{q}_{F,v}$ é o calor de Fourier, podendo ser modelado como descrito anteriormente, mas em base volumétrica. Na [Equação A.30](#) é possível reconhecer o primeiro termo do lado direito como o calor de reação.

Utilizando a relação termodinâmica anteriormente obtida ([Equação A.13](#)), é possível escrever que:

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_g h_{s,g})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g h_{s,g} u_z)}{\partial z} = \varepsilon \rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_p u_z \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_k h_{a,k} \left(\varepsilon \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + u_z \frac{\partial \rho_k}{\partial z} \right) \quad (\text{A.31})$$

Assim, substituindo-se a equação da continuidade para simplificar o último termo do lado direito, pode-se reescrever a [Equação A.29](#) como:

$$\varepsilon \rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_p u_z \frac{\partial T}{\partial z} + (1-\varepsilon) \frac{\partial(\rho_c h_c)}{\partial t} + \sum_k h_{a,k} (r_{k,m}^v + j'_{k,m}) = \dot{Q}_{m,v} \quad (\text{A.32})$$

de maneira que o termo associado ao transporte de energia através da membrana se cancela. Logo, assumindo que $dh_c = c_{p,c} dT$ com $c_{p,c}$ (o calor específico em base mássica do catalisador) constante, obtém-se:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_p u_z \frac{\partial T}{\partial z} = - \sum_k h_{a,k} r_{k,m}^v + \dot{q}_{F,v} \quad (\text{A.33})$$

em que $\overline{\rho c_p} = \varepsilon \rho_g c_p + (1-\varepsilon) \rho_c c_{p,c}$.

Finalmente, é possível reformular a base do termo advectivo de mássica para molar e realizar o mesmo tratamento no termo de geração. Além disso, pode-se substituir o calor de Fourier por unidade de volume, obtendo-se:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + C_T C_p u_z \frac{\partial T}{\partial z} = - \rho_b \sum_k H_{a,k} r_k^m + \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) U (T_P - T) \quad (\text{A.34})$$

na qual $H_{a,k}$ é a entalpia absoluta da espécie k em base molar e ρ_b , a densidade do

leito, é utilizada para se correlacionar a taxa de reação por unidade de volume com a taxa por unidade de massa de catalisador.

Por fim, pode-se definir a entalpia ou calor de uma reação j qualquer como $\Delta H_j = \sum_k \nu_{k,j} H_{a,k}$, em que $\nu_{k,j}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie k na reação química j . Multiplicando-se e dividindo-se o termo de geração da [Equação A.34](#) por $\nu_{k,j}$ e usando o fato de que a taxa de uma reação química j pode ser escrita como $R_j^m = r_k^m / \nu_{k,j}$, pode-se obter a [Equação 3.2](#).

$$\frac{\rho c_p}{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial t} + C_T C_p u_z \frac{\partial T}{\partial z} = -\rho_b \sum_{j=1}^4 R_j^m \Delta H_j + \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) U (T_P - T) \quad (\text{A.35})$$

Com base nas hipóteses [ii](#), [iii](#), [v](#) e [ix](#), aplicando finalmente o princípio de conservação da quantidade de movimento de direção z ao longo da coordenada axial, obtém-se:

$$(N_p^{zz} S) \Big|_z - (N_p^{zz} S) \Big|_{z+\Delta z} = \frac{\partial(\rho_g v_z \Delta V)}{\partial t} \quad (\text{A.36})$$

em que N_p^{zz} é o fluxo de quantidade de movimento de direção z entrando ou saindo das superfícies perpendiculares a essa mesma direção. Novamente, a divisão de ambos os lados da [Equação A.36](#) por ΔV seguida da aplicação do $\lim_{\Delta z \rightarrow 0}$ levará a:

$$-\frac{\partial N_p^{zz}}{\partial z} = \frac{\partial(\rho_g v_z)}{\partial t} \quad (\text{A.37})$$

Excetuando-se a hipótese [v](#), as mesmas premissas acima citadas permitem escrever o fluxo de momento de direção z na coordenada axial como:

$$N_p^{zz} = (\rho_g v_z) v_z + P + \tau_{zz} \quad (\text{A.38})$$

em que τ_{zz} é a componente do tensor tensão viscosa relativo ao fluxo de momento de direção z nela própria. Como se pode notar, N_p^{zz} é uma combinação dos fluxos advectivo e molecular de quantidade de movimento, sendo este último dado pela soma das forças de pressão e viscosas. Assim, a substituição da [Equação A.38](#) na

A.37 leva a:

$$-\frac{\partial(\rho_g v_z^2)}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} = \frac{\partial(\rho_g v_z)}{\partial t} \quad (\text{A.39})$$

A aproximação de estado quase estacionário, por sua vez, simplifica a equação anterior a:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} - \frac{\partial(\rho_g v_z^2)}{\partial z} \quad (\text{A.40})$$

De acordo com [BIRD *et al.* \(2002\)](#), para sistemas complexos de escoamento através de meios porosos, a equação de [ERGUN \(1952\)](#) tem sido utilizada com sucesso para fluxos gasosos em colunas recheadas:

$$\left[\frac{(P_0 - P_L)\rho_g}{L} \right] \left(\frac{d_p}{L} \right) \left(\frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} \right) = f_v = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p G_0 / \mu} \right) + \frac{7}{4} \quad (\text{A.41})$$

na qual P_0 e P_L são as pressões avaliadas, respectivamente, na entrada e saída de um meio poroso de comprimento L , G_0 é o fluxo mássico calculado na entrada do leito e f_v é o fator de atrito para esta configuração de escoamento.

Para quedas de pressão acentuadas, é recomendada a aplicação local da equação [Equação A.41](#), expressando o gradiente de pressão na forma diferencial. Fazendo uso dessa recomendação e rearranjando a equação de Ergun, é possível expressá-la como:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu}{d_p} u_z + \frac{7(1 - \varepsilon)}{4} \frac{\rho_g}{\varepsilon^3} \frac{u_z^2}{d_p} \quad (\text{A.42})$$

Como é possível constatar, existem similaridades entre as [Equações A.42](#) e [A.40](#), em que os primeiros termos do lado direito estão associados às forças viscosas (prevalecendo em escoamentos lentos) e os segundos termos de tais equações, aos fluxos advectivos (prevalecendo em escoamentos de alta velocidade). A manipulação da [Equação A.42](#) permite retornar à equação anteriormente apresentada ([Equação 3.3](#)):

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{\mu u_z (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \left(150 + \frac{1,75}{1 - \varepsilon} \frac{\rho_g u_z d_p}{\mu} \right) \quad (\text{A.43})$$

Finalmente, para a região do permeado, o mesmo procedimento pode ser seguido na derivação das equações de balanço. Contudo, algumas diferenças pontuais são

dignas de menção:

- Uma vez que, com base na hipótese [xi](#), unicamente hidrogênio permeia através da membrana, apenas a equação global de conservação da massa precisa ser considerada no permeado, e ela também faz uso da aproximação de quase estado estacionário (premissa [xiii](#)). Além disso, a entrada de massa proveniente da zona de reação consiste na contribuição somada de todos os tubos internos do reformador (os balanços apresentados para a zona de reação descrevem o comportamento de cada tubo individualmente). Dessa maneira, o termo de fluxo deve ser multiplicado pelo número total de tubos. Assim, é possível obter a equação anteriormente apresentada para o balanço material do permeado:

$$\frac{\partial (\rho_{g,P} v_{z,P})}{\partial z} = - \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S_P} \right) J_{H_2} M_{H_2} N_t \quad (\text{A.44})$$

- Para o balanço de energia do permeado, a discussão é análoga: a troca térmica proveniente da diferença entre as temperaturas dos tubos e da região do permeado deve levar em conta a contribuição de todos os tubos. Porém, há um termo adicional de aporte energético referente à entrada do hidrogênio oriundo da zona de reação, cuja contribuição se dá pelo saldo entálpico em relação ao hidrogênio mais frio do permeado. Levando-se em conta esses aspectos é possível obter a equação anteriormente apresentada para o balanço energético do permeado:

$$\begin{aligned} C_{T,P} C_{p,P} \frac{\partial T_P}{\partial t} + C_{T,P} C_{p,P} v_{z,P} \frac{\partial T_P}{\partial z} = \\ - \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S_P} \right) N_t [U(T_P - T) - J_{H_2} (H_{H_2,P} - H_{H_2})] \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

- Finalmente, para o balanço de quantidade de movimento no permeado, um tratamento similar pode ser realizado. Contudo, o fator de atrito típico utilizado para escoamento interno em tubos é o fator de Fanning, e a equação é adaptada substituindo o diâmetro das partículas pelo diâmetro hidráulico da região anular, de maneira a levar em conta a presença dos tubos internos.

Com tais adaptações e fazendo $f_F = 16/Re$ (a solução analítica para escoamento isotérmico e laminar), é possível obter o balanço de momento para o permeado:

$$\frac{\partial P_P}{\partial z} = -2 \frac{f_F}{D_h^P} \rho_g^P (v_z^P)^2 = -32 \frac{\mu_P}{(D_h^P)^2} v_z^P \quad (\text{A.46})$$

Apêndice B

Equações Constitutivas e Correlações Utilizadas

Neste apêndice serão apresentadas todas as demais equações que, em conjunto com os parâmetros passíveis de otimização (Seção 3.2), zeram os graus de liberdade do modelo matemático apresentado na Seção 3.1.

B.1 Calor de reação

De acordo com KORETSKY (2012), em posse dos dados de calor específico e entalpia de formação padrão a 298 K (a referência para a entalpia absoluta citada na dedução do balanço de energia no Apêndice A) das espécies de uma reação química j qualquer, é possível calcular o calor dessa reação em uma temperatura T através de:

$$\Delta H_j(T) = \Delta H_{j,298\text{K}}^\circ + \int_{298}^T \left(\sum_i \nu_{k,j} C_{p,k} \right) \quad (\text{B.1})$$

em que $\Delta H_{j,298\text{K}}^\circ = \sum_k \nu_{k,j} H_{f,k,298\text{K}}^\circ$ e os calores específicos das espécies puras podem ser escritos como $C_{p,k}/R = \kappa_{1,k} + \kappa_{2,k}T + \kappa_{3,k}T^2 + \kappa_{4,k}T^{-2} + \kappa_{5,k}T^3$. Substituindo-se

essas expressões na [Equação B.1](#), obtém-se:

$$\Delta H_j(T) = \sum_i \nu_{k,j} H_{f,k,298\text{ K}}^\circ + R \left(\Delta\kappa_{1,j} T + \Delta\kappa_{2,j} \frac{T^2}{2} + \Delta\kappa_{3,j} \frac{T^3}{3} - \Delta\kappa_{4,j} T^{-1} + \Delta\kappa_{5,j} \frac{T^4}{4} \right) \Bigg|_{298\text{ K}}^T \quad (\text{B.2})$$

em que $\Delta\kappa_{1,j} = \sum_k \nu_{k,j} \kappa_{1,k}$ (e os demais coeficientes κ_2 , κ_3 , κ_4 e κ_5 seguem a mesma regra). Os dados de entalpia padrão de formação a 298 K e os coeficientes para cálculo dos calores específicos também foram obtidos [KORETSKY \(2012\)](#) e são apresentados a seguir:

Tabela B.1: Dados de entalpia de formação padrão para as espécies químicas.

Espécie	$H_{f,k,298\text{ K}}^\circ$ (kJ/mol)
C ₂ H ₅ OH	-234,96
O ₂	0
H ₂ O	-241,82
CO	-110,53
CO ₂	-393,51
CH ₄	-74,81
H ₂	0

Fonte: [KORETSKY \(2012\)](#).

Tabela B.2: Coeficientes de cálculo de $C_{p,k}$ para temperatura em K.

Espécie	κ_1	$\kappa_2 \times 10^3$	$\kappa_3 \times 10^6$	$\kappa_4 \times 10^{-5}$	$\kappa_5 \times 10^9$
C ₂ H ₅ OH	3,518	20,001	-6,002	0	0
O ₂	3,639	0,506	0	-0,227	0
H ₂ O	3,470	1,45	0	0,121	0
CO	3,376	0,557	0	-0,031	0
CO ₂	5,457	1,045	0	-1,157	0
CH ₄	1,702	9,081	-2,164	0	0
H ₂	3,249	0,422	0	0,083	0

Fonte: [KORETSKY \(2012\)](#).

B.2 Espessura da parede dos tubos internos

A especificação rigorosa da espessura de parede de um tubo carece de um projeto mecânico que siga algum código ou norma. Todavia, para uma estimativa prelimi-

nar da espessura mínima, a fórmula de Lamé pode ser aplicada, sendo de especial utilidade para serviços de alta pressão e pequenos diâmetros (MENON, 2014):

$$\delta t_{min} = \frac{D_{o,i}(P + S_y - \sqrt{S_y^2 - P^2})}{2(P + S_y)} \quad (\text{B.3})$$

na qual a tensão mínima de escoamento, S_y , para o aço inoxidável 316L (suporte da membrana de Pd-Ag, conforme discutido na seção [Seção 2.4](#)) pode ser adotada como 170 MPa (DAVIS, 1990).

Partindo-se dos parâmetros otimizáveis $D_{o,i}$ e $P(z = 0, t)$ é possível calcular o diâmetro interno dos tubos através de:

$$D_{i,i} = D_{o,i} - 2(n\delta t_{min}) \quad (\text{B.4})$$

em que n é um fator de segurança para a espessura do tubo, podendo variar entre 3,5 e 6 para vasos de pressão e, no presente trabalho, foi adotado $n = 5$.

B.3 Número de tubos no feixe tubular e geometria do permeado

Para uma estimativa preliminar do número de tubos que podem ser acomodados em um reator multitubular com diâmetro interno do casco $D_{i,o}$ e diâmetro externo dos tubos $D_{o,i}$, em virtude da similaridade geométrica, tomou-se por base o projeto de permutadores de calor do tipo casco-e-tubos. SERTH (2007) apresenta uma série de tabelas para contagem de tubos, que varia com os diâmetros do feixe tubular e dos tubos, do passo entre tubos e de seu arranjo (triangular ou quadrado), além do tipo do cabeçote de retorno do permutador. Para um permutador com feixe tubular fixo e um passo de tubos padrão ($1,25D_{o,i}$), as equações a seguir podem ser utilizadas para estimar o número de tubos em um arranjo triangular (aquele em que um maior número pode ser alocado):

$$N_t = \kappa_1 \left(\frac{D_b}{D_{o,i}} \right)^{\kappa_2} \quad (\text{B.5})$$

$$\kappa_1 = 0,466403 - 0,205365N_{tp} + 0,068946N_{tp}^2 - 0,01166N_{tp}^3 + 0,000676N_{tp}^4 \quad (\text{B.6})$$

$$\kappa_2 = 1,958543 + 0,277976N_{tp} - 0,114667N_{tp}^2 + 0,021399N_{tp}^3 - 0,001251N_{tp}^4 \quad (\text{B.7})$$

em que N_{tp} , o número de passes nos tubos para o permutador, será de apenas 1 para o reator (já que a mistura reacional não retorna ao chegar em $z = L$) e D_b , o diâmetro do feixe tubular, corresponderá ao diâmetro interno do casco menos duas vezes a folga existente (assumida igual a 1 cm). Uma vez que, naturalmente, os resultados obtidos pela [Equação B.5](#) não serão necessariamente números inteiros, foi realizado o arredondamento para o inteiro imediatamente inferior.

Finalmente, em posse do número de tubos e dos diâmetros dos tubos internos e externo, é possível calcular a área da seção transversal do permeado disponível para escoamento e o diâmetro equivalente conforme definição de [ÇENGEL e CIMBALA \(2018\)](#) para o diâmetro hidráulico:

$$D_{h,P} = 4 \frac{\text{Área de seção transversal}}{\text{Perímetro molhado}} = \frac{D_{i,o}^2 - D_{o,i}^2 N_t}{D_{i,o} - D_{o,i} N_t} \quad (\text{B.8})$$

$$S_P = \frac{\pi}{4} (D_{i,o}^2 - D_{o,i}^2 N_t) \quad (\text{B.9})$$

B.4 Porosidade do leito catalítico

A porosidade (ou fração de vazios) do leito catalítico foi calculada através da correlação expressa por [PUSHNOV \(2006\)](#):

$$\varepsilon = \frac{\kappa_1}{(D_{i,i}/d_p)^{\kappa_3}} + \kappa_2 \quad (\text{B.10})$$

na qual as constantes κ_1 , κ_2 e κ_3 foram levantadas para grãos de geometria esférica, cilíndrica, agregados de formato irregular e anéis de Rashing. Foi adotado um diâmetro de partícula de 1 mm e, para esferas, as constantes são apresentadas na [Tabela B.3](#). Segundo o autor, a [Equação B.10](#) é válida para recipientes cilíndricos, em que $D_{i,i}/d_p \geq 2$ e $L \geq 20d_p$.

Tabela B.3: Constantes para cálculo da porosidade com partículas esféricas.

Espécie	Valor
κ_1	1,0
κ_2	0,375
κ_3	2

Fonte: [PUSHNOV \(2006\)](#).

B.5 Propriedades do catalisador

A partir do procedimento experimental descrito em [RUOCCO *et al.* \(2019\)](#), é possível inferir a composição mássica apresentada na [Tabela B.4](#) para as partículas do catalisador bimetalico de Ni-Co suportado em óxido misto de CeO₂-SiO₂. As propriedades de calor específico e massa específica foram obtidas de [GREEN e PERRY \(2007\)](#) para os sólidos na temperatura ambiente.

Tabela B.4: Composição e propriedades do catalisador.

Espécie	Composição, $w_{k,c}$ (% m/m)	Massa Específica, $\rho_{k,c}$ (kg/m ³)	Calor Específico, $c_{p,k,c}$ (J/kg/K)
SiO ₂	66,0	2648	730,00
CeO ₂	28,4	7215	768,67
Ni	2,8	8908	444,17
Co	2,8	8900	420,99

Fonte: [GREEN e PERRY \(2007\)](#); [RUOCCO *et al.* \(2019\)](#).

Em posse das propriedades individuais dos sólidos, as seguintes equações foram utilizadas para estimar as propriedades médias das partículas de catalisador:

$$\frac{1}{\rho_c} = \sum_k w_{k,c} \frac{1}{\rho_{k,c}} \quad (\text{B.11})$$

$$c_{p,c} = \sum_k w_{k,c} c_{p,k,c} \quad (\text{B.12})$$

B.6 Viscosidade das espécies e da mistura

A viscosidade dinâmica das espécies puras em fase gasosa como função da temperatura foi calculada através da correlação a seguir, disponível em [GREEN e PERRY](#)

(2007):

$$\mu_k(T) = \frac{\kappa_{1,k} T^{\kappa_{2,k}}}{1 + \kappa_{3,k}/T + \kappa_{4,k}/T^2} \quad (\text{B.13})$$

em que as constantes são apresentadas na [Tabela B.5](#) para as espécies químicas presentes no sistema.

Tabela B.5: Coeficientes de cálculo de μ_k em Pa s para temperatura em K.

Espécie	κ_1	κ_2	κ_3	κ_4
C ₂ H ₅ OH	$1,0613 \times 10^{-7}$	0,8066	52,7	0
O ₂	$1,101 \times 10^{-6}$	0,5634	96,3	0
H ₂ O	$1,7096 \times 10^{-8}$	1,1146	0	0
CH ₄	$5,2546 \times 10^{-7}$	0,59006	105,67	0
H ₂	$1,797 \times 10^{-7}$	0,685	-0,59	140
CO	$1,1127 \times 10^{-6}$	0,5338	94,7	0
CO ₂	$2,148 \times 10^{-6}$	0,46	290	0
N ₂	$6,5592 \times 10^{-7}$	0,6081	54,714	0

Fonte: [GREEN e PERRY \(2007\)](#).

Para o cálculo da viscosidade dinâmica da mistura gasosa, foi utilizada a [Equação B.14](#), validada por [CARR *et al.* \(1954\)](#) tanto para misturas binárias quanto para as mais complexas.

$$\mu = \frac{\sum_k \mu_k y_k \sqrt{M_k}}{y_k \sqrt{M_k}} \quad (\text{B.14})$$

Para o permeado, em que, segundo a hipótese [xi](#) haverá unicamente hidrogênio, naturalmente será utilizada a viscosidade do H₂ puro.

B.7 Condutividade térmica das espécies e da mistura

Assim como para a viscosidade, a condutividade térmica como função da temperatura foi calculada via correlação disponível em [GREEN e PERRY \(2007\)](#):

$$k_k(T) = \frac{\kappa_{1,k} T^{\kappa_{2,k}}}{1 + \kappa_{3,k}/T + \kappa_{4,k}/T^2} \quad (\text{B.15})$$

em que os coeficientes para as espécies presentes no sistema são apresentados na [Tabela B.6](#).

Tabela B.6: Coeficientes de cálculo de k_k em W/m/K para temperatura em K.

Espécie	κ_1	κ_2	κ_3	κ_4
C ₂ H ₅ OH	-0,010109	0,6475	-7332	-268,000
O ₂	0,00044994	0,7456	56,699	0
H ₂ O	$6,2041 \times 10^{-6}$	1,3973	0	0
CH ₄	$8,3983 \times 10^{-6}$	1,4268	-49,654	0
H ₂	0,002653	0,7452	12	0
CO	0,00059882	0,6863	57,13	501,92
CO ₂	3,69	0,3838	964	1860000
N ₂	0,00033143	0,7722	16,323	373,72

Fonte: [GREEN e PERRY \(2007\)](#).

Para a condutividade térmica da mistura, por sua vez, foi utilizada a regra de mistura apresentada em [ZHUKOV e PÄTZ \(2017\)](#).

$$k = \frac{1}{2} \left[\sum_k y_k k_k + \left(\sum_k \frac{y_k}{k_k} \right)^{-1} \right] \quad (\text{B.16})$$

Novamente, para a região do permeado, a condutividade térmica foi calculada via [Equação B.15](#) para hidrogênio puro.

B.8 Coeficientes de película e global para troca térmica

O coeficiente de transferência de calor na zona de reação, h_w , na qual o escoamento se dá através de um meio poroso, foi calculado através da correlação desenvolvida por [LI *et al.* \(1977\)](#):

$$\frac{h_w d_p}{k} = 0,17 \left(\frac{\rho_g u_z d_p}{\mu} \right)^{0,79} \left(\frac{1}{0,7} \frac{\mu C_p}{k} \right)^{1/3} \quad (\text{B.17})$$

Já para o permeado, região em que ocorre o fluxo externo em torno dos tubos internos do reformador, utilizou-se a correlação sugerida por [CARTAXO \(2015\)](#),

indicada para escoamento em regime turbulento em fase gasosa:

$$\frac{h_{w,P}D_{h,P}}{k_P} = 0,021 \left(\frac{\rho_{g,P}v_{z,P}D_{h,P}}{\mu_P} \right)^{0,8} \left(\frac{\mu_P C_{p,P}}{k_P} \right)^{1/3} \quad (\text{B.18})$$

Em posse dos coeficientes de película individuais e negligenciando possíveis resistências térmicas associadas a possíveis depósitos ou à membrana, é possível calcular o coeficiente de transferência de calor global baseado na área externa dos tubos internos (CARTAXO, 2015):

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_w} \left(\frac{D_{o,i}}{D_{i,i}} \right) + \frac{D_{o,i}}{2k_{SS}} \ln \left(\frac{D_{o,i}}{D_{i,i}} \right) + \frac{1}{h_w^P}} \quad (\text{B.19})$$

em que, para k_{SS} , a condutividade térmica da membrana, foi adotado o valor 15,65 W/m/K (GREEN e PERRY, 2007).

Com os coeficientes de troca térmica individuais conhecidos, também é possível calcular as temperaturas das superfícies interna e externa dos tubos internos. Uma vez que a membrana de Pd-Ag possui espessura muito pequena (20 μm , conforme discutido na Seção 2.4), por simplificação, adotou-se que a temperatura da membrana seria aproximada pela temperatura da superfície externa dos tubos:

$$T_m = \frac{D_{o,i}h_{w,P} \left[D_{i,i}h_w \ln \left(\frac{D_{o,i}}{D_{i,i}} \right) + 2k_{SS} \right] T_P + 2D_{i,i}h_w k_{SS} T}{D_{i,i}h_w \left[D_{o,i}h_{w,P} \ln \left(\frac{D_{o,i}}{D_{i,i}} \right) + 2k_{SS} \right] + 2D_{o,i}h_{w,P}k_{SS}} \quad (\text{B.20})$$

B.9 Trabalhos de compressão e bombeamento

As equações para cálculo dos trabalhos de compressão em fase líquida (MCCABE *et al.*, 1985) e gasosa (GREEN e PERRY, 2007) são apresentadas a seguir:

$$\dot{W}_{\text{Bomb.}} = \frac{\dot{m}_L}{\eta_{\text{Bomb.}}} \frac{(P'' - P')}{\rho_L} \quad (\text{B.21})$$

$$\dot{W}_{\text{Comp.}} = \frac{\lambda}{\lambda - 1} \frac{ZRT' \dot{F}_{\text{Comp.}}}{\eta_{\text{Comp.}}} \left[\left(\frac{P''}{P'} \right)^{\frac{\lambda-1}{\lambda}} - 1 \right] \quad (\text{B.22})$$

em que, para a compressão gasosa, vale que:

$$T'' = \frac{1}{\eta_{\text{Comp.}}} \left[T' \left(\frac{P''}{P'} \right)^{\frac{\lambda-1}{\lambda}} - T' \right] + T' \quad (\text{B.23})$$

Para o uso de tais equações no contexto do problema de otimização, a eficiência adiabática de compressão foi assumida igual a 70%, enquanto a de bombeamento foi estipulada em 85%. Além disso, os coeficientes λ , referentes à razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes, foram assumidos iguais a 1,407 e 1,403 para hidrogênio e ar, respectivamente ([GREEN e PERRY, 2007](#)).

Apêndice C

Discretização da Direção Axial

Conforme discutido na [Subseção 3.4.1](#), o método dos volumes finitos será utilizado para discretizar o modelo matemático apresentado na seção [Seção 3.1](#). A [Figura C.1](#) apresenta um esquema no qual a direção axial (tanto da zona de reação quanto do permeado) é discretizada em N_z elementos idênticos (trata-se de uma malha uniforme), destacando-se um volume m qualquer no interior da malha e suas respectivas faces (m e $m + 1$).

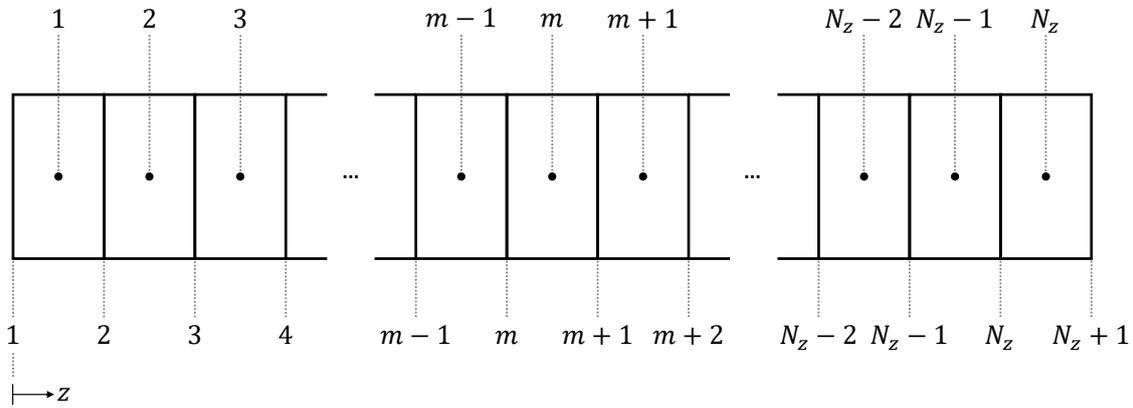


Figura C.1: Esquema de discretização da malha em volumes finitos com numeração dos centroides e faces.

Fonte: Autor.

De maneira genérica, pode-se definir o valor médio de uma variável χ em um volume m de geometria cilíndrica como:

$$\chi_m = \frac{\iiint \chi(r, \theta, z, t) r dr d\theta dz}{\iiint r dr d\theta dz} \quad (\text{C.1})$$

Contudo, em virtude da uniformidade assumida nas direções radial e angular (hipóteses [iii](#) e [ix](#), respectivamente), a [Equação C.1](#) pode ser simplificada para:

$$\chi_m = \frac{\int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} \chi(z, t) dz}{\int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} dz} = \frac{\int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} \chi(z, t) dz}{z_{m+1}^f - z_m^f} \quad (\text{C.2})$$

Tomando-se como exemplo o balanço molar para uma espécie k qualquer na zona de reação em sua forma conservativa ([Equação 3.1](#)), pode-se multiplicar ambos os lados pelo diferencial dz e integrar este balanço no volume m , dando origem a:

$$\int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} \frac{\partial C_k}{\partial t} dz + \int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} \partial (u_z C_k) = \int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_k dz + \int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} \rho_b r_k^m dz = \quad (\text{C.3})$$

Resolvendo a integral do termo referente ao transporte advectivo da [Equação C.3](#) e fazendo uso da comutatividade entre os operadores integral e diferencial no termo de acúmulo da mesma equação, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} C_k dz \right] + \left[(u_z C_k)_{z_{m+1}^f} - (u_z C_k)_{z_m^f} \right] = \\ \int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_k dz + \int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} \rho_b r_k^m dz \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Como é possível inferir, até a [Equação C.4](#), não foram efetuadas aproximações de natureza numérica para a solução do modelo. Foram realizadas apenas a aplicação do princípio de conservação da matéria deduzido à luz das hipóteses simplificadoras descritas na [Seção 3.1](#) e sua integração em uma região do domínio em que o balanço é válido.

Para prosseguir, contudo, as aproximações se fazem necessárias. Primeiramente, para o fluxo molar da espécie k em uma face qualquer, será utilizado o esquema *upwind*, o mais simples entre os disponíveis, no qual o valor da variável em uma face de saída de um elemento é aproximado para o valor médio da variável no mesmo elemento.

$$\chi_{z_{m+1}^f} \approx \chi_m \quad (\text{C.5})$$

Esta aproximação possui acurácia de 1^a ordem e será utilizada para aproximar o termo advectivo de todos os balanços do modelo matemático. A única equação que terá um tratamento ligeiramente distinto será a de conservação da quantidade de movimento na região do permeado, em que é conhecida a pressão na saída (trata-se de um parâmetro otimizável, $P_P(z = L, t)$). Especificamente para este balanço, o valor da variável em uma face de saída do volume será aproximado para o valor médio da mesma da variável do volume seguinte ($\chi_{z_{m+1}^f} \approx \chi_{m+1}$).

Os termos segundo e terceiro da [Equação C.4](#), por outro lado, carecem de um tratamento diferente por tratarem-se de termos fonte. Para eles, também será utilizada uma aproximação com acurácia de 1^a ordem, na qual as integrais dos termos fonte, J_k e r_k^m , serão aproximadas pelo cálculo dos próprios termos utilizando-se os valores médios das variáveis dependentes do modelo no volume em questão (temperaturas, pressões, concentrações molares etc.).

A aplicação das aproximações descritas para os termos advectivo e fonte leva a [Equação C.4](#) a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} C_k dz \right] + [(u_z C_k)_m - (u_z C_k)_{m-1}] = \\ \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_{k,m} \int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} dz + \rho_b r_{k,m}^m \int_{z_m^f}^{z_{m+1}^f} dz \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Fazendo uso da definição de propriedade média ([Equação C.2](#)) e resolvendo as integrais restantes, obtém-se:

$$\frac{\partial (C_{k,m} \Delta z)}{\partial t} + [(u_z C_k)_m - (u_z C_k)_{m-1}] = \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_{k,m} \Delta z + \rho_b r_{k,m}^m \Delta z \quad (\text{C.7})$$

em que $\Delta z = z_{m+1}^f - z_m^f$.

Finalmente, dividindo-se a equação [Equação C.7](#) por Δz , obtém-se a [Equação 3.31](#):

$$\frac{\partial C_{k,m}}{\partial t} + \frac{[(u_z C_k)_m - (u_z C_k)_{m-1}]}{\Delta z} = \left(\frac{\pi D_{o,i}}{S} \right) J_{k,m} + \rho_b r_{k,m}^m \quad (\text{C.8})$$

Aplicando-se o mesmo procedimento aos outros balanços que compõem o modelo matemático da zona de reação e do permeado, é possível obter as demais equações do sistema algébrico-diferencial apresentado na [Subseção 3.4.1](#). Especificamente para os balanços de energia nas duas regiões, por conveniência, foi utilizada uma aproximação na qual os termos de transporte advectivo foram reescritos na forma conservativa para aplicação do MVF, mantendo-se os termos de acúmulo na forma não conservativa, como se pode observar nas Equações [3.33](#), [3.34](#), [3.41](#) e [3.42](#).