

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo deste trabalho será disponibilizado somente a partir de 22/08/2018.

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

Pizarro, Omar Rosendo Llerena
P695m 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	Coefficiente 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	$\left[\frac{mol}{min}\right]$
$\nu_{j,i}$	Coefficiente 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 conseqüentemente 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 dois 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-situ¹ 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 Otimização 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 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.