

OMAR ROSENDO LLERENA PIZARRO

**Modelagem e Análise Dinâmica da Incorporação do Processo de Produção de
Hidrogênio no Setor Sucroalcooleiro**

OMAR ROSENDO LLERENA PIZARRO

**Modelagem e Análise Dinâmica da Incorporação do Processo de Produção de
Hidrogênio no Setor Sucroalcooleiro**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

P695m	Pizarro, Omar Rosendo Llerena Modelagem e análise dinâmica da incorporação do processo de produção de hidrogênio no setor sucroalcooleiro / Omar Rosendo Llerena Pizarro – Guaratinguetá, 2017. 84 f : il. Bibliografia: f. 68-71 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017. Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira 1. Modelos matemáticos. 2. Hidrogênio. 3. Etanol. I. Título CDU 510.67(043)
-------	--

OMAR ROSENDO LLERENA PIZARRO

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA**

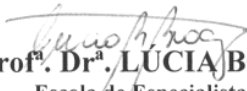
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA
Orientador / UNESP-FEG


Prof. Dr. JOSÉ FELICIANO ADAMI
UNESP-FEG


Prof.ª Dr.ª LÚCIA BOLLINI BRAGA
Escola de Especialistas da Aeronáutica

DADOS CURRICULARES

OMAR ROSENDO LLERENA PIZARRO

NASCIMENTO	12.09.1987 – Pelileo/Equador
FILIAÇÃO	Narlon Geofre Llerena Ramos Lourdes Dolores Pizarro Ramón
2005/2009	Curso Técnico Tecnólogo em Eletrônica, <i>Universidad Politécnica Salesiana</i> , Equador.
2005/2012	Curso de Graduação Engenharia Eletrônica, <i>Universidad Politécnica Salesiana</i> , Equador.
2016/2016	Estágio no Exterior (parte do mestrado) Estágio no <i>Institut de Robòtica i Informàtica Industrial</i> da <i>Universitat Politècnica de Catalunya</i> , Espanha.
2015/2017	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista, Brasil.

de modo especial, aos meus pais Naron e Lourdes, e meus irmãos Karina e Joffre pelo apoio dado ao longo dos meus estudos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela sabedoria em cada uma das minhas decisões; aos meus pais Narlon Geofre Llerena Ramos e Lourdes Dolores Pizarro Ramón, por sempre me apoiarem e pelas suas orações,

ao meu orientador, Prof. Dr. José Luz Silveira, pela confiança, amizade e orientação para que este trabalho fosse concluído,

aos Prof. Dr. Carlos Ocampo Martínez e Prof. Dra. Maria Serra Prat do *Institute Institut de Robòtica i Informàtica Industrial* da *Universitat Politècnica de Catalunya*, pela orientação no desenvolvimento da modelagem e a análise dinâmica realizada nesta dissertação. Também pela oportunidade de trabalhar em conjunto no seu laboratório em Barcelona-Espanha,

aos meus amigos integrantes do Laboratório de Otimização de Sistemas Energéticos (LOSE) e do Instituto de Pesquisa em Bioenergia (IPBEN), especialmente a Regina Francielle Silva Paulino, pela ajuda, colaboração e amizade,

à *Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación* (SENESCYT) do Equador, pela bolsa de estudo,

à *Universidad Politécnica Salesiana*, pelo apoio,

aos meus amigos Adrián Arpi e Juan Galarza pela predisposição e ajuda durante os meus estudos,

à Elizabeth Calle pela ajuda e companhia.

"Quem nunca errou nunca experimentou nada novo."

Albert Einstein

LLERENA, P. O. **Modelagem e Análise Dinâmica da Incorporação do Processo de Produção de Hidrogênio no Setor Sucroalcooleiro**. 2016. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

RESUMO

O processo de reforma a vapor de etanol produz normalmente um gás composto principalmente por hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2), fato que faz necessário inserir uma etapa de purificação para produção de hidrogênio puro. A tentativa de melhoria dessas tecnologias (reforma a vapor de etanol e purificação) tem motivado pesquisas centradas unicamente na concepção dos reatores, dando pouca atenção a sua modelagem matemática e a análise dinâmica aplicada ao controle. O controle do processo deve lidar com as não linearidades presentes na dinâmica do reformador e ser capaz de satisfazer a demanda de hidrogênio necessária em uma célula a combustível (CC), mantendo baixo ou eliminando o monóxido de carbono em vista da possibilidade de contaminação do eletrólito, que depende do tipo de tecnologia empregada.

Neste trabalho estuda-se a modelagem matemática e análise dinâmica visando o controle do processo de reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio puro, considerando também a etapa de purificação (reator catalítico + membrana de separação). Para a modelagem considera-se a aplicação das equações do balanço de massa e do balanço de energia (modelos). O modelo do processo é não linear e é representado por equações diferenciais parciais (PDE), as quais são convertidas em equações diferenciais ordinárias (ODE) pelo método de diferenças finitas antes de serem resolvidas. Para a análise dinâmica é realizado o cálculo dos pontos de equilíbrios e dos fatores de estabilidade, características essenciais que revelam se o sistema é estável ou não.

Conclui-se das simulações que os modelos utilizados (EDO) tornaram possível observar o comportamento dinâmico do processo como um todo. No caso do reator catalítico observou-se como as concentrações de hidrogênio vão aumentando e as de água e etanol vão diminuindo, conforme os gases de síntese vão passando pelo reformador. Pode-se observar ainda da análise dinâmica, que o processo estudado tem um ponto de equilíbrio estável para um intervalo lógico de entradas de etanol e água, o que faz deste um sistema controlável.

PALAVRAS-CHAVE: Modelagem matemática. Análise dinâmica. Produção de hidrogênio. Reforma de etanol. Setor sucroalcooleiro.

LLERENA, P. O. **Modeling and Dynamic Analysis of the Incorporation of the Hydrogen Production Process in sugar-alcohol sector.** 2016. 84 p. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculty of Engineering at Guaratinguetá, São Paulo State University, Guaratinguetá, 2017

ABSTRACT

The process of steam reforming of ethanol usually produces a gas composed mainly of hydrogen (H_2), carbon monoxide (CO), and carbon dioxide (CO_2), which makes it necessary to insert a purification step for the production of pure hydrogen. The attempt to improve these technologies (steam reforming of ethanol and purification) has motivated research focused solely on the design of reactors, paying little attention to their mathematical modeling and dynamic analysis applied to control. Process control must deal with the nonlinearities present in the reformer's dynamics and be able to satisfy the required hydrogen demand in a fuel cell (FC), keeping carbon monoxide low or eliminating in view of the possibility of contamination of the electrolyte, which depends on the type of technology employed.

In this work, it is studied the mathematical modeling and dynamic analysis aiming at the control of the process of steam reforming of ethanol for the production of pure hydrogen, also considering the purification stage (catalytic reactor + separation membrane). For the modeling it is considered the application of a mass balance and energy balance equations (models). The model of the process is nonlinear and it is represented by partial differential equations (PDEs), which are converted into ordinary differential equations (ODE) by the finite difference method before being solved. For the dynamic analysis, the equilibrium points and the stabilization factors are calculated, essential characteristics that reveal whether the system is stable or not.

It is concluded from the simulations that the models used (EDO) made it possible to observe the dynamic behavior of the process as a whole. In the case of the catalytic reactor, it was observed that hydrogen concentrations are increasing and that of water and ethanol are decreasing, as the synthesis gases are passing through the reformer. It can also be observed from the dynamic analysis that the studied process has a stable equilibrium point for a logical range of ethanol and water inputs, which makes it a controllable system.

Keywords: Mathematical modeling. Dynamic analysis. Hydrogen production. Ethanol reforming. Sugar and alcohol industry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da produção de etanol, açúcar e a etapa da produção de hidrogênio.....	25
Figura 2 – Protótipo de um Reformador de Etanol	28
Figura 3 – Metodologia utilizada para a modelagem	32
Figura 4 – Processo de produção de hidrogênio.....	33
Figura 5 – Reator catalítico com membrana de separação	34
Figura 6 – Esquema da produção de hidrogênio em duas etapas	36
Figura 7 – Unidade de volume do reator catalítico	48
Figura 8 – Fluxos molares na saída do reator considerando na entrada: etanol = $2,4 \cdot 10^{-3}$ [mol/min] e água = $14,4 \cdot 10^{-3}$ [mol/min] para o modelo (1)	54
Figura 9 – Concentrações de cada elemento ao longo de todo o comprimento do reator	55
Figura 10 – Fluxos molares na saída do reator considerando na entrada: etanol = $2,4 \cdot 10^{-3}$ [mol/min] e água = $14,4 \cdot 10^{-3}$ [mol/min] para o modelo (2)	56
Figura 11 – Variação da temperatura ao longo do comprimento do reator	56
Figura 12 – Divergência dos fluxos molares entre o balanço de massa e o balanço de massa e energia	57
Figura 13 – Simulação do reator catalítico com 50% do seu comprimento total (77 mm).....	58
Figura 14 – Concentrações de hidrogênio na saída e no lado retido	59
Figura 15 – Comportamento das concentrações ao longo do reator catalítico e membrana de separação	59
Figura 16 – Representação dos valores de equilíbrio	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais vantagens e desvantagens do hidrogênio como combustível	26
Tabela 2 – Valores da energia de ativação e fator pré-exponencial	38
Tabela 3 – Resultados da simulação do reator catalítico	53
Tabela 4 – Divergência entre o balanço de massa e o balanço de massa e energia	57
Tabela 5 – Pontos de equilíbrios e fatores de estabilidade nas condições de entrada 1	61
Tabela 6 – Pontos de equilíbrios e fatores de estabilidade nas condições de entrada 2	61
Tabela 7 – Pontos de equilíbrios e fatores de estabilidade nas condições de entrada 3	61
Tabela 8 – Pontos de equilíbrios e fatores de estabilidade nas condições de entrada 4	61
Tabela 9 – Pontos de equilíbrios negativos	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Auto-thermal Reforming
ESR	Ethanol Steam Reformer
CC	Célula a Combustível
EDO	Equações Diferencias Ordinárias
EDP	Equações Diferencias Parciais
Pd	Paládio
Pd–Ag	Paládio e prata
PFR	Plug Flow Reactor
POX	Partial Oxidation
ppm	Partes por Milhão
PSA	Pressure-swing Adsorption
WGS	Water Gas Shift

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da seção transversal interna do reator tubular	$[m^2]$
a_i	Número inteiro	$[-]$
B	Matriz Jacobiana	$[-]$
C	Concentração	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
CH_4	Metano	$[-]$
C_{CH_4}	Concentração de metano	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
C_{CH_3COH}	Concentração de acetaldeído	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
$C_{C_2H_5OH}$	Concentração de etanol	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
C_{CO}	Concentração de monóxido de carbono	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
C_{CO_2}	Concentração de dióxido de carbono	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
C_2H_4O	Acetaldeído	$[-]$
C_2H_5OH	Etanol	$[-]$
C_j	Concentração do componente j	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
$C_{i\max}$	Máxima concentração do componente i	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
CO	Monóxido de carbono	$[-]$
CO_2	Dióxido de carbono	$[-]$
c_{p_g}	Calor específico dos gases	$\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$

D	Diâmetro de membrana	[m]
E_a	Energia de ativação	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
F	Fluxo molar	$\left[\frac{mol}{min}\right]$
$F_{C_2H_5OH, in}$	Fluxo de etanol na entrada do reator	$\left[\frac{mol}{min}\right]$
F_{H_2}	Fluxo de hidrogênio puro através da membrana	$\left[\frac{mol}{min}\right]$
H ₂	Hidrogênio	[-]
H ₂ O	Água	[-]
I	Matriz de identidade	[-]
Im	Parte imaginária da solução	[-]
i	Reação	[-]
j	Componente	[-]
$k_{\infty i}$	Fator pré-exponencial	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot min \cdot bar}\right]$
k_i	Constantes cinéticas de cada reação	[-]
L	Comprimento do reator catalítico	[m]
N_A	Quantidade do componente de referência A na entrada	$\left[\frac{mol}{s}\right]$
N_i	Representa o número de moles dos componentes	[-]
N_{total}	Quantidade total dos componentes na entrada	$\left[\frac{mol}{s}\right]$
O ₂	Oxigênio	[-]
P	Pressão	[Pa]
P_{CO}	Pressão parcial do CO	[Pa]

P_{CO_2}	Pressão parcial do CO_2	[Pa]
P_{CH_3CHO}	Pressão parcial do CH_3CHO	[Pa]
$P_{C_2H_5OH}$	Pressão parcial do C_2H_5OH	[Pa]
P_{H_2}	Pressão parcial do H_2	[Pa]
P_{H_2O}	Pressão parcial do H_2O	[Pa]
Pe	Permeabilidade do gás	$\left[\frac{mol}{m \cdot min \cdot Pa^{0,5}} \right]$
$P_{e,0}$	Fator pré-exponencial	$\left[\frac{mol}{m \cdot min \cdot Pa^{0,5}} \right]$
$P_{H_2,r}$	Pressão do hidrogênio no interior da membrana	[Pa]
$P_{H_2,s}$	pressão do hidrogênio na saída da	[Pa]
PM_{Total}	Peso molecular total	[-]
Q	Vazão volumétrica	$\left[\frac{m^3}{min} \right]$
Q_s	Vazão volumétrica na saída do reator	$\left[\frac{m^3}{min} \right]$
R	Constante dos gases	$\left[\frac{J}{K \cdot mol} \right]$
R^+	Conjunto números reais positivos	[-]
Re	Parte real	[-]
r_i	Taxa de reação	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot min} \right]$
S	Área transversal da membrana	[m ²]
T	Temperatura de operação	[K]
T_0	Temperatura na entrada do reato	[K]
T_f	Temperatura da resistência elétrica	[K]

T_{ref}	Temperatura de referência para a reforma	[K]
t	Tempo	[min]
U	Coeficiente global de transferência de calor	$\left[\frac{J}{m^2 \cdot min \cdot K}\right]$
u_j	Fluxos na entrada	$\left[\frac{mol}{min}\right]$
u_1	Fluxo molar de etanol	$\left[\frac{mol}{min}\right]$
u_2	Fluxo molar de água	$\left[\frac{mol}{min}\right]$
$\nu_{j,i}$	Coeficiente estequiométrico do competente j na reação i	[-]
v	Velocidade linear dos gases	$\left[\frac{m}{s}\right]$
v_0	Velocidade do fluxo na entrada do reator	$\left[\frac{m}{s}\right]$
x	Taxa de conversão do etanol	[%]
x_i	Estado da concentração de cada componente	[-]
x_i^{eq}	Ponto de equilíbrio da concentração i	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
$x_{i\max}$	Valor máximo da concentração i	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
$x_{i\min}$	Valor mínimo da concentração i	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
z	Coordenada axial z	[-]

Letras gregas

δ	Espessura da membrana de Pd–Ag
ΔH	Calor da reação
ϵ	Relação incremento do número de moles e número de moles fornecidos
λ	Representa a estabilidade do ponto de equilíbrio
$\lambda_i(J(x_i^{eq}))$	Valor próprio do ponto de equilíbrio x_i^{eq}
ρ	Massa específica dos gases

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	12
Letras gregas	16
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	20
1.1 INFORMAÇÃO GERAL	20
1.2 OBJETIVOS	21
1.2.1 Objetivo geral	21
1.2.2 Objetivos específicos	22
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	22
CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE (REVISÃO DA LITERATURA)	24
2.1 INCORPORAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO NO SETOR SUCROALCOOLEIRO	24
2.2 HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL.....	25
2.2.1 Vantagens e desvantagens de hidrogênio como combustível.....	26
2.3 TÉCNICAS DE REFORMA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	26
2.3.1 Reforma a vapor	27
2.3.2 Oxidação parcial	28
2.3.3 Reforma autotérmica	28
2.4 TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO	28
2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA	29
2.6 MÉTODOS PARA ANÁLISE DE SISTEMAS NÃO LINEARES	30
2.6.1 Análise do plano de fase	30
2.6.2 Teoria de Lyapunov.....	31

2.6.3 Pontos de equilíbrios e estabilidade	31
2.7 METODOLOGIA UTILIZADA PARA A MODELAGEM E ANÁLISE DINÂMICA...	32
2.8 COMENTÁRIOS	32
CAPÍTULO 3 – DESCRIÇÃO DO SISTEMA	34
3.1 REATOR CATALÍTICO E MEMBRANA DE SEPARAÇÃO	34
3.1.1 Características físicas do sistema	35
3.2 REAÇÕES QUÍMICAS DO REATOR CATALÍTICO	35
3.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES	37
CAPÍTULO 4 - MODELAGEM MATEMÁTICA	39
4.1 BALANÇO DE MASSA NO REATOR CATALÍTICO	39
4.2 BALANÇOS DE ENERGIA DO REATOR CATALÍTICO	42
4.3 BALANÇO DE MASSA NA MEMBRANA DE SEPARAÇÃO	44
4.4 BALANÇO DE ENERGIA NA MEMBRANA DE SEPARAÇÃO	45
4.5 DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL DAS EQUAÇÕES	46
CAPÍTULO 5 - ANÁLISE DINÂMICA DAS EDO	47
5.1 DESCRIÇÃO DO MODELO A SER ANALISADO	47
5.1.1 Considerações sobre o número de unidades de volumes do reator catalítico.....	47
5.2 ANÁLISE DINÂMICA.....	49
5.2.1 Pontos de equilíbrios	49
5.2.2 Estabilidade dos pontos de equilíbrios	50
5.2.3 Existência dos pontos de equilíbrios e estabilidade	51
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES E DA ANÁLISE DINÂMICA ...	53
6.1 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO REATOR CATALÍTICO.....	53
6.1.1 Simulação do balanço de massa (modelo 1).....	53
6.1.2 Variação dos fluxos molares no reator catalítico.....	54
6.1.3 Variação das concentrações no reator catalítico.....	55
6.1.4 Simulação do balanço de massa e energia (modelo 2)	55

6.1.5 Divergência entre o modelos 1 e 2 do reator catalítico	57
6.1.6 Simulação do reator catalítico considerando metade do comprimento real	58
6.2 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA MEMBRANA DE SEPARAÇÃO	58
6.3 SIMULAÇÃO DO CONJUNTO: REATOR CATALÍTICO E A MEMBRANA DE SEPARAÇÃO	59
6.4 RESULTADOS DA ANÁLISE DINÂMICA DAS EDO.....	60
6.4.1 Resultados dos pontos de equilíbrio e estabilidade	60
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
7.1 CONCLUSÕES.....	65
7.2 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	67
REFERÊNCIAS	68
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	71
Apêndice A	72
Apêndice B	78

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 INFORMAÇÃO GERAL

Em busca de formas alternativas para a geração de energia elétrica, o setor sucroalcooleiro tem um futuro promissor, pois além de utilizar o bagaço da cana-de-açúcar para cogeração, também é possível utilizá-lo para a produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol, que por sua vez pode ser comercializado ou utilizado em células a combustíveis (CC) para a geração de eletricidade. O hidrogênio associado a uma CC produz eletricidade e calor, tendo como resíduo ou subproduto de processo a água (SILVA, 2005; SILVEIRA et al., 2009; BRAGA, 2010).

O etanol é considerado uma fonte neutra de hidrogênio em relação às emissões de dióxido de carbono (CO_2) e pode ser produzido diretamente via fermentação de biomassa. Para o Brasil, a produção de hidrogênio a partir do etanol é de grande interesse, pois é um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar, e consequentemente deste álcool (MARIÑO et al., 2001, p. 665-668; LOPEZ, 2004; SILVEIRA; SOUZA; SILVA, 2008).

Segundo Silveira (2017) o hidrogênio puro é obtido a partir de duas etapas: o processo de reforma de etanol utilizando catalisadores e a etapa de purificação. O alto custo na distribuição e o armazenamento do hidrogênio torna esta técnica de produção *in-situ*¹ mais interessante (MAYWORM DE ARAÚJO, 2016). Este processo de reforma produz um fluxo de gases composto principalmente por hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). No caso do CO, este gás pode envenenar a célula de combustível se este tiver mais que 100 partes por milhão (ppm) (RECIO, 2011). Portanto, uma etapa adicional de purificação é necessária após a etapa de reforma para possibilitar a separação do hidrogênio dos outros elementos.

Entre os processos para gerar hidrogênio puro têm-se o processo de separação por membrana. Esta técnica tem despertado muito interesse e já tem sido aplicada para obter hidrogênio puro a partir de uma mistura de gases; especialmente, a membrana de separação à base de paládio (Pd). O progresso notável alcançado pela membrana à base de paládio é, devido principalmente a elevada permeabilidade seletiva de hidrogênio em relação aos demais gases da mistura (BASILE et al., 2011, p. 21-55; TOSTI et al., 2011, p. 65-74; LI; LIM; GRACE, 2008)

¹ Que está em seu lugar natural ou normal

Por outro lado, na atualidade, as tentativas para melhorar o processo de reforma a vapor de etanol e os processos de geração de hidrogênio puro tem motivado muitas pesquisas centradas principalmente na concepção de reatores para a produção de H_2 puro, dando pouca atenção à modelagem e análise orientada ao controle dos sistemas desenvolvidos. O controle deve lidar com as altas não linearidades presentes na dinâmica do reformador e ser capaz de satisfazer a demanda de hidrogênio da célula a combustível mantendo o monóxido de carbono tão baixo quanto possível (RECIO, 2011; RECIO; OCAMPO; SERRA, 2012). No entanto, para aplicar técnicas de controle, é necessário fazer uso de um modelo matemático e sua respectiva análise dinâmica.

Basicamente um modelo é uma representação matemática de um processo e ajuda na compreensão de como o sistema iria se comportar em várias condições operacionais. Além disso, a modelagem é considerada como uma ferramenta importante, pelo fato de ajudar na criação de sistemas de controle e na simulação de processos, onde a realização experimental poderia ser perigosa e dispendiosa. Para modelar um processo, tem-se que escolher o modelo menos complexo, mas que tenha a capacidade de representar os fenômenos observados experimentalmente (GARCÍA, 2011).

A análise dinâmica é um processo ligado à modelagem matemática, nesta parte o objetivo principal é conhecer se o sistema modelado é estável ou não. O fato de ter um sistema instável faz dele inútil e potencialmente perigoso. Segundo Jean-Jacques e Weiping (1991) qualitativamente um processo é descrito como estável, se o mesmo inicia o seu funcionamento em um ponto próximo ao ponto de operação desejado e este se mantém nesta posição eternamente. Geralmente a análise dinâmica baseia-se na procura dos pontos de equilíbrio e sua estabilidade.

1.2 OBJETIVOS

Nesta seção o objetivo geral e os específicos do trabalho são apresentados.

1.2.1 Objetivo geral

Realizar a modelagem matemática e a análise dinâmica do processo de reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio puro.

1.2.2 Objetivos específicos

Revisar o estado da arte das principais técnicas para a reforma a vapor do etanol e os métodos de purificação de hidrogênio.

Implementar e simular o modelo matemático do processo de reforma do etanol (reator catalítico) considerando balanços de massa e energia.

Implementar e simular o modelo matemático do processo de purificação de hidrogênio (membrana de separação) considerando balanços de massa e energia.

Realizar a análise dinâmica (pontos de equilíbrios e sua estabilidade) dos modelos obtidos.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em sete capítulos e está organizada da seguinte forma:

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma introdução sobre o assunto estudado, os objetivos do trabalho e a sua estrutura.

CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE

Este capítulo apresenta uma descrição geral do estado da arte relacionada com esta dissertação. Mostra a proposta da incorporação do processo de reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio no setor sucroalcooleiro. Além disso são apresentadas: as técnicas para a produção de hidrogênio a partir do etanol; as técnicas de separação do hidrogênio; alguns protótipos (reatores catalíticos) desenvolvidos no Laboratório de Optimização de Sistemas Energéticos; e, o estado da arte da modelagem matemática deste tipo de processos químicos.

CAPÍTULO 3 – DESCRIÇÃO DO SISTEMA

Este capítulo apresenta uma descrição do processo estudado (reator catalítico e membrana de separação), as suas características físicas, as principais reações químicas realizadas e as suas taxas de reação.

CAPÍTULO 4 – MODELAGEM MATEMÁTICA DO ESR

Este capítulo propõe a abordagem de um modelo matemático não linear do processo de reforma a vapor do etanol e do processo de purificação do hidrogênio (membrana de separação) com base em balanços de massa e energia. E também, apresenta o método de discretização dos modelos obtidos para a simulação.

CAPÍTULO 5 – ANÁLISE DINÂMICA DOS MODELOS OBTIDOS

Este capítulo descreve o processo para a análise dinâmica do modelo que foi apresentado no Capítulo 4 (balanços de massa e energia). Esta análise é um complemento da modelagem e baseia-se na obtenção dos pontos de equilíbrios e sua estabilidade.

CAPÍTULO 6 – SIMULAÇÕES E RESULTADOS

Este capítulo mostra os resultados recolhidos da simulação dos modelos e da análise dinâmica.

Apresenta-se simulações separadamente: na primeira parte é exposto os resultados do modelo do reator catalítico (balanço de massa e energia), e depois os resultados da parte da membrana de separação. Os modelos foram implementados em Matlab®.

Em relação à análise dinâmica, apresenta-se os pontos de equilíbrios do sistema e a sua estabilidade; os cálculos foram realizados com ajuda do programa computacional MAPLE.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este capítulo apresenta as contribuições mais relevantes do trabalho e as suas conclusões. São também discutidas sugestões para estudos futuros.

CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE (REVISÃO DA LITERATURA)

Este capítulo apresenta uma descrição geral do estado da arte dos assuntos relacionados na dissertação.

2.1 INCORPORAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO NO SETOR SUCROALCOOLEIRO

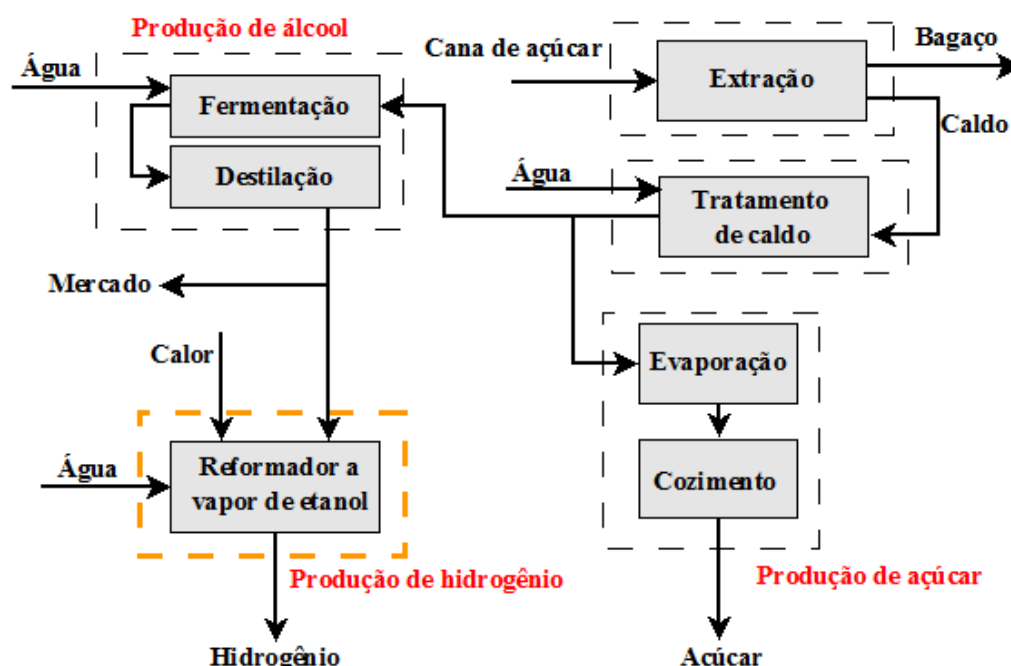
O setor industrial da cana-de-açúcar é uma das principais atividades econômicas do Brasil devido à sua alta eficiência e competitividade (SILVEIRA et al., 2014, p. 94-103). Os principais produtos gerados neste processo são o açúcar e o etanol. Para a geração destes produtos, a cana-de-açúcar é colhida por um processo manual ou mecânico. Após sua colheita é enviada às usinas sucroalcooleiras para que seja processada e ao final se obtenha os produtos (açúcar e etanol) e subprodutos (bagaço e vinhaça). Também se utiliza a técnica de cogeração de energia com combustão do bagaço, possibilitando a produção de calor útil de processo e de eletricidade, para consumo próprio e venda de excedentes quando for o caso.

O processo de uma usina é apresentado na Figura 1, onde a cana-de-açúcar primeiramente passa pela etapa de preparação e extração, nesta fase o caldo é extraído. Em seguida, este caldo é encaminhado ao setor de filtragem para eliminar partículas grosseiras como bagacilhos e terra, evitando a contaminação do caldo destinado para produção de etanol e de açúcar (COPA et al., 2014).

Para a produção de açúcar o caldo é encaminhado ao setor de evaporação e cozimento. Por outro lado, para a produção de etanol o caldo passa pelo processo de fermentação e destilação. Todo o processo representado na Figura 1 é a cadeia tradicional de uma usina sucroalcooleira (CASTRO, 2001).

Silveira et al. (2014) indicam que em um futuro próximo as usinas de açúcar e etanol podem ser modificadas para produzir hidrogênio além dos produtos e subprodutos da cadeia tradicional.

Figura 1 – Esquema da produção de etanol, açúcar e a etapa da produção de hidrogênio



Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se na Figura 1 que basicamente a modificação da cadeia tradicional é a incorporação de uma nova etapa (reformador a vapor de etanol). Esta etapa é para a produção de hidrogênio puro a partir do etanol. O objetivo é utilizar este H_2 produzido para a comercialização (pelo setor industrial) ou como combustível em caso de célula a combustível.

2.2 HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL

Segundo Silveira (2017), uma alta percentagem da demanda atual de energia no mundo é atendida pelo uso de combustíveis fósseis. Isso leva ao esgotamento previsível destes recursos energéticos, que são limitados. Atualmente, o uso de combustíveis fósseis é a principal causa da mudança climática devido à emissão de poluentes, como resultado da combustão, causando o denominado efeito estufa. Por outro lado, o processo de oxidação do hidrogênio utilizando ar (caso de CC) não produz emissões de poluentes, pois libera apenas energia elétrica, energia térmica e água. A equação (1) representa o processo de combustão do hidrogênio.



Onde:

H_2 – hidrogênio

H_2O – água

O_2 – oxigênio

Além disso, o hidrogênio é o elemento de maior abundância no universo. Este elemento tem uma densidade de energia por unidade de massa de 111.950kJ/Kg, maior do que qualquer outro combustível (SILVA, 2010). Estas características tornam o H_2 um excelente vetor energético com futuro papel importante para a redução das emissões prejudiciais para o meio ambiente.

2.2.1 Vantagens e desvantagens de hidrogênio como combustível

As principais vantagens e desvantagens oferecidas pelo hidrogênio como combustível são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais vantagens e desvantagens do hidrogênio como combustível

Vantagens	Desvantagens
- Reserva ilimitada; - Alta densidade energética por unidade de massa; - Facilidade de combustão completa.	- Baixa densidade energética em termos de volume ($10,7 \text{ J/m}^3$); - Alto custo.

Fonte: Adaptado de García (2011).

2.3 TÉCNICAS DE REFORMA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Há três técnicas convencionais para a produção de hidrogênio a partir de combustíveis primários para acionar as CC: reformador a vapor (SR - Steam Reforming), oxidação parcial (POX - Partial Oxidation) e reforma autotérmica (ATR - Auto thermal Reforming) (SILVA, 2010).

Cada técnica tem suas próprias características:

2.3.1 Reforma a vapor

A técnica de SR é a mais empregada para a produção de hidrogênio devido à sua elevada eficiência e menor temperatura de funcionamento comparado com a POX e ATR. Além disso, é responsável pelo 50% da sua produção mundial (BRAGA, 2014).

Neste processo é fornecido uma mistura de combustível (etanol) e vapor ao reformador. O processo é endotérmico, portanto, exige uma fonte de calor externa. A conversão da mistura ocorre na presença de um catalisador. O produto da reforma é um fluxo de gases, contendo principalmente hidrogênio H_2 , monóxido de carbono CO, dióxido de carbono CO_2 e metano CH_4 . Em comparação com as outras técnicas, o SR tem uma temperatura de funcionamento mais baixa com catalisadores especiais e não precisa de oxigênio. Nesta técnica, pelo alto teor de CO é essencial uma etapa para purificar o hidrogênio antes da alimentação para as CC (BRAGA, 2014).

Como mencionado acima, a conversão ocorre pela presença de um catalisador, o qual desempenha um papel importante na produção de hidrogênio. Este pode acelerar a taxa de reação e melhorar o desempenho do reformador. O catalisador a base de cobalto tem sido considerado uma escolha apropriada pelo seu baixo custo e elevada atividade, especialmente para produzir hidrogênio a uma temperatura moderada (DOMÍNGUEZ et al., 2011, p. 280-285; DOMÍNGUEZ et al., 2012, p. 101-106).

Entre as principais vantagens da SR usando etanol são: a sua alta eficiência e seu baixo custo, porque o seu combustível, o etanol, é fácil de usar e transportar devido à sua baixa toxicidade. Além disso, pode ser considerado um recurso renovável que gera uma mistura rica em hidrogênio.

Para ilustrar o processo de reforma a vapor, a Figura 2 apresenta a foto de uns protótipos desenvolvidos pelo Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos da UNESP - Guaratinguetá. Esse equipamento é composto por um gerador de vapor, um reator de reforma a vapor e o reator *shift*.

Figura 2 – Protótipo de um Reformador de Etanol



Fonte: (BRAGA, 2014).

2.3.2 Oxidação parcial

A técnica POX é um processo onde o combustível é transformado em hidrogênio mediante a oxidação parcial com o oxigênio. É um processo altamente exotérmico e leva os reagentes a uma temperatura elevada. Por exemplo, segundo Silva (2010) a oxidação do gás natural e metano é conduzida próxima à faixa de 1.500 - 1.600K sem a participação de catalisadores. Entre as vantagens deste processo está a sua rápida inicialização. No entanto, a POX tem eficiência mais baixa do que o SR em conta o processo de reação ser exotérmica.

2.3.3 Reforma autotérmica

A combinação dos dois processos (SR e POX) acima mencionados é conhecida como reforma autotérmica. Na ATR a oxidação exotérmica supre a energia requerida pela reforma endotérmica. Os principais produtos deste processo são: monóxido de carbono CO, dióxido de carbono CO₂ e hidrogênio H₂. Segundo Recio (2011) a reforma autotérmica ainda está sob pesquisas e não é utilizada na prática.

2.4 TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A principal desvantagem dos reatores convencionais é que os produtos das reações são uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e os

combustíveis que não reagiram, os quais não são benéficos para as CC. O monóxido de carbono pode contaminar o ânodo da célula de combustível, se a quantidade for superior a 100 ppm. Por isso, é necessário que o hidrogênio seja purificado antes de alimentar a célula a combustível.

Segundo Li (2014) vários métodos para a purificação de hidrogênio têm sido usados: WGS (*water gas shift*), COPrOx (*preferential oxidation*), PSA (*pressure-swing adsorption*) e a membrana de separação.

A membrana de separação é uma técnica que tem despertado muito interesse e já tem sido aplicada para obter hidrogênio puro a partir de uma mistura de gases, especialmente, a membrana de separação à base de paládio. O progresso notável alcançado por esta membrana à base de paládio é devido à completa permeabilidade seletiva do hidrogênio no que diz respeito a todos os outros gases (BASILE et al., 2011, p. 21-55; TOSTI et al., 2011, p. 65-74; LI; LIM; GRACE, 2008)

2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA

Basicamente a modelagem é uma representação matemática de um processo. É considerada como uma ferramenta importante, pelo fato de ajudar na simulação de processos onde a realização experimental poderia ser perigosa e dispendiosa, e também ajuda na criação de sistemas de controle. Na procura ou seleção de um modelo, tem-se que escolher o modelo menos sofisticado, mas que tenha a capacidade de representar os fenômenos observados experimentalmente (GARCÍA, 2011).

Geralmente os modelos envolvem um grande número de equações diferenciais parciais (EDP), as quais após a discretização de um ou mais domínios de integração se transformam em um conjunto de equações diferenciais ordinárias (EDO).

Na literatura, varios autores apresentam a modelagem matemática completa de um reformador de etanol para produção de hidrogênio com a etapa de purificação através do WSR (GARCÍA et al., 2009, p. 208-215; GARCÍA et al., 2010, p. 9768-9775; GARCÍA et al., 2011, p. 4411-4417; FRANCESCONI et al., 2007, p. 151-161; FRANCESCONI, 2008). Também um modelo computacional para a produção de hidrogênio a partir de bioetanol é apresentado por (NIETO, 2012; NIETO et al., 2012, p. 3108-3129; RULLO et al., p. 8635-8649,). Nesses trabalhos a modelagem da reforma a vapor de etanol é realizada em três etapas, onde a última é a purificação do hidrogênio através do WSR. No entanto, a

modelagem matemática do reformador conjuntamente com a membrana de separação para a produção de hidrogênio puro é um pouco limitada. Unicamente em (LÓPEZ; DIVINS; LLORCA, 2012) se pode encontrar dados experimentais sobre este tipo de reformadores, e em (LI, 2014) a modelagem matemática baseada no balanço de massa.

2.6 MÉTODOS PARA ANÁLISE DE SISTEMAS NÃO LINEARES

O fim desta parte é apresentar os métodos existentes na literatura especializada para analisar sistemas não lineares.

Segundo Segundo Jean-Jacques e Weiping (1991) as técnicas para análises não lineares são importantes pelas seguintes razões:

- A análise teórica é geralmente a maneira mais barata de explorar um sistema;
- A concepção de controladores não lineares é sempre baseada neste tipo de análises;

Devido à dificuldade das EDO que representam os sistemas não lineares não existe ainda uma metodologia universal para analisá-los. No entanto, na literatura algumas metodologias foram encontradas e são apresentadas rapidamente neste trabalho.

2.6.1 Análise do plano de fase

Este é um método gráfico para estudar sistemas não lineares somente de segunda ordem. Segundo Jinggang et al. (2016) esta teoria tem sido amplamente utilizada em sistemas de baixa dinâmica.

A análise do plano de fase gera uma gráfica bidimensional com as trajetórias de movimento correspondentes a várias condições iniciais, para depois examinar as características qualitativas delas.

O método pelo fato de ser um gráfico, permite visualizar o que acontece em um sistema não linear sem ter que resolver as equações não lineares analiticamente.

Uma das desvantagens é que este método é aplicável somente para sistemas de segunda ordem. No entanto, há muitos sistemas práticos que podem ser aproximados para sistemas de segunda ordem e aplicar análise do plano de fase (JEAN-JACQUES; WEIPING, 1991).

Segundo Jean-Jacques e Weiping (1991) ainda, o comportamento local de um sistema não linear pode ser aproximado ao comportamento de um sistema linear. A aplicação desta metodologia pode ser observada na literatura especializada (MAHMOOD; MONTASERI; BAHRAMI, 2013).

2.6.2 Teoria de Lyapunov

Ao contrário do que o análise do plano de fase, a teoria de Lyapunov é usado para analisar as trajetórias de um sistema sem desenhá-las (resolvendo a equação diferencial).

Lyapunov inclui dois métodos para análise de estabilidade (método de linearização e método direto).

De acordo com Jean-Jacques e Weiping (1991) o método de linearização faz análises de estabilidade dos sistemas não lineares em torno de um ponto de equilíbrio local a partir das propriedades de estabilidade de sua aproximação linear; enquanto o método direto determina as propriedades de estabilidade de um sistema não linear construindo uma função escalar e examina as variações de tempo na função.

Na literatura especializada encontrou-se varias aplicações deste método (SHARMA , 2016; GALLEGOS; DUARTE-MERMOUD,2016; MENGÜÇ; ACIR, 2017)

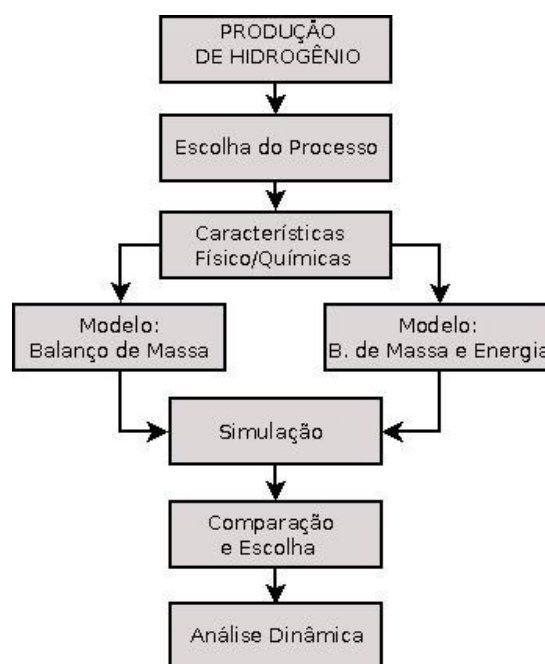
2.6.3 Pontos de equilíbrios e estabilidade

Este é um método que baseia-se na procura de pontos de equilíbrios (soluções das equações quando elas são igual a zero) e os seus fatores de estabilidade. Na literatura especializada, encontrou-se vários autores que aplicam este método para realizar a análise dinâmica de sistemas não lineares em sistemas maiores a segundo ordem (MÉNDEZ-ACOSTA et al., 2005, p. 1613-1623; HESS; OLIVIER, 2008; RINCON; ANGULO; OLIVAR, 2009; RINCON; ANGULO; OLIVAR, 2009)

2.7 METODOLOGIA UTILIZADA PARA A MODELAGEM E ANÁLISE DINÂMICA

A metodologia utilizada neste trabalho é resumida na Figura 3.

Figura 3 – Metodologia utilizada para a modelagem



Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se na figura que se terá dois modelos: o modelo considerando o balanço de massa (modelo 1) e o modelo analisando o balanço de massa e energia (modelo 2). Antes da escolha do melhor modelo para representar o processo (reator catalítico e membrana de separação) se realiza as simulações dos modelos separadamente. Depois da seleção se executa a análise dinâmica somente do modelo escolhido.

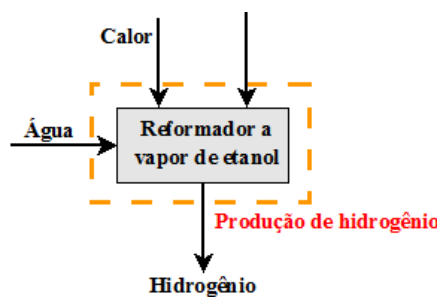
2.8 COMENTÁRIOS

Neste capítulo a possibilidade da incorporação do processo de reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio no setor sucroalcooleiro foi apresentada. Também foram descritas as principais tecnologias para a produção de hidrogênio puro (reator catalítico e

membrana de separação), alguns protótipos desenvolvidos, e a modelagem matemática do processo de reforma a vapor de etanol.

A partir deste ponto, este trabalho concentra-se na modelagem matemática e análise dinâmica do processo de produção de hidrogênio puro (Figura 4).

Figura 4 – Processo de produção de hidrogênio



Fonte: Produção do próprio autor.

CAPÍTULO 3 – DESCRIÇÃO DO SISTEMA

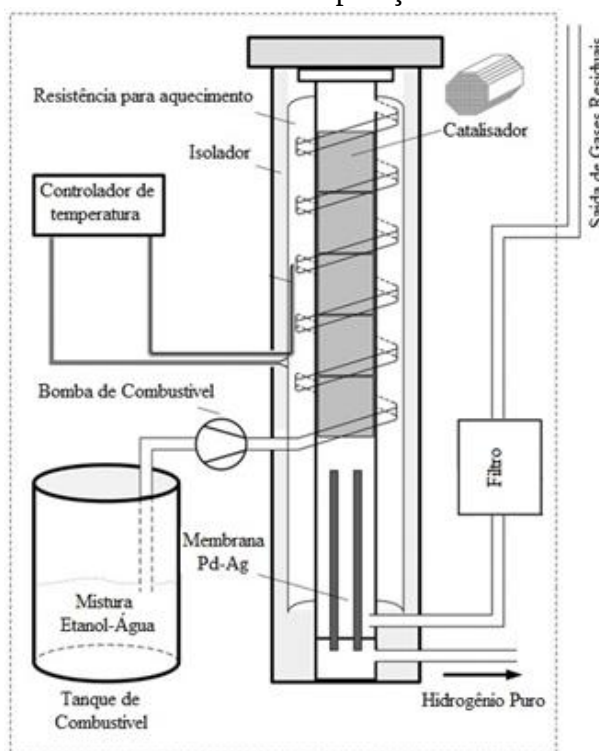
Este capítulo apresenta uma descrição do processo estudado, as suas características físicas e as principais reações químicas com as respectivas taxas de reação.

3.1 REATOR CATALÍTICO E MEMBRANA DE SEPARAÇÃO

As especificações técnicas do sistema foram obtidas de acordo com os trabalhos de Espinal et al. (2014) e Li (2014), referente a pesquisas realizadas no *Institut de Robòtica i informàtica da Universitat Politècnica de Catalunya*, de acordo com trabalho conjunto, assinado entre o LOSE (Laboratório de Optimização de Sistemas Energéticos) e o IRI (*Institut de Robòtica i Informàtica*).

O sistema estudado consiste em duas etapas principais. A primeira é um reator catalítico o qual usa um catalisador à base de cobalto. A segunda é uma membrana de separação de Pd-Ag (paládio e prata) que permite a produção de hidrogênio puro. As etapas são consideradas como um único dispositivo (Figura 5).

Figura 5 – Reator catalítico com membrana de separação



Fonte: Adaptado de Reinhold et al. (2013).

Pode-se notar que na entrada do sistema têm-se etanol e água, os quais são introduzidos no circuito em espiral para a evaporação dos compostos antes da entrada no reator catalítico.

Posteriormente, essa mistura passa pela primeira metade do reator onde ocorrem uma série de reações químicas gerando gases que em seguida são filtrados na segunda parte (membrana de separação), deixando sair somente o hidrogênio puro, o qual pode ser usado diretamente na célula de combustível.

Uma das vantagens de usar o reator de membrana de separação em série em um único módulo é que somente um dispositivo de aquecimento é necessário, tanto para o reformador quanto para a membrana de separação;

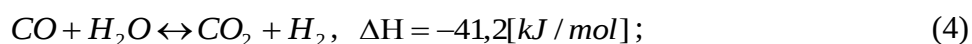
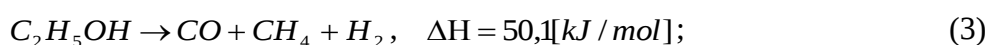
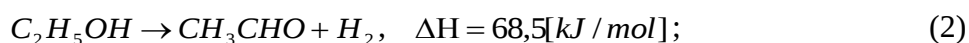
3.1.1 Características físicas do sistema

Os dados usados para a modelagem correspondem, como já dito, a um reformador de laboratório com as seguintes características:

câmara cilíndrica de reação e separação com altura total de 230 milímetros (mm) e um diâmetro externo de 22 mm. O reator catalítico tem cinco peças de cerâmica de 20 mm em formato de favo de mel (Vide Figura 5). Estas peças estão colocadas em série seguidas da membrana de separação de Pd–Ag. Essa membrana tem uma altura de 76 mm e 1/8 de polegada de diâmetro externo. A camada ativa da membrana Pd–Ag é de 30 micrômetros (μ m) de espessura (LI, 2014).

3.2 REAÇÕES QUÍMICAS DO REATOR CATALÍTICO

As principais reações no reformador à base de catalisadores de cobalto são apresentados nas equações (2) a (5) (ESPINAL et al., 2012, p. 2946-2956; ESPINAL et al., 2012, p. 59-67):



Onde:

CH_4 – metano

CH_3CHO – acetaldeído

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – etanol

CO – monóxido de carbono

CO_2 – dióxido de carbono

H_2 – hidrogênio

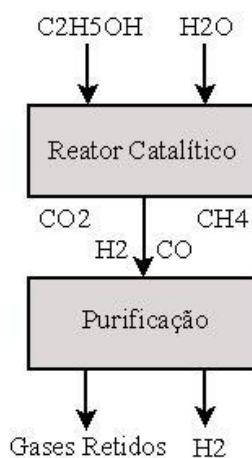
H_2O – água

As quatro reações ocorrem simultaneamente no interior do reformador com as mesmas condições termodinâmicas. Inicialmente ocorre a desidrogenação do etanol em hidrogênio e acetaldeído (equação 2). Depois ocorre uma reação indesejada que produz monóxido de carbono e metano (equação 3). Acontece ainda que o acetaldeído reage com a água produzindo dióxido de carbono conforme a equação (5). Finalmente, os catalisadores de cobalto permitem a ocorrência da reação (WGS) segundo a (equação 4).

Como resultado das reações, tem-se uma mistura de gases na saída do reator catalítico composto principalmente de CO , CO_2 , H_2 e CH_4 . Esta corrente de gases é então encaminhada para a membrana de separação a qual deixa passar somente o H_2 , retendo os outros compostos no interior dela.

A Figura 6 apresenta um esquema do processo com as duas etapas.

Figura 6 – Esquema da produção de hidrogênio em duas etapas



Fonte: Adaptado de Li (2014).

3.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES

A taxa de reação representa quão rápido ocorre a conversão química, o que depende das condições de concentração, temperatura, pressão e tempo. Cada reação tem diferentes taxas e seus modelos cinéticos são representados pelas equações de (URIZ et al., 2011, p. 603-609):

$$r_1 = k_1 P_{C_2H_5OH} ; \quad (6)$$

$$r_2 = k_2 P_{C_2H_5OH} ; \quad (7)$$

$$r_3 = k_3 \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{k_{WGS}} \right) P_{C_2H_5OH} ; \quad (8)$$

$$r_4 = k_4 P_{CH_3CHO} P_{H_2O}^3 ; \quad (9)$$

$$k_i = k_{\infty i} \exp \left(-E_a \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_{ref}} \right) \right) ; \quad (10)$$

$$k_{WGS} = \exp \left(\frac{4577,8}{T} - 4,33 \right). \quad (11)$$

Onde:

E_a – energia de ativação $\left[\frac{J}{mol} \right]$

$k_{\infty i}$ – fator pré-exponencial $\left[\frac{mol}{m^3 \cdot min \cdot bar} \right]$

k_i – constantes cinéticas de cada reação

P_{CO} – pressão parcial do CO [Pa]

P_{CO_2} – pressão parcial do CO₂ [Pa]

P_{CH_3CHO} – pressão parcial do CH₃CHO [Pa]

$P_{C_2H_5OH}$ – pressão parcial do C₂H₅OH [Pa]

P_{H_2} – pressão parcial do H₂ [Pa]

P_{H_2O} - pressão parcial do H₂O [Pa]

R – constante dos gases $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$

r_i – taxa de reação $\left[\frac{mol}{m^3 \cdot min}\right]$

T – temperatura de operação $[K]$

T_{ref} – temperatura de referência para a reforma $[K]$

A Tabela 2 mostra valores apresentados na literatura (URIZ et al., 2011, p. 603-609) para a energia de ativação e o fator pré-exponencial para cada reação:

Tabela 2 – Valores da energia de ativação e fator pré-exponencial

	r_1	r_2	r_3	r_4
E_a	$7,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^3$
$k_{\infty i}$	$2,1 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^5$

Fonte: (PÉREZ, 2015)

As equações (6) a (9) serão usadas para completar o conjunto de equações necessárias para o desenvolvimento do modelo matemático, conforme se apresenta no Capítulo 4.

CAPÍTULO 4 - MODELAGEM MATEMÁTICA

Este capítulo apresenta o modelo não linear do processo estudado. Dois reatores de tipo *plug-flow* são assumidos para representar o comportamento dinâmico do reformador em conjunto com a membrana de separação. O primeiro reator é a fase da reforma, e o segundo é o estágio da geração de hidrogênio puro.

As equações do sistema foram obtidas de acordo com os trabalhos de Espinal et al. (2014); Li (2014) e García et al. (2009), realizados no *Institut de Robòtica i informàtica da Universitat Politècnica de Catalunya*.

4.1 BALANÇO DE MASSA NO REATOR CATALÍTICO

O balanço de massa é representado com equações diferenciais parciais (EDP), em função do tempo e do comprimento do reator.

Aplicando as condições iniciais e de contorno na equação (12) do balanço de massa do reator catalítico (GARCÍA, 2009), tem-se:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + C_j \frac{\partial v}{\partial z} + v \frac{\partial C_j}{\partial z} = \sum_i v_{j,i} r_i \quad (12)$$

com as seguintes condições iniciais:

$$C_j(0, z) = C_{j,0}(z) \quad \forall z \in [0, L] \quad (13)$$

e as seguintes condições de contorno:

$$C_j(t, 0) = C_{j,in}(t) \quad \forall t > 0 \quad (14)$$

Onde:

C_j – concentração molar de cada componente $i \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$

i – reação; $i = 1, \dots, 4$

j – componente; $j = 1, \dots, 7$

L – comprimento do reator catalítico $[m]$

r_i – taxa de reação $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}} \right]$

t – tempo [min]

$\nu_{j,i}$ – coeficiente estequiométrico do competente j na reação i

v – velocidade linear dos gases $\left[\frac{m}{min}\right]$

z – coordenada axial z [–]

No intuito de encontrar uma expressão para a velocidade linear v dos gases no reator, conforme a equação (12) pode-se utilizar a expressão da velocidade para gases ideais para uma pressão constante (GARCÍA et al., 2009). Tem-se então que a velocidade pode ser expressa pela equação (15):

$$v = v_0(1 + \epsilon x) \frac{T}{T_0} \quad (15)$$

Onde:

T – temperatura de operação [K]

T_0 – temperatura na entrada do reator [K]

v_0 – velocidade do fluxo na entrada do reator $\left[\frac{m}{s}\right]$

x – taxa de conversão do etanol

ϵ – relação incremento do número de moles e número de moles fornecidos

Para uma reação química regular (equação 16), tal como:



Segundo Pérez (2015) o parâmetro ϵ é calculado segundo a equação (17):

$$\epsilon = \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} + \frac{b}{a} - 1 \right) \frac{N_A}{N_{total}} \quad (17)$$

Onde:

N_A – quantidade do componente de referência C_2H_5OH na entrada $\left[\frac{mol}{s}\right]$

N_{total} – quantidade total dos componentes na entrada $\left[\frac{mol}{s}\right]$

Derivando a equação (15) em relação ao comprimento z do reator, tem-se a equação (18):

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial x}{\partial z} T \left(\frac{v_0}{T_0} \right) \quad (18)$$

Para obter a concentração de etanol (pressão constante) tem-se a equação (19):

$$C_{(C_2H_5OH)} = C_{(C_2H_5OH,0)} \frac{(1-x) T}{(1+x) T_0} \quad (19)$$

A partir da equação (19), pode-se obter a taxa de conversão do etanol (x) (equação 20). Esse parâmetro pode ser reescrito em função das concentrações e temperatura, e utilizá-la na equação (15) da velocidade.

$$x = \frac{C_{(C_2H_5OH,0)} T_0 - C_{(C_2H_5OH)} T}{C_{(C_2H_5OH)} T + C_{(C_2H_5OH,0)} T_0} \quad (20)$$

A velocidade dos gases no interior do reator permite a determinação da vazão volumétrica Q , através da equação (21):

$$Q = A v \quad (21)$$

Onde:

A – área da seção transversal interna do reator tubular [m^2]

Q – vazão volumétrica [$\frac{m^3}{min}$]

v – velocidade linear dos gases [$\frac{m}{min}$]

Para comparação com os modelos apresentados na literatura, neste trabalho é também calculado a vazão volumétrica na saída do reator Q_s com a equação (22):

$$Q_s = \frac{F_{C_2H_5OH, in}}{C_{C_2H_5OH} + 0,5 \cdot C_{CH_4} + C_{CH_3COH} + 0,5 \cdot C_{CO_2} + 0,5 \cdot C_{CO}} \quad (22)$$

Onde:

C_{CH_4} – concentração de metano $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$

C_{CH_3COH} – concentração de acetaldeído $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$

$C_{C_2H_5OH}$ – concentração de etanol $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$

C_{CO} – concentração de monóxido de carbono $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$

C_{CO_2} – concentração de dióxido de carbono $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$

$F_{C_2H_5OH,in}$ – fluxo de etanol na entrada do reator $\left[\frac{mol}{min}\right]$

Q_s – vazão volumétrica na saída do reator $\left[\frac{m^3}{min}\right]$

4.2 BALANÇOS DE ENERGIA DO REATOR CATALÍTICO

O balanço de energia permite considerar a variação da temperatura ao longo do comprimento do reator catalítico (eixo z), e é representada pela equação (23) (GARCÍA et al., 2009; PÉREZ, 2015):

$$\rho_g c_{p_g} v \frac{\partial T}{\partial z} + [\rho_g c_{p_g} + \rho_s c_{p_s}] \frac{\partial T}{\partial t} = Ua(T_f - T) + \sum_{j=1}^N -\Delta H_j r_j, \quad (23)$$

com as seguintes condições iniciais:

$$T(0, z) = T_0(z) \quad z \in [0, L] \quad (24)$$

e as seguintes condições de contorno:

$$T(t, 0) = T_{in}(t) \quad \forall t > 0 \quad (25)$$

Onde:

c_{p_g} – calor específico dos gases $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$

j – número da reação

r_j – taxa da reação $\left[\frac{mol}{m^3 \cdot min} \right]$

T – temperatura de operação $[K]$

T_f – temperatura da resistência elétrica $[K]$

U – coeficiente global de transferência de calor $\left[\frac{J \cdot m^{-2} \cdot min^{-1} \cdot K^{-1}}{m^2 \cdot min \cdot K} \right]$

v – velocidade linear dos gases $\left[\frac{m}{min} \right]$

ρ – massa específica dos gases $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$

ΔH – calor da reação $\left[\frac{J}{mol} \right]$

O c_p de uma mistura de gases é igual a media ponderada dos calores específicos de cada gás, como apresentado na equação (26) (ÇENGEL; BOLES; SKNARINA 2008):

$$c_p = \frac{\sum_{i=1}^N N_i c_{p_i}}{PM_{Total}}, \quad i = 1, 2, \dots, 7 \quad (26)$$

Onde:

N_i – representa o número de moles dos componentes

PM_{Total} – peso molecular total

c_{p_i} – Calor específico de cada componente $\left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$

O peso molecular total PM_{Total} é obtido a partir da equação (27):

$$PM_{Total} = \sum_{i=1}^N PM_i \cdot y_i, \quad i = 1, 2, \dots, 7 \quad (27)$$

Onde:

PM_i – peso molecular de cada componente $\left[\frac{Kg}{mol} \right]$

y_i – fração molar de cada componente

$$y_i = \frac{N_i}{N_t} \leq 1 \quad (28)$$

4.3 BALANÇO DE MASSA NA MEMBRANA DE SEPARAÇÃO

Na saída do reator catalítico tem-se uma mistura de gases, composto de hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano. Para separar o hidrogênio desses é necessário a etapa de purificação com a membrana de separação. Segundo Reinhold et al. (2013) e Pérez (2015) esse processo funciona como um filtro e permite produzir hidrogênio puro. A transferência de massa é representada pelas seguintes equações:

$$F_{H_2} = \frac{P_e}{\delta} S \left(\sqrt{P_{H_{2,r}}} - \sqrt{P_{H_{2,s}}} \right) \quad (29)$$

Onde:

$$P_e = P_{e,0} \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (30)$$

Onde:

E_a – energia de ativação $\left[\frac{J}{mol} \right]$

F_{H_2} – fluxo de hidrogênio puro através da membrana $[mol \cdot min^{-1}]$

P_e – permeabilidade do gás $\left[\frac{mol}{min \cdot m \cdot Pa^{-0,5}} \right]$

$P_{e,0}$ – fator pré-exponencial $\left[\frac{mol}{min \cdot m \cdot Pa^{-0,5}} \right]$

$P_{H_{2,r}}$ – pressão do hidrogênio no interior da membrana [Pa]

$P_{H_{2,s}}$ – pressão do hidrogênio na saída da membrana [Pa]

R – constante dos gases $\left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$

S – área transversal da membrana $[m^2]$

T – temperatura de operação [K]

δ – espessura da membrana [m]

O balanço de massa na membrana de separação é apresentada na equação (31).

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial (vC_j)}{\partial z} = -F_{H_2}, \quad i = 1, 2, \dots, 7 \quad (31)$$

com as seguintes condições iniciais:

$$C_i(0, z) = C_{i,0}(z) \quad z \in [0, L] \quad (32)$$

e as seguintes condições de contorno:

$$C_i(t, 0) = C_{i,in}(t) \quad \forall t > 0 \quad (33)$$

Onde:

C_j – concentração molar de cada componente $j \left[\frac{mol}{m^3} \right]$

F_{H_2} – fluxo de hidrogênio $\left[\frac{mol}{min} \right]$

j – componente; $j = 1, \dots, 7$

L – comprimento do reator catalítico $[m]$

t – tempo $[min]$

v – velocidade linear dos gases $\left[\frac{m}{min} \right]$

z – coordenada axial $z [-]$

4.4 BALANÇO DE ENERGIA NA MEMBRANA DE SEPARAÇÃO

Do mesmo modo que no reator catalítico, o balanço de energia permite considerar a variação da temperatura ao longo do comprimento na membrana de separação (eixo z), como mostra a equação (34):

$$\rho_g c_{p_g} v \frac{\partial T}{\partial z} + [\rho_g c_{p_g} + \rho_s c_{p_s}] \frac{\partial T}{\partial t} = Ua(T_f - T) \quad (34)$$

com as seguintes condições iniciais:

$$T(0, z) = T_0(z) \quad z \in [0, L] \quad (35)$$

e as seguintes condições de contorno:

$$T(t, 0) = T_{in}(t) \quad \forall t > 0 \quad (36)$$

c_{p_g} – calor específico dos gases $\left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$

T – temperatura da operação $[K]$

T_f – temperatura da resistência elétrica $[K]$

U – coeficiente global de transferência de calor $\left[\frac{J \cdot m^{-2} \cdot min^{-1} \cdot K^{-1}}{m^2 \cdot min \cdot K} \right]$

v – velocidade linear dos gases $\left[\frac{m}{min} \right]$

ρ – massa específica dos gases $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$

4.5 DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL DAS EQUAÇÕES

Todos os parâmetros do balanço de massa e energia foram expressos em função da concentração e da temperatura. Assim, o sistema de equações dos balanços de massa e energia pode ser resolvido considerando a discretização espacial para a transformação do conjunto de EDP em EDO.

Para a discretização espacial, o volume do reator é dividido em 10 lâminas de dimensão menor, e cada lâmina é considerada como um reator contínuo com condições homogêneas. Método de Diferenças Finitas é aplicado, conforme as seguintes equações (LI, 2014; PÉREZ, 2015):

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} \cong \frac{C_j(z) - C_j(z-1)}{\Delta z} \quad (37)$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} \cong \frac{v(z) - v(z-1)}{\Delta z} \quad (38)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} \cong \frac{T(z) - T(z-1)}{\Delta z} \quad (39)$$

A equação (37) é utilizada para a discretização da concentração, a equação (38) para a discretização da velocidade e a equação (39) para a discretização da temperatura.

CAPÍTULO 5 - ANÁLISE DINÂMICA DAS EDO

Para aplicar técnicas de controle em um processo, tem-se que conhecer se este é estável ou não. O fato de se ter um sistema instável faz dele inútil e potencialmente perigoso. Segundo Jean-Jacques e Weiping (1991), qualitativamente um processo é descrito como estável, se o mesmo inicia o seu funcionamento em um ponto próximo ao ponto de operação desejado e este se mantém nesta posição eternamente.

Este capítulo apresenta uma metodologia para a análise dinâmica do sistema não linear (processo de reforma do etanol). Pela complexidade do sistema, considera-se inicialmente nessa análise, somente o balanço de massa do reator catalítico (sete equações).

A análise dinâmica baseia-se na procura dos pontos de equilíbrios e sua estabilidade.

5.1 DESCRIÇÃO DO MODELO A SER ANALISADO

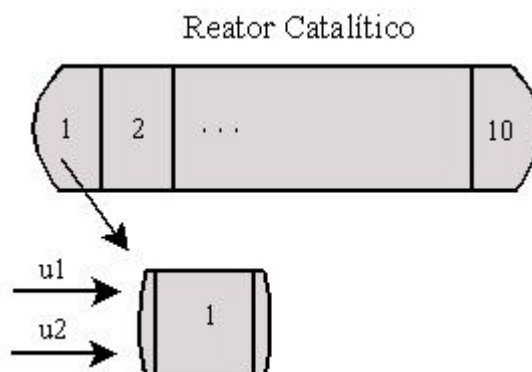
Algumas das propriedades dinâmicas do sistema de equações que representam o balanço de massa do reator catalítico (reformador) já foram discutidas no Capítulo 4. No entanto, para efetuar a análise dinâmica, as EDO completas associadas ao processo de reforma são apresentadas neste capítulo com mais detalhe. Considera-se importante a representação completa dessas equações, de modo que o leitor possa ver a complexidade e a não linearidade do modelo (Apêndice A).

5.1.1 Considerações sobre o número de unidades de volumes do reator catalítico

O número de equações e complexidade das EDO que representam o reator catalítico depende diretamente do número de volumes em que este está dividido. Quanto mais divisões de volume se têm maior será a ordem do sistema.

Como o sistema é regido por um grande número de equações há grande dificuldade na análise dinâmica do mesmo. Neste trabalho foi considerada somente uma divisão de volume, como indicado na Figura 7.

Figura 7 – Unidade de volume do reator catalítico



Fonte: Produção do próprio autor.

Com esta consideração o sistema de 70 equações (sete concentrações x 10 divisões de volume) já utilizado para a modelagem no capítulo anterior é reduzido em apenas um sistema de sete equações (sete concentrações x 1 divisão de volume).

O conjunto de EDO do balanço de massa aplicado ao reator catalítico é apresentado na equação (40):

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= f_1(x_1, x_2 \quad \dots \quad x_i, u_1, u_2) \\ \frac{dx_2}{dt} &= f_2(x_1, x_2 \quad \dots \quad x_i, u_1, u_2) \end{aligned} \quad (40)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2 \quad \dots \quad x_i, u_1, u_2)$$

Para uma melhor interpretação essa equação pode ser representada da maneira simplificada como:

$$\dot{x}_i = f_i(x_i, u_j) \quad (41)$$

Onde:

x_i – concentração de cada componente $C_2H_5OH, H_2O, CH_4, CO, CO_2, CH_3CHO$
ou H_2 , e $x_i \in \mathfrak{R}^+$

u_j – fluxos na entrada do reator catalítico C_2H_5OH e H_2O , e $u_j \in \mathfrak{R}^+$.

5.2 ANÁLISE DINÂMICA

O processo para a análise dinâmica utilizado neste trabalho baseia-se na busca dos pontos de equilíbrios e sua estabilidade (RINCON; ÂNGULO; OLIVAR, 2009).

Admitindo condições normais de funcionamento do reator catalítico, a concentração de qualquer componente no reator tem que ser diferente de zero e positiva, para todo $t \geq 0$. Qualquer concentração que não obedeça será descartada da análise, pois não tem sentido físico estudar concentrações negativas ou imaginárias.

Assim, para análise dinâmica do reator tem-se as seguintes condições:

- Os possíveis valores das variáveis de estado estão representados por $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7$;
- O funcionamento normal do reator catalítico é dada quando as concentrações são: $x_1^{eq} \geq 0, x_2^{eq} \geq 0, x_3^{eq} \geq 0, x_4^{eq} \geq 0, x_5^{eq} \geq 0, x_6^{eq} \geq 0, x_7^{eq} \geq 0$, onde o expoente eq denota os valores de equilíbrio;
- O espaço acessível é dado pela intersecção dos seguintes subespaços: $\{x_1 \geq 0\}, \{x_2 \geq 0\}, \{x_3 \geq 0\}, \{x_4 \geq 0\}, \{x_5 \geq 0\}, \{x_6 \geq 0\}, \{x_7 \geq 0\}$.

5.2.1 Pontos de equilíbrios

Segundo Méndez et al. (2005) para determinar os pontos de equilíbrios em um sistema de EDO, soluções algébricas das equações não lineares devem ser aplicadas, segundo a equação (42):

$$f_i(x_i, u_j) = 0 \quad (42)$$

Da solução da equação (42), as concentrações x_i tornam-se valores de equilíbrio e são representados por x_i^{eq} .

5.2.2 Estabilidade dos pontos de equilíbrios

O estudo da estabilidade dos pontos de equilíbrios é necessário para a compreensão da dinâmica do sistema. Segundo Rincon, Angulo e Olivar (2009) para analisar a estabilidade dos pontos de equilíbrios, é preciso calcular a matriz Jacobiana (equação 43), e para uma análise mais apurada utilizar as equações (44) e (45).

A matriz Jacobiana $J(x_i, u_j)$ para um sistema em geral é representada pela equação (43):

$$J(x_i, u_j) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1}(x_i, u_j) & \frac{\partial f_1}{\partial x_2}(x_i, u_j) & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_i}(x_i, u_j) \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1}(x_i, u_j) & \frac{\partial f_2}{\partial x_2}(x_i, u_j) & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_i}(x_i, u_j) \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_i}{\partial x_1}(x_i, u_j) & \frac{\partial f_i}{\partial x_2}(x_i, u_j) & \cdots & \frac{\partial f_i}{\partial x_i}(x_i, u_j) \end{bmatrix} \quad (43)$$

Da matriz $J(x_i, u_j)$ de dimensão $(m \times n)$ pode-se observar que os elementos de uma matriz Jacobiana são calculados ao diferenciar cada função $f_i(x_i, u_j)$ de acordo com cada variável, neste caso as variáveis são as concentrações dos componentes, x_i .

Os elementos da matriz $J(x_i, u_j)$ para o reator catalítico deste trabalho (derivadas parciais) são apresentados no Apêndice B.

5.2.2.1 Valores próprios ou fator de estabilidade

Os valores próprios que indicam a estabilidade do ponto de equilíbrio são representados por λ_i , e para seu cálculo tem-se as seguintes equações:

$$B = J(x_i, u_j)_{|x_i^{eq}} \quad (44)$$

Substituindo a matriz B na equação (45) pode-se encontrar os valores de λ_i .

$$\det(\lambda I - B) = 0 \quad (45)$$

Onde:

B – matriz Jacobiana (que permite determinar valores próprios)

I – matriz de identidade

λ – representa a estabilidade do ponto de equilíbrio

5.2.3 Existência dos pontos de equilíbrios e estabilidade

A existência pelo menos de um ponto de equilíbrio é necessário para considerar que o sistema seja estável; para este ponto existir tem-se que atender obrigatoriamente as seguintes proposições:

Proposição 1.

O ponto de equilíbrio tem que ser real e positivo, ou seja:

$$\left\{x_i^{eq} \in R^+ \mid x_{i\min} \leq x_i^{eq} \leq x_{i\max}; x_{i\min} > 0 \text{ e } x_{i\max} < \infty\right\} \quad (46)$$

Onde:

R^+ – conjunto números reais positivos

x_i^{eq} – ponto de equilíbrio da concentração i

$x_{i\max}$ – valor máximo da concentração i

$x_{i\min}$ – valor mínimo da concentração i

Proposição 2.

Considerando-se que a proposição 1 seja satisfeita, os valores de λ_i deste ponto de equilíbrio têm que ser negativos, ou seja:

$$\operatorname{Re}\left\{\lambda_i\left(J\left(x_i^{eq}\right)\right)\right\} < 0 \quad (47)$$

Onde:

Re – parte real

$\lambda_i(J(x_i^{eq}))$ – valor próprio do ponto de equilíbrio x_i^{eq}

Pela complexidade que representa a manipulação manual de cada uma das equações apresentadas nos Apêndices A e B, foi usado o sistema algébrico computacional MAPLE para realizar todos os cálculos.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES E DA ANÁLISE DINÂMICA

Este capítulo apresenta as simulações do reator catalítico (reformador) e da etapa de purificação (membrana de separação Pd–Ag). Faz-se o uso do Matlab® para a solução das EDO e simulações.

São apresentados também os resultados da análise dinâmica das EDO, mostrando os pontos de equilíbrios e sua estabilidade. Faz-se o uso do programa computacional MAPLE para a análise.

6.1 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO REATOR CATALÍTICO

6.1.1 Simulação do balanço de massa (modelo 1)

Para a simulação do reator catalítico (reformador) foi considerado 10 divisões de volume para cada uma das concentrações. Assim então o sistema é de ordem 70 (sete concentrações x 10 divisões de volume). As setenta EDO foram resolvidas com ajuda da função ODE15s de Matlab®.

Os resultados obtidos da simulação do reator catalítico para quatro valores diferentes de fluxo molar [mol/min] de entrada (etanol e água), considerando temperatura de operação 600 K e pressão de 10 [bar] são apresentados na Tabela 3.

Segundo Serra et al. (2016) a razão entre os fluxos molares de entrada de etanol e água, deve se manter em aproximadamente 6, valor utilizado nesse trabalho.

Tabela 3 – Resultados da simulação do reator catalítico

Entrada $\left[\frac{\text{mol}}{\text{min}}\right]$		Saída $\left[\frac{\text{mol}}{\text{min}}\right]$				
C_2H_5OH	H_2O	H_2O	H_2	CH_4	CO_2	CO
$1,8 \cdot 10^{-3}$	$10,8 \cdot 10^{-3}$	0,0050	0,0065	$1,1921 \cdot 10^{-4}$	0,0016	$8,5317 \cdot 10^{-4}$
$1,9 \cdot 10^{-3}$	$11,4 \cdot 10^{-3}$	0,0063	0,0068	$1,2523 \cdot 10^{-4}$	0,0017	$8,9974 \cdot 10^{-4}$
$2,1 \cdot 10^{-3}$	$12,6 \cdot 10^{-3}$	0,0058	0,0076	$1,3715 \cdot 10^{-4}$	0,0019	$9,9282 \cdot 10^{-4}$
$2,4 \cdot 10^{-3}$	$14,4 \cdot 10^{-3}$	0,0066	0,0086	$1,5477 \cdot 10^{-4}$	0,0022	0,0011

Fonte: Produção do próprio autor.

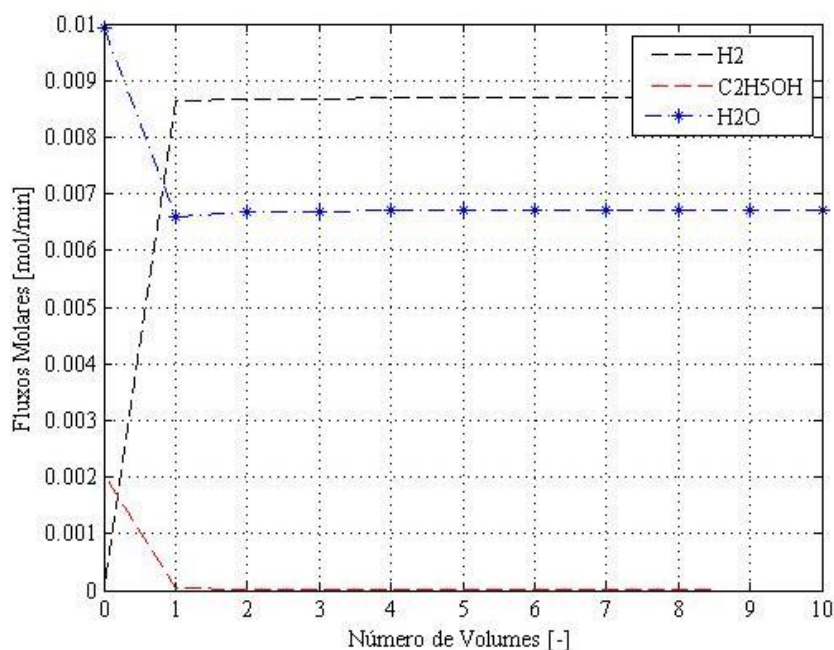
Os valores de etanol e acetaldeído não são apresentados nesta tabela, pois na saída do reator catalítico esses valores são aproximadamente zero.

6.1.2 Variação dos fluxos molares no reator catalítico

As simulações estão conforme a vazão volumétrica na saída do reator Q_s da equação (22) do Capítulo 4.

Na Figura 8 observa-se o comportamento dos fluxos molares dos componentes principais (etanol, água e hidrogênio) ao longo de todo o comprimento do reator catalítico.

Figura 8 – Fluxos molares na saída do reator considerando na entrada: etanol = $2,4 \cdot 10^{-3}$ [mol/min] e água = $14,4 \cdot 10^{-3}$ [mol/min] para o modelo (1)



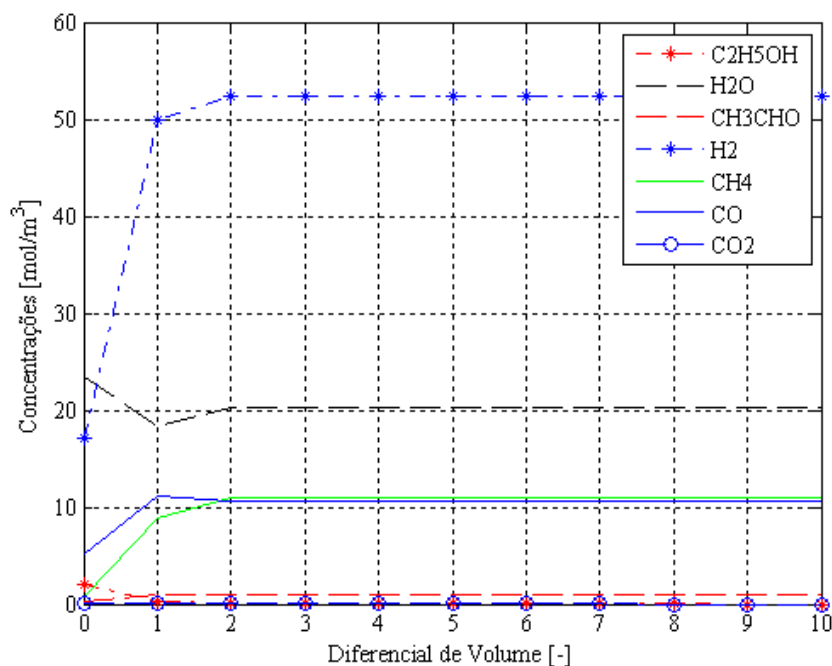
Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se da figura que a conversão total ocorre praticamente nas primeiras 5 divisões de volumes do reator catalítico (reformador). A partir da quinta divisão os fluxos se estabilizam. Logo, a consideração de 10 divisões de volume é suficiente e válida para modelar o sistema. Verifica-se ainda que o etanol é convertido quase em sua totalidade, pois na divisão 1.

6.1.3 Variação das concentrações no reator catalítico

Na Figura 9 pode-se observar o comportamento das concentrações de cada elemento ao longo do comprimento do reformador.

Figura 9 – Concentrações de cada elemento ao longo de todo o comprimento do reator



Fonte: Produção do próprio autor.

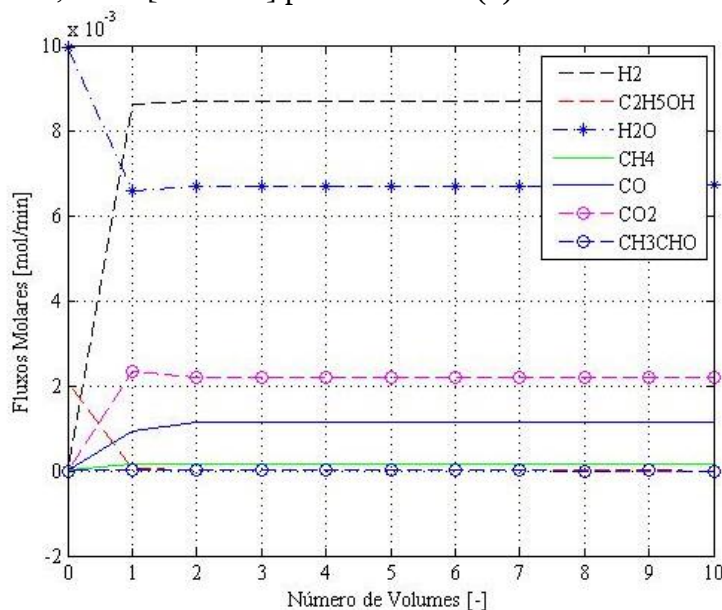
Observa-se claramente que o comportamento das concentrações estão diretamente relacionadas com as reações apresentadas no Capítulo 3, representadas pelas equações (2) a (5).

6.1.4 Simulação do balanço de massa e energia (modelo 2)

Como na simulação efetuada anteriormente, o reator catalítico é dividido em 10 unidades de volume. Neste caso, inclui-se a equação (23) que representa a variação da temperatura ao longo do comprimento do reformador. Nesse caso o sistema é representado por 80 equações (sete concentrações + 1 temperatura x 10 unidades de volume).

A Figura 10 apresenta os fluxos molares dos componentes de entrada e saída do reator catalítico.

Figura 10 – Fluxos molares na saída do reator considerando na entrada: etanol = $2,4 \cdot 10^{-3}$ [mol/min] e água = $14,4 \cdot 10^{-3}$ [mol/min] para o modelo (2)



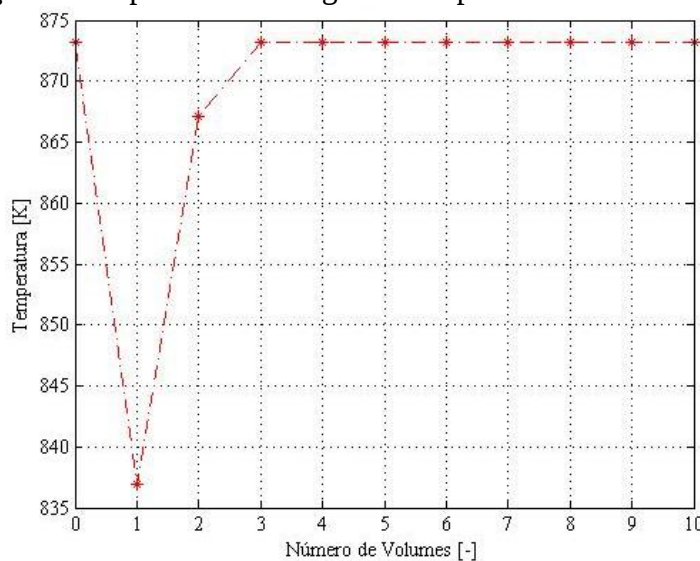
Fonte: Produção do próprio autor.

Nesta figura observa-se que o comportamento dos fluxos molares ao longo do comprimento do reformador são semelhantes aos apresentados no modelo 1 (Figura 8). Portanto pode-se concluir que o modelo 2 (balanço de massa e energia) não tem grande influência sobre o modelo 1 representado somente pelo balanço de massa.

A Figura 11 apresenta variação da temperatura ao longo do comprimento do reator.

Devido às reações do processo de reforma catalítica ser endotérmicas há uma diminuição na temperatura no instante da ocorrência das reações no interior do reator.

Figura 11 – Variação da temperatura ao longo do comprimento do reator



Fonte: Produção do próprio autor.

6.1.5 Divergência entre o modelos 1 e 2 do reator catalítico

A Tabela 4 apresenta a divergência entre utilizar o modelo 1 (balanço de massa) e o modelo 2 (balanço de massa e energia) para a representação do reator catalítico.

Tabela 4 – Divergência entre o balanço de massa e o balanço de massa e energia

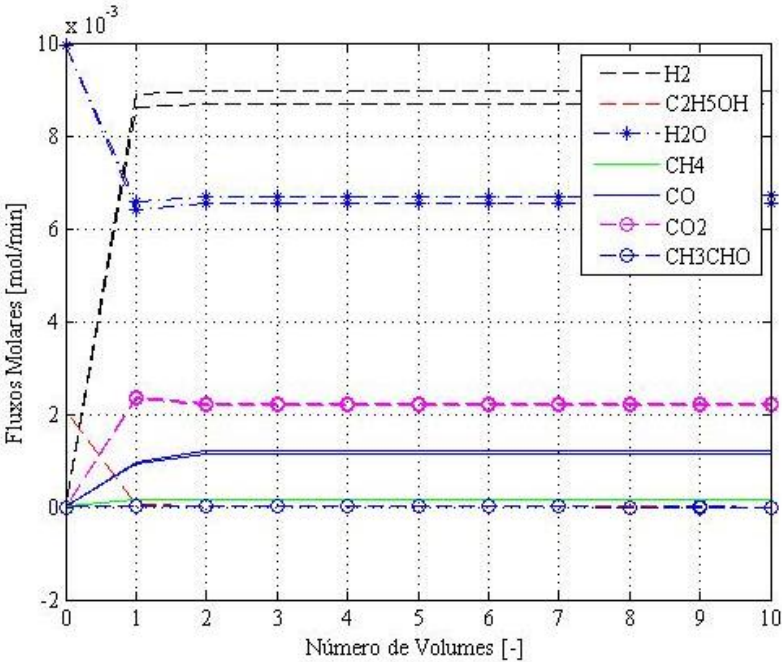
Entrada [mol/min]		Saída [mol/min]				
C_2H_5OH	H_2O	H_2O	H_2	CH_4	CO_2	CO
$2,07 \cdot 10^{-3}$	$9,94 \cdot 10^{-3}$	0%	+ 1,3%	+ 0,4%	+ 0,88%	0%

Fonte: Produção do próprio autor.

Nesta tabela observa-se que a divergência na saída do reformador para o hidrogênio é de apenas 1,3%. Logo, pode-se considerar sem muito erro somente o balanço de massa (modelo 1) para representar o processo, reduzindo assim o número de equações que regem o reator catalítico, e consequentemente reduzindo a complexidade de análise do sistema.

Na figura 12 mostra-se a divergência para todos os elementos.

Figura 12 – Divergência dos fluxos molares entre o balanço de massa e o balanço de massa e energia

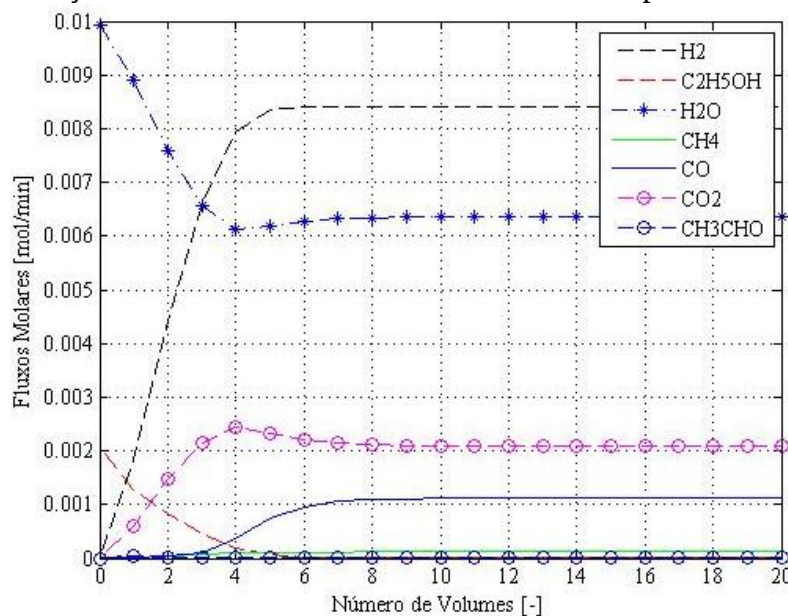


Fonte: Produção do próprio autor.

6.1.6 Simulação do reator catalítico considerando metade do comprimento real

A Figura 13 apresenta a simulação do reator catalítico considerando 50% do seu comprimento total (77mm).

Figura 13 – Simulação do reator catalítico com 50% do seu comprimento total (77 mm)



Fonte: Produção do próprio autor.

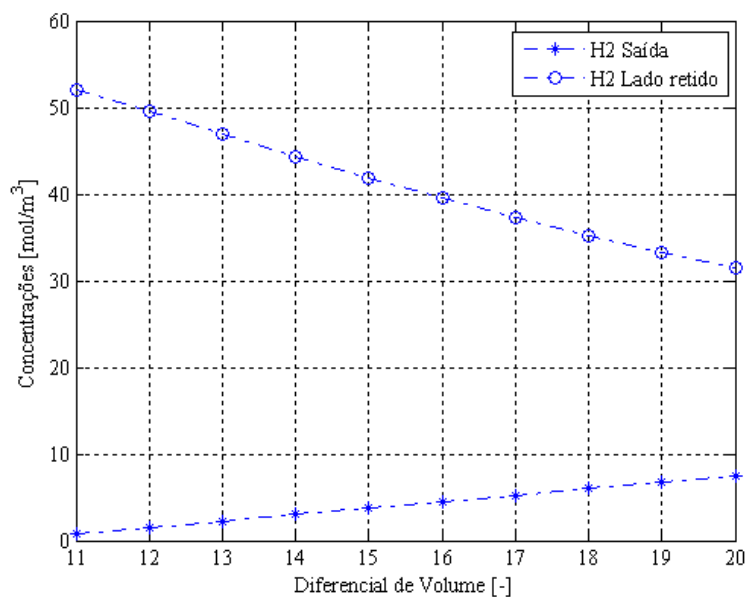
Da figura pode-se observar que a metade do comprimento do reator catalítico (77 mm) já é suficiente para que a conversão completa do etanol. O custo da produção de hidrogênio poderia ser menor, pois um reformador de menor comprimento economizaria catalisador e materiais, além de ocupar menos espaço físico.

6.2 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA MEMBRANA DE SEPARAÇÃO

A Figura 14 apresenta a simulação da produção de hidrogênio puro na membrana de separação.

Observa-se que a concentração de hidrogênio na saída da membrana (hidrogênio puro) aumenta enquanto a concentração de hidrogênio no interior dessa diminui. Esse fenômeno de transferência de massa na membrana é representado pela equação (29) do Capítulo 4.

Figura 14 – Concentrações de hidrogênio na saída e no lado retido

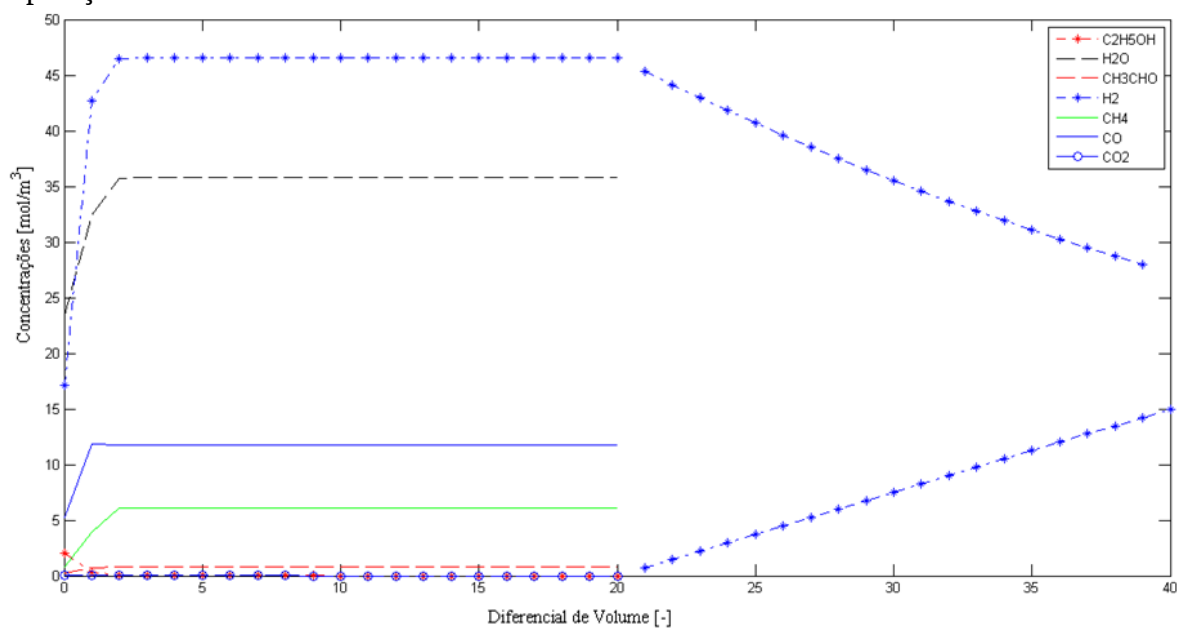


Fonte: Produção do próprio autor.

6.3 SIMULAÇÃO DO CONJUNTO: REATOR CATALÍTICO E A MEMBRANA DE SEPARAÇÃO

A Figura 15 mostra o comportamento das concentrações de gases ao longo do processo completo (reator catalítico e membrana de separação).

Figura 15 – Comportamento das concentrações ao longo do reator catalítico e membrana de separação



Fonte: Produção do próprio autor.

6.4 RESULTADOS DA ANÁLISE DINÂMICA DAS EDO

Os resultados da análise dinâmica das EDO que representam o modelo do reator catalítico (Apêndice A) é apresentado nesta seção.

6.4.1 Resultados dos pontos de equilíbrio e estabilidade

Para encontrar as soluções das equações foi usado o sistema algébrico computacional MAPLE. Para a representação dos valores de equilíbrios foi usado o termo x_i^{eq} e para a estabilidade é usado o termo λ_i .

De acordo com Pérez (2015), o sistema estudado nesse trabalho está sujeito a algumas limitações físico-químicas (equações 48 a 50). Portanto, é necessário realizar a análise dinâmica apenas dentro destas limitações.

$$0,0018[\text{mol/min}] \leq u_1 \leq 0,0024[\text{mol/min}] \quad (48)$$

$$0,00876[\text{mol/min}] \leq u_2 \leq 0,0108[\text{mol/min}] \quad (49)$$

$$0 \leq C_i \leq C_{i \max} \quad (50)$$

Onde:

u_1 – fluxo molar de etanol

u_2 – fluxo molar de água

C_i – concentração do componente i

$C_{i \max}$ – máxima concentração do componente i

6.4.1.1 Existência de ponto de equilíbrio estável

A existência de um ponto de equilíbrio estável revela se o processo em estudo (conjunto reator catalítico + membrana de separação) é controlável. As Tabelas 5 a 8 apresentam os pontos de equilíbrios (concentrações x_i^{eq} positivas) com os seus respectivos fatores de estabilidade (λ negativos).

Caso 1

Tabela 5 – Pontos de equilíbrios e fatores de estabilidade nas condições de entrada 1

Entradas	Ponto de Equilíbrio	Fatores de estabilidade
$u_1 = 0,237569 \cdot 10^{-2}$	$x_1^{eq} = 0,2148234248 \cdot 10^{-1}$	$\lambda_1 = -3,58180044700000$
$u_2 = 0,883027 \cdot 10^{-2}$	$x_2^{eq} = 21,126448052$	$\lambda_2 = -59216,9862270505$
	$x_3^{eq} = 1,0838471420$	$\lambda_3 = -6344,32219030252$
	$x_4^{eq} = 52,743460460$	$\lambda_4 = -1891,35422756652$
	$x_5^{eq} = 10,769715900$	$\lambda_5 = -3,58180047382225$
	$x_6^{eq} = 10,762420580$	$\lambda_6 = -3,58180010660375$
	$x_7^{eq} = 6,6186780039 \cdot 10^{-3}$	$\lambda_7 = -3,58180100000030$

Fonte: Produção do próprio autor.

Caso 2

Tabela 6 – Pontos de equilíbrios e fatores de estabilidade nas condições de entrada 2

Entradas	Ponto de Equilíbrio	Fatores de estabilidade
$u_1 = 0,227532 \cdot 10^{-2}$	$x_1^{eq} = 0,2057345684 \cdot 10^{-1}$	$\lambda_1 = -3,70555115100000$
$u_2 = 0,106984 \cdot 10^{-1}$	$x_2^{eq} = 28,248531180$	$\lambda_2 = -1,41524016798 \cdot 10^5$
	$x_3^{eq} = 1,0035560510$	$\lambda_3 = -6799,60383318802$
	$x_4^{eq} = 50,486682500$	$\lambda_4 = -1891,35317842327$
	$x_5^{eq} = 8,3230807110$	$\lambda_5 = -3,70555116102984$
	$x_6^{eq} = 11,614609740$	$\lambda_6 = -3,58180100000030$
	$x_7^{eq} = 0,2479960033 \cdot 10^{-3}$	$\lambda_7 = -3,70555116102984$

Fonte: Produção do próprio autor.

Caso 3

Tabela 7 – Pontos de equilíbrios e fatores de estabilidade nas condições de entrada 3

Entradas	Ponto de Equilíbrio	Fatores de estabilidade
$u_1 = 0,234944 \cdot 10^{-2}$	$x_1^{eq} = 0,2124445563 \cdot 10^{-1}$	$\lambda_1 = -3,62470501400000$
$u_2 = 0,940688 \cdot 10^{-2}$	$x_2^{eq} = 23,255674480$	$\lambda_2 = -78976,0092136158$
	$x_3^{eq} = 1,0591579390$	$\lambda_3 = -6476,44179915351$
	$x_4^{eq} = 52,110094570$	$\lambda_4 = -1891,35901257375$
	$x_5^{eq} = 9,9570277100$	$\lambda_5 = -3,62470565215685$
	$x_6^{eq} = 11,084912790$	$\lambda_6 = -3,62470565215685$
	$x_7^{eq} = 0,4587009393 \cdot 10^{-3}$	$\lambda_7 = -3,62470600000032$

Fonte: Produção do próprio autor.

Caso 4

Tabela 8 – Pontos de equilíbrios e fatores de estabilidade nas condições de entrada 4

Entradas	Ponto de Equilíbrio	Fatores de estabilidade
$u_1 = 0,188513 \cdot 10^{-2}$	$x_1^{eq} = 0,10439853969 \cdot 10^{-1}$	$\lambda_1 = -3,26269838500000$
$u_2 = 0,104398 \cdot 10^{-1}$	$x_2^{eq} = 33,8371853800$	$\lambda_2 = -2,43215565336 \cdot 10^5$
	$x_3^{eq} = 0,94431484070$	$\lambda_3 = -7178,61669134292$
	$x_4^{eq} = 48,4912131500$	$\lambda_4 = -1890,53717322578$
	$x_5^{eq} = 6,84750020900$	$\lambda_5 = -3,26269843152635$
	$x_6^{eq} = 11,9134693500$	$\lambda_6 = -3,262680000000095$
	$x_7^{eq} = 11,9134693500 \cdot 10^{-3}$	$\lambda_7 = -3,26269835988228$

Fonte: Produção do próprio autor.

Em todos os casos, a matriz Jacobiana tem a seguinte forma:

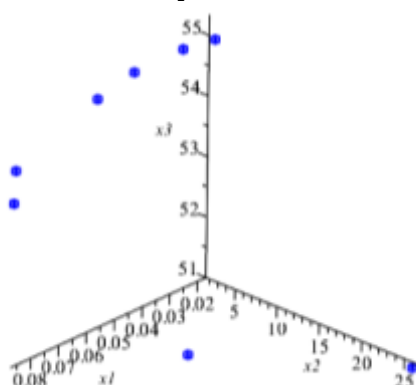
$$J = \begin{bmatrix} -1,204163429 \cdot 10^8 & 1,210662515 \cdot 10^{-22} & 0 & 0 \\ 1878,381411 & -1,204146452 \cdot 10^8 & 0 & 3,983461789 \cdot 10^{-23} \\ -6,606166648 \cdot 10^{-16} & -4,234918468 \cdot 10^{-11} & -1,204146452 \cdot 10^8 & 3,983461789 \cdot 10^{-23} \\ 1885,513426 & 4,234918468 \cdot 10^{-11} & 0 & -1,204146452 \cdot 10^8 \dots \\ 180,7126126 & -4,234918468 \cdot 10^{-11} & 0 & 3,983461789 \cdot 10^{-23} \\ 6,606166648 \cdot 10^{-16} & 4,234918468 \cdot 10^{-11} & 0 & -3,983461789 \cdot 10^{-23} \\ 1704,800813 & -4,439155273 \cdot 10^{-22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2,850460223 \cdot 10^{-17} \\ -0,2821911418 \cdot 10^{-3} & 1,773526792 \cdot 10^{-10} & -2,85055441 \cdot 10^{-17} \\ -0,2821911418 \cdot 10^{-3} & 1,773526792 \cdot 10^{-10} & -3,135560298 \cdot 10^{-16} \\ 0,2821911418 \cdot 10^{-3} & -1,773526792 \cdot 10^{-10} & 5,225938293 \cdot 10^{-16} \\ -1,204146452 \cdot 10^8 & 1,773526792 \cdot 10^{-10} & 4,277829410 \cdot 10^{-23} \\ 0,2821911418 \cdot 10^{-3} & -1,204146452 \cdot 10^8 & 2,090373532 \cdot 10^{-16} \\ 0 & 0 & -1,204146452 \cdot 10^8 \end{bmatrix} \quad (51)$$

Onde:

J – Matriz jacobiana

Alguns dos pontos de equilíbrios válidos são apresentados na Figura 16 para observar o seu comportamento.

Figura 16 – Representação dos valores de equilíbrio



Fonte: Produção do próprio autor.

Nesta figura foram consideradas somente as concentrações de etanol (x1), água (x2) e hidrogênio (x3).

6.4.1.2 Pontos de equilíbrios não válidos

Os pontos de equilíbrios não válidos representam concentrações sem sentido físico (negativas ou imaginárias). Estes pontos não são considerados para análises de estabilidade, mas é importante representá-los para que o leitor entenda e reconheça a existência destes pontos.

Pontos de equilíbrios negativos

O ponto de equilíbrio não válido representa concentrações sem sentido físico (negativas). A Tabela 9 apresenta três desses pontos de equilíbrios não válidos.

Tabela 9 – Pontos de equilíbrios negativos

Ponto de Equilíbrio 1	Ponto de Equilíbrio 2	Ponto de Equilíbrio 3
$x_1^{eq} = 0,00060967764$	$x_1^{eq} = 0,1803475593 \cdot 10^{-5}$	$x_1^{eq} = 2,553477968 \cdot 10^{-7}$
$x_2^{eq} = -19,775577200$	$x_2^{eq} = -139,51642690$	$x_2^{eq} = -1,82019308 \cdot 10^6$
$x_3^{eq} = -19,781910770$	$x_3^{eq} = -139,51644760$	$x_3^{eq} = -1,82019308 \cdot 10^6$
$x_4^{eq} = 33,2465983300$	$x_4^{eq} = 232,56496110$	$x_4^{eq} = 1,820193088 \cdot 10^6$
$x_5^{eq} = 0,41508732270$	$x_5^{eq} = 0,5632265961 \cdot 10^{-1}$	$x_5^{eq} = -1,82019308 \cdot 10^6$
$x_6^{eq} = 13,0495788200$	$x_6^{eq} = 92,992190830$	$x_6^{eq} = 1,820193088 \cdot 10^6$
$x_7^{eq} = -6,7323105320$	$x_7^{eq} = -46,524256760$	$x_7^{eq} = -1,149927638 \cdot 10^{-23}$

Fonte: Produção do próprio autor.

A parte negativa dos pontos de equilíbrios mostra que as concentrações não têm sentido físico lógico, e, conseqüentemente esses pontos devem ser descartados da análise dinâmica.

Pontos de equilíbrios imaginários

Finalmente, dentro das soluções encontradas tem-se também pontos de equilíbrios imaginários da forma:

$$x_i^{eq} = -a_i - Im \quad (51)$$

Onde:

a_i – número inteiro

x_i^{eq} – ponto de equilíbrio da concentração i

Im – parte imaginária da solução

Como nos pontos de equilíbrios negativos, os pontos de equilíbrios imaginários não têm sentido físico lógico, conseqüentemente não são considerados para análises subsequentes (estabilidade).

Assim, dos resultados da análise dinâmica conclui-se que o processo de reforma para produção de hidrogênio pode ser controlado dentro das suas limitações físico químicas e de suas condições operacionais.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a simulação do modelo matemático do processo de reforma a vapor de etanol em conjunto com a etapa de purificação (membrana de separação Pd–Ag) visando à produção de hidrogênio puro foi realizada com sucesso, possibilitando observar o comportamento dinâmico do sistema como um todo. Os balanços de massa e energia foram expressos com um conjunto de equações diferenciais parciais (EDP), e representam o comportamento do sistema. O conjunto de EDP foram convertidas a equações diferenciais ordinárias (EDO) com a finalidade de resolução com ajuda da função ODE15s própria do Matlab®.

Para a simulação das duas etapas (reator catalítico + membrana de separação) foi considerado uma discretização de 10 unidades de volume para cada fase (20 no total, para todo o sistema). Este valor é importante para o número de equações que representam o comportamento do sistema. Da simulação, pode-se concluir que 10 unidades de volume são suficientes para modelar o processo de produção de hidrogênio, pois a partir da quinta unidade de elemento de volume, observou-se que as concentrações entram em estado estacionário.

Pode-se concluir ainda que o comprimento do reator catalítico (reformador) é mais que suficiente (154 mm) para que ocorra a reação completa da reforma a vapor. A simulação mostra que o reator analisado poderia ter metade do comprimento (77 mm), e mesmo assim a reação completa da reforma a vapor seria realizada. No projeto de um protótipo, o fato de reduzir o comprimento do reator, ajudaria também a economizar o catalisador. Implicando assim que o conjunto considerado nesse estudo poderia ocupar menos espaço físico, reduzindo custos operacionais e permitindo assim a redução do custo da produção de hidrogênio no processo.

Dos gráficos (Figura 8 para o modelo 1 e Figura10 para o modelo 2) apresentados na simulação do balanço de massa do reator catalítico, pode-se concluir que claramente há a ocorrência das reações catalíticas apresentadas no Capítulo 3, indicando que a concentração de hidrogênio vai aumentando enquanto as concentrações de etanol e água vão diminuindo na passagem pelo reformador. Do mesmo modo, na simulação do balanço de energia é possível

verificar que nas primeiras duas divisões de elementos de volume ocorre um decréscimo da temperatura, corroborando para a afirmação que as reações são endotérmicas.

Os gráficos apresentados na Figura 14 e Figura 15 da simulação da etapa de purificação (membrana de separação Pd–Ag) representam claramente o aumento da concentração de hidrogênio na saída da membrana, e uma diminuição deste componente nesta, cumprindo assim o objetivo de ter hidrogênio puro na saída do conjunto (reformador + membrana). Em relação ao balanço energético da membrana, conclui-se não apresentar mudanças significativas de temperatura entre a entrada e a saída, indicando não existir nenhuma reação a mais, visto que essas já ocorreram em sua totalidade no reformador a vapor, como deve ser na prática.

Com relação ao modelo ainda, conclui-se que o tipo de modelagem aplicado através da simulação do processo de reforma, mostra existir uma divergência mínima entre considerar somente o balanço de massa (modelo 1) e o balanço de massa e energia (modelo 2) para representar o processo de produção de hidrogênio. A divergência entre essas considerações é de apenas 1,3% com relação à concentração de hidrogênio na saída do processo. Portanto, é válido considerar somente o balanço de massa para representar o processo completo. Essa consideração permite uma modelagem menos realista, mas ajuda a diminuir a ordem de dificuldade de resolução dos conjuntos de equações envolvidas no processo e facilita a análise dinâmica.

Conclui-se ainda que para uma análise dinâmica do sistema de equações, é possível determinar os pontos de equilíbrios e seu fator de estabilidade. Para o caso em estudo considerou-se que o processo opere em condições normais de funcionamento, isto é, as entradas de etanol e água u_j devem estar entre os intervalos $0,0018 \leq u_1 \leq 0,0024$ [mol/min] de etanol e $0,00876 \leq u_2 \leq 0,0108$ [mol/min] de água), respectivamente.

Finalmente, com estas considerações, conclui-se que se o processo de produção de hidrogênio puro recebe valores de entradas lógicas de etanol e água, este tem um único ponto de equilíbrio que pertence ao conjunto de números reais positivos e é representado da forma $\{x_1^{eq}, x_2^{eq}, x_3^{eq}, x_4^{eq}, x_5^{eq}, x_6^{eq}, x_7^{eq}\}$. Através da determinação dos fatores de estabilidade, concluiu-se que este ponto de equilíbrio é estável. Portanto, o sistema poderia ser controlado dentro dos intervalos considerados.

7.2 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Para completar a análise dinâmica do modelo sugere-se realizar estudo considerando vários valores de temperatura e pressão do processo, o que pode ajudar no conhecimento das características operacionais do sistema quando um desses parâmetros é alterado.

Aplicar estudos de modelagem para outros tipos de reatores utilizando outros combustíveis para a reforma, tanto para produção de hidrogênio bem como para sistemas de produção de gás de síntese.

Repetir a modelagem considerando o uso de bagaço de cana e outros combustíveis como fonte de calor do processo de reforma a vapor de etanol.

Aplicar o modelo para simulações de grande porte associadas a uma indústria real do setor sucroalcooleiro.

Aplicar o modelo proposto para reatores maiores como é o caso do reformador disponível no Laboratório de Otimização de Sistemas Energéticos (LOSE).

Entre outros.

REFERÊNCIAS

BASILE, A. et al. Pd-based selective membrane state-of-art, in: M. DeFalco, L. Marrelli, G. Iaquaniello (Eds.), *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*, Springer London, 2011, p. 21-55.

BRAGA, L. B. **Análise econômica do uso de célula a combustível para acionamento de ônibus urbano**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Energia, UNESP, Guaratinguetá, 2010.

BRAGA, L. B. **Aspectos técnicos, econômicos e ecológicos de processos de produção de hidrogênio**. Tese (Doutorado) - Curso em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

CASTRO, H. F. **Indústria Açucareira. Processos Químicos Industriais II**. Apostila 2. Escola de Engenharia de Lorena- Universidade de São Paulo (USP), 2001.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A.; SKNARINA, S. F. **Termodinâmica**. México [etc.]: McGraw Hill, 2009. (em espanhol)

COPA, R. J. et al. **Aspectos Termodinámicos de la Incorporación de Gasificadores con Ciclo Combinado en Industrias Productoras de Azúcar y Alcohol**. VIII Congreso Latinoamericano de Ingeniería Mecánica, v. 1, p. 618-623, 2014.

DOMÍNGUEZ, M. et al. Ethanol steam reforming over cobalt talc in a plate microreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 176-177, p. 280-285, 2011.

DOMÍNGUEZ, M. et al. Ethanol steam reforming at very low temperature over cobalt talc in a membrane reactor. **Catalysis Today**, v. 193, p. 101-106, 2012.

ESPINAL, R. et al. Durable ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor at moderate temperature over cobalt hydrotalcite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 10902-10910, 2014.

ESPINAL, R. et al. Cobalt hydrotalcite for the steam reforming of ethanol with scarce carbon production. **RSC Advances**, v. 7, p. 2946-2956, 2012.

ESPINAL, R. et al. Cobalt hydrotalcite as catalysts bioethanol steam reforming: The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, p. 59-67, 2012.

FRANCESCONI, J. A. **Modelado, Síntesis y Optimización del Proceso de Reformado de Bioetanol para la Producción de Hidrógeno Grado PEM**. Tese (Doutorado) – Curso em Engenharia Química. Universidad Nacional del Litoral, 2008.

GALLEGOS, J. A.; DUARTE-MERMOUD, M. A. On the Lyapunov theory for fractional order systems, **Applied Mathematics and Computation**, v. 287-288, p. 161-170, 2016.

GARCÍA, M. V. **Modelado, análisis y control de un reformador de etanol en tres etapas para aplicaciones en pilas de combustible.** Tese (Doutorado) - Curso em Automàtica i Robòtica. Institut de Robòtica i Informàtica Industrial, UPC, Barcelona, 2011.

GARCÍA M. V. et al. Dynamic modeling of a three-stage low-temperature ethanol reformer for fuel cell application. **Journal of Power Sources**, v. 192, p. 208-215, 2009.

GARCÍA, M. V. et al. Dynamic modeling and controllability analysis of an ethanol reformer for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9768-9775, 2010.

GARCÍA, M. V.; SERRA, M.; LLORCA, J. Controllability study of an ethanol steam reforming process for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 4411-4417, 2011.

HESS, J.; BERNARD, O. Design and study of a risk management criterion for an unstable anaerobic wastewater treatment process. **Journal of Process Control**, v. 18, p. 71-79, 2008.

FRANCESCONI, J. A. et al. Analysis of the energy efficiency of an integrated ethanol processor for PEM fuel cell systems. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 151-161, 2007.

JEAN-JACQUES, E.; WEIPING, L. **Applied Nonlinear Control.** Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991.

JINGGANG, M. et al. Yaw controller design of stratospheric airship based on phase plane method. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 29, p. 738-745, 2016.

LI, M. **Model predictive control for ethanol steam reformers.** Tese (Mestre) - Curso em Automàtica i Robòtica. Institut de Robòtica i Informàtica Industrial, UPC, Barcelona, 2014.

LI, A.; LIM, J.; GRACE, R. Staged-separation membrane reactor for steam methane reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, pp 452-459, 2008.

LOPEZ, R. A. Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era. São Paulo: Artliber, 182 p., 2004.

LÓPEZ, E.; DIVINS, N. J.; LLORCA, J. Hydrogen production from ethanol over Pd-Rh/CeO₂ with a metallic membrane reactor, **Catalysis Today**, v. 193, p. 145-150, 2012.

MAHMOOD, A.; MONTASERI, G.; BAHRAMI, F. A phase plane analysis of neuron-astrocyte interactions. **Neural Networks**, v. 44, p. 157-165, 2013.

MARIÑO, F. et al. Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 665-668, 2001.

MAYWORM DE ARAÚJO, F. H. **Análise Técnica e Econômica do Armazenamento de Hidrogênio por Processo de Compressão.** Guaratinguetá. 74p. Dissertação (Mestrado) – Curso em Engenharia Mecânica Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2016.

MÉNDEZ-ACOSTA, H. O. et al. A robust feedforward/feedback control for an anaerobic digester. **Computers & Chemical Engineering**, v. 29, p.1613-1623, 2005.

MENGÜÇ, E. C.; ACIR, N. An augmented complex-valued Lyapunov stability theory based adaptive filter algorithm. **Signal Processing**, v. 137, p. 10-21, 2017.

NIETO, D. L. et al. A rigorous computational model for hydrogen production from bio-ethanol to feed a fuel cell stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3108-3129, 2012.

NIETO, D. L.; ZUMOFFEN, D.; BASUALDO, M. Plant-wide control design for fuel processor system with PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 14801-14811, 2012.

PÉREZ, C. **Modelització i Control d'un Reformador d'Etanol amb Vapor**. Tese. Institut de Robòtica i Informàtica Industrial, UPC, Barcelona, 2014.

RECIO, D. G. **Design of linear predictive controllers applied to ethanol steam reformers for hydrogen production**. Tese (Mestre) - Curso em Automàtica i Robòtica. Institut de Robòtica i Informàtica Industrial, UPC, Barcelona, 2011.

RECIO, G. D.; OCAMPO, C.; SERRA, M. Design of optimization-based controllers applied to an ethanol steam reformer for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 11141-11156, 2012.

REINHOLD, K. et al. Ethanol catalytic membrane reformer for direct PEM FC feeding. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5605-5615, 2013.

RINCON, A.; ANGULO, F.; OLIVAR, G. Control of an anaerobic digester through normal form of fold bifurcation. **Journal of Process Control**, v. 19, p.1355-1367, 2009.

RINCON, A.; ANGULO, F.; OLIVAR, G. Análisis y control de un biorreactor anaerobio de lecho fijo de flujo ascendente. **DYNA**, v. 76, p. 123– 132, 2009.

RULLO, P. et al. Model predictive control to ensure high quality hydrogen production for fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 8635-8649, 2014.

SERRA, M. et al. Model predictive control for ethanol steam reformers with membrane separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016.

Sharma, R. Lyapunov theory based stable Markov game fuzzy control for non-linear systems. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 55, p. 119-127, 2016.

SILVA, M. E. **Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para Acionamento de uma Célula a Combustível do Tipo PEM de 1 kW**. Guaratinguetá. 108p. Dissertação (Mestrado) – Curso em Engenharia Mecânica Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2005.

SILVA, M. E. **Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos.** Tese (Doutorado)- Curso em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

SILVEIRA, J. L. **Sustainable Hydrogen Production Processes.** Springer International Publishing, v. 1, 2017.

SILVEIRA, J. L. et al. The Benefits of Ethanol Use for Hydrogen Production in Urban Transportation. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, p. 2525-2534, 2009.

SILVEIRA, J. L. et al. Incorporation of hydrogen production process in a sugar cane industry: Steam reforming of ethanol. **Applied Thermal Engineering**, v. 71, p. 94-103, 2014.

SILVEIRA, J. L.; SOUZA, A. C.; SILVA, M. E. Thermodynamic analysis of direct steam reforming of ethanol in molten carbonate fuel cell. **J Fuel Cell Sci Technol** 5:21012(1–6), 2008.

SILVEIRA, J. L. et al. Technological Advancements in Biohydrogen Production and Bagasse Gasification Process in the Sugarcane Industry with Regard to Brazilian Conditions. **Biofuels in Brazil: Fundamental Aspects, Recent Developments, and Future Perspectives.** Springer International Publishing Switzerland, p 393-411, 2014.

TOSTI, S. et al . Pressure effect in ethanol steam reforming via dense Pd-based membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 377, p 65-74, 2011.

URIZ, I. et al. Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 603-609, 2011.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

KOTHARI, R.; BUDDHI, D.; SAWHNEY, R. L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, p. 553-563, 2008.

LEVIN, D. B.; PITT, L.; LOVE, M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, pp. 173 – 185, 2004.

MAIA, T. A. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportado em matrizes de Al₂O₃, CeO₂ e ZrO₂ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol.** São Carlos, 2007. 175 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

PUKRUSHPAN, J. et al. Control-oriented model of fuel processor for hydrogen generation in fuel cell applications. **Control Engineering Practice**, v. 14, p. 277-293, 2006.

SORENSEN, B. **Hydrogen and Fuel Cell: emerging technologies and applications.** Amsterdam, Boston: Elsevier Academic Press, 450 p, 2005.

Apêndice A

As equações que descrevem o primeiro volume do reator são representadas da seguinte forma:

$$\frac{dx_1}{dt} = -ra - dQdv \cdot x_1 - dC_{C_2H_5OH} d\tau \quad (52)$$

Onde:

$$ra = r_1 + r_2 \quad (53)$$

Onde:

$$r_1 := k_1 \cdot PP_{C_2H_5OH} \quad (54)$$

$$r_2 := k_2 \cdot PP_{C_2H_5OH} \quad (55)$$

Onde:

$$k_1 := k_{\infty 1} \cdot \exp\left(-E_{a1} \cdot \left(\frac{1}{(R \cdot T)} - \frac{1}{(R \cdot T_{ref})}\right)\right) \quad (56)$$

$$k_2 := k_{\infty 2} \cdot \exp\left(-E_{a1} \cdot \left(\frac{1}{(R \cdot T)} - \frac{1}{(R \cdot T_{ref})}\right)\right) \quad (57)$$

$PP_{C_2H_5OH}$ – Representa a pressão parcial da concentração do etanol.

$$PP_{C_2H_5OH} := \frac{P \cdot x_1}{C_{tot1}} \quad (58)$$

Onde:

$$C_{tot1} := \frac{P_1}{(R \cdot T)} \quad (59)$$

Onde:

$$dQdv = \frac{(Q_s - Q_{in})}{\frac{V}{Np}} \quad (60)$$

Onde:

V – Volumen

Np – Numero de volumens

$$Q_{in} = F_{totalin} * \left(\frac{R \cdot T_0}{P_1} \right) \quad (61)$$

$$Q_s = Q_{in} \cdot \left(\frac{F_{total}}{F_{totalin}} \right) \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (62)$$

Onde:

$$F_{totalin} = u_1 + u_2 \quad (63)$$

$$F_{total} = F_{totalin} + \left((-ra - rb + rc + rd + re + rf + rg) * \left(\frac{V}{Np} \right) \right) \quad (64)$$

Onde:

$$dC_{C_2H_5OH}d\tau = \frac{x_1}{d\tau} - \frac{u_1}{\frac{V}{Np}} \quad (65)$$

Onde:

$$d\tau = \frac{\frac{V}{Np}}{Qs} \quad (66)$$

O resultado final é uma equação do tipo e estão representadas na equação (69) até (75) :

$$\frac{dx_i}{dt} = f(x_i, u_j) \quad (67)$$

Onde:

x_i – representa as concentrações

u_j – entrada de água e etanol

Concentração do C_2H_5OH

$$\dot{x}_1 = -(14,80389 \cdot x_1 + 0,13492806 \cdot x_7 \cdot x_2^3) \cdot x_1 - 1885,51048 \cdot x_1 - \frac{x_1}{8,30462473 \cdot 10^{-9} + 5,07326947 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,62396161 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3} \quad (68)$$

Concentração da H_2O

$$\begin{aligned} \dot{x}_2 = & -(14,80389577 \cdot x_1 + 0,1349280696 \cdot x_7 \cdot x_2^3) \cdot x_2 - 110,5111602 \cdot x_5 \cdot x_2 + 44,35654121 \cdot x_6 \cdot x_4 - 18,83230337 \cdot x_7 \cdot x_2^3 \dots \\ & - \frac{x_2}{8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3} + 307,4797708 \end{aligned} \quad (69)$$

Concentração do CH_4

$$\dot{x}_3 = -(14,8038957 \cdot x_1 + 0,134928069 \cdot x_7 \cdot x_2^3) \cdot x_3 + 180,712330 \cdot x_1 - \frac{x_3}{8,30462473 \cdot 10^{-9} + 5,07326947 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,62396161 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3} \quad (70)$$

Concentração do H_2

$$\dot{x}_4 = -(14,80389577 \cdot x_1 + 0,1349280696 \cdot x_7 \cdot x_2^3) \cdot x_4 + 1885,510485 \cdot x_1 + 110,5111602 \cdot x_5 \cdot x_2 - 44,35654121 \cdot x_6 \cdot x_4 \dots$$

$$+ 31,38717228 \cdot x_7 \cdot x_2^3 - \frac{x_4}{8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3}$$

(71)

Concentração do CO

$$\dot{x}_5 = -(14,80389577 \cdot x_1 + 0,1349280696 \cdot x_7 \cdot x_2^3) \cdot x_5 + 180,7123307 \cdot x_1 - 110,5111602 \cdot x_5 \cdot x_2 + 44,35654121 \cdot x_6 \cdot x_4 \dots$$

$$- \frac{x_5}{8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3}$$

(72)

Concentração do CO_2

$$\dot{x}_6 = -(14,80389577 \cdot x_1 + 0,1349280696 \cdot x_7 \cdot x_2^3) \cdot x_6 + 110,5111602 \cdot x_5 \cdot x_2 - 44,35654121 \cdot x_6 \cdot x_4 + 12,55486891 \cdot x_7 \cdot x_2^3 \dots$$

$$- \frac{x_6}{8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3}$$

(73)

Concentração do CH_3CHO

$$\dot{x}_7 = -(14,80389577 \cdot x_1 + 0,1349280696 \cdot x_7 \cdot x_2^3) \cdot x_7 + 1704,798154 \cdot x_1 - 6,277434457 \cdot x_7 \cdot x_2^3 \dots$$

$$- \frac{x_7}{8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3}$$

(74)

Apêndice B

As equações j_{ik} deste Apêndice B representam as derivadas parciais $\frac{\partial f_i}{\partial x_k}$.

$$j_{11} = -29,60779154 \cdot x_1 - 0,1349280696 \cdot x_7 \cdot x_2^3 - 1885,510485 - \frac{1}{8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3} \dots$$

$$+ \frac{5,073269479e-8 \cdot x_1}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2}$$
(75)

$$j_{12} = -0,4047842088 x_7 \cdot x_2^2 \cdot x_1 + \frac{1,387188483 \cdot 10^{-9} \cdot x_1 \cdot x_7 \cdot x_2^2}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2}$$
(76)

$$j_{17} = -0,1349280696 \cdot x_2^3 \cdot x_1 - \frac{4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_1 \cdot x_2^3}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2}$$
(77)

$$j_{12} = -14,80389577 \cdot x_2 + \frac{5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_2}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2}$$
(78)

$$j_{22} = -0,5397122784 \cdot x_7 \cdot x_2^3 - 14,80389577 \cdot x_1 - 110,5111602 \cdot x_5 - 56,49691011 \cdot x_7 \cdot x_2^2 \dots$$

$$- \frac{1}{8,30462473 \cdot 10^{-9} + 5,07326947 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,62396161 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3} + \frac{1.387188483e-9 \cdot x_2^3 \cdot x_7}{\left(8,3046247 \cdot 10^{-9} + 5,0732694 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3\right)^2} \quad (79)$$

$$j_{24} = 44,35654121 \cdot x_6 \quad (80)$$

$$j_{25} = -110,5111602 \cdot x_2 \quad (81)$$

$$j_{26} = 44,35654121 \cdot x_4 \quad (82)$$

$$j_{27} = -0,1349280696 \cdot x_2^4 - 18,83230337 \cdot x_2^3 + \frac{4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_2^4}{\left(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3\right)^2} \quad (83)$$

$$j_{31} = -14,80389577 \cdot x_3 + \frac{5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_3}{\left(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3\right)^2} \quad (84)$$

$$j_{32} = -0,4047842 \cdot x_7 \cdot x_2^2 \cdot x_3 - 110,5111 \cdot x_5 - 56,49691 \cdot x_7 \cdot x_2^2 + \frac{1,387188 \cdot 10^{-9} \cdot x_3 \cdot x_7 \cdot x_2^2}{(8,304624 \cdot 10^{-9} + 5,073269 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2}$$
(85)

$$j_{33} = -14,80389577 \cdot x_1 - 0,1349280696 \cdot x_7 \cdot x_2^3 - \frac{1}{8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,07326947 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3}$$
(86)

$$j_{34} = 44,3565412 \cdot x_6$$
(87)

$$j_{35} = -110,5111602 \cdot x_2$$
(88)

$$j_{36} = 44,35654121 \cdot x_4$$
(89)

$$j_{37} = -0,1349280696 \cdot x_2^3 \cdot x_3 - 18,83230337 \cdot x_2^3 + \frac{4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_3 \cdot x_2^3}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2}$$
(90)

$$j_{41} = -14,80389577 \cdot x_4 + 1885,510485 + \frac{5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_4}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2}$$
(91)

$$j_{42} = -0,4047842 \cdot x_7 \cdot x_2^2 \cdot x_4 + 110,5111 \cdot x_5 + 94,16151 \cdot x_7 \cdot x_2^2 + \frac{1,38718848 \cdot 10^{-9} \cdot x_4 \cdot x_7 \cdot x_2^2}{(8,3046247 \cdot 10^{-9} + 5,0732694 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,6239616 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2} \quad (92)$$

$$j_{44} = -14,803895 \cdot x_1 - 0,13492806 \cdot x_7 \cdot x_2^3 - 44 \cdot 356541 \cdot x_6 - \frac{1}{8,30462473 \cdot 10^{-9} + 5,0732694 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,6239616 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3} \quad (93)$$

$$j_{45} = 110,511160 \cdot x_2 \quad (94)$$

$$j_{46} = -44,35654121 \cdot x_4 \quad (95)$$

$$j_{47} = -0,1349280696 x_2^3 \cdot x_4 + 31,38717228 \cdot x_2^3 + \frac{4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_4 \cdot x_2^3}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2} \quad (96)$$

$$j_{51} = -14,80389577 \cdot x_5 + 180,7123307 + \frac{5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_5}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2} \quad (97)$$

$$j_{52} = -0,4047842088 x_7 \cdot x_2^3 \cdot x_5 - 110,5111602 \cdot x_5 + \frac{1,387188483 \cdot 10^{-9} \cdot x_5 \cdot x_7 \cdot x_2^2}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2} \quad (98)$$

$$j_{54} = 44,35654121 \cdot x_6 \quad (99)$$

$$j_{55} = -14,80389577 \cdot x_1 - 0,1349280696 \cdot x_7 \cdot x_2^3 - 110,5111602 \cdot x_2 - \frac{1}{8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3} \quad (100)$$

$$j_{56} = 44,35654121 \cdot x_4 \quad (101)$$

$$j_{57} = -0,1349280696 \cdot x_2^3 \cdot x_5 + \frac{4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_5 \cdot x_2^3}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2} \quad (102)$$

$$j_{61} = -14,80389577 \cdot x_6 + \frac{5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_6}{(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2} \quad (103)$$

$$j_{62} = -0,4047842 \cdot x_7 \cdot x_2^2 \cdot x_6 + 110,5111 \cdot x_5 + 37,66460 \cdot x_7 \cdot x_2^2 + \frac{1,38718848 \cdot 10^{-9} \cdot x_6 \cdot x_7 \cdot x_2^2}{(8,3046247 \cdot 10^{-9} + 5,0732694 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,6239616 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3)^2} \quad (104)$$

$$j_{64} = -44,35654121 \cdot x_6 \quad (105)$$

$$j_{65} = -110,5111602 \cdot x_2 \quad (106)$$

$$j_{66} = -14,803895 \cdot x_1 - 0,134928069 \cdot x_7 \cdot x_2^3 - 44,3565412 \cdot x_4 - \frac{1}{8,30462473 \cdot 10^{-9} + 5,07326947 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,62396161 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3} \quad (107)$$

$$j_{67} = -0,1349280696 \cdot x_2^3 \cdot x_6^6 + 12,55486891 \cdot x_2^3 + \frac{4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_6 \cdot x_2^3}{\left(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3\right)^2} \quad (108)$$

$$j_{71} = -14,80389577 \cdot x_7 + 1704,798154 + \frac{5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_7}{\left(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3\right)^2} \quad (109)$$

$$j_{72} = -0,40478420 \cdot x_7^2 \cdot x_2^2 - 18,8323033 \cdot x_7 \cdot x_2^2 + \frac{1,387188483 \cdot 10^{-9} \cdot x_7^2 \cdot x_2^2}{\left(8,304624731 \cdot 10^{-9} + 5,073269479 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,623961611 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3\right)^2} \quad (110)$$

$$\begin{aligned}
j_{77} = & -0,269856139 \cdot x_7 \cdot x_2^3 - 14,8038957 \cdot x_1 - 6,27743445 \cdot x_2^3 - \frac{1}{8,30462473 \cdot 10^{-9} + 5,07326947 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,62396161 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3} \cdots \\
& + \frac{4,62396161 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3}{\left(8,30462473 \cdot 10^{-9} + 5,07326947 \cdot 10^{-8} \cdot x_1 + 4,62396161 \cdot 10^{-10} \cdot x_7 \cdot x_2^3\right)^2}
\end{aligned} \tag{111}$$

Finalmente, a matriz Jacobiana $J(x_i, u_j)$ do sistema é representada por:

$$J(x_i, u_j) = \begin{bmatrix} j_{11} & j_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & j_{17} \\ j_{21} & j_{21} & j_{22} & j_{24} & j_{25} & j_{26} & j_{27} \\ j_{31} & j_{31} & j_{32} & j_{33} & 0 & 0 & j_{37} \\ j_{41} & j_{42} & 0 & j_{44} & j_{45} & j_{46} & j_{47} \\ j_{51} & j_{52} & 0 & j_{54} & j_{55} & j_{56} & j_{57} \\ j_{61} & j_{62} & 0 & j_{64} & j_{65} & j_{66} & j_{67} \\ j_{71} & j_{72} & 0 & 0 & 0 & 0 & j_{77} \end{bmatrix} \tag{112}$$