



Rodrigo Fagundes Figueira Pinho - 1712061

**Modelagem termodinâmica da reforma de etanol em
hidrogênio “verde” para uso no setor mobilidade**

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia
Mecânica da PUC-Rio

Orientador: Florian Alain Yannick Pradelle
Coorientador: Flávia de Miranda Gonçalves

Rio de Janeiro
Junho de 2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha profunda gratidão a Deus por me conceder força, sabedoria e determinação durante todo o processo de elaboração deste trabalho. Sua orientação divina e constante presença foram fundamentais para que eu pudesse superar os desafios e alcançar os resultados almejados.

Agradeço especialmente aos meus pais, que sempre estiveram ao meu lado. Seu incentivo foi essencial para a conclusão deste trabalho.

Ao meu professor orientador, Florian Pradelle, minha gratidão é imensurável. Sua expertise, paciência e orientação ao longo de todo o processo foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço por compartilhar seu conhecimento, oferecer feedback construtivo e dedicar seu tempo para me auxiliar na concretização desta pesquisa.

Não poderia deixar de mencionar minha coorientadora, Flavia de Miranda, cuja contribuição foi imprescindível para o êxito deste trabalho. Sua visão crítica e sugestões valiosas enriqueceram o conteúdo deste trabalho, e sou imensamente grato pela sua disponibilidade em discutir ideias e esclarecer dúvidas ao longo de todo o processo.

Aos meus amigos, verdadeiros companheiros de jornada, expresso minha profunda gratidão. Seu apoio incondicional, palavras de encorajamento e momentos de descontração foram essenciais para manter minha motivação em alta durante as adversidades encontradas. Agradeço por acreditarem em mim e por sempre me lembrarem da importância de buscar o equilíbrio entre o estudo e o lazer.

Agradeço também à PUC-Rio e o instituto TECGRAF por proporcionarem um ambiente acadêmico estimulante e propício ao aprendizado. Agradeço o acesso a recursos, bibliotecas, laboratórios e por fornecer as bases necessárias para a realização deste trabalho.

A McDermott, expresso minha gratidão por compreenderem os desafios que enfrentei ao conciliar as responsabilidades profissionais com a conclusão deste trabalho. Seu apoio e flexibilidade foram essenciais para que eu pudesse me dedicar a essa etapa importante da minha formação acadêmica.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. MOTIVAÇÃO	13
1.2. CONTEXTUALIZAÇÃO.....	14
1.2.1. Mobilidade	14
1.2.2. Hidrogênio.....	16
1.2.3. Etanol	19
1.3. OBJETIVO	21
1.3.1. Objetivo geral	21
1.3.2. Objetivos específicos	22
1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO	22
2. REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1. FORMAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	24
2.2. PROCESSO TERMOQUÍMICO DE RECUPERAÇÃO DE CALOR	27
2.3. CONCEITO TCR	28
2.4. REFORMA DO ETOH	29
2.5. REFORMADOR.....	29
2.6. ROTAS DE REFORMA	30
2.6.1. Reforma à Vapor	31
2.6.2. Oxidação Parcial.....	31
2.6.3. Reforma Auto termal.....	31
2.7. REATOR DE MEMBRANA CATALÍTICA (CMR).....	32
2.8. SISTEMA DE REFORMA A BORDO.....	33
2.9. CÉLULAS À COMBUSTÍVEL	35
2.9.1. SOFC	37
2.9.2. PEM	37
2.10. MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS	39
2.11. PRECIFICAÇÃO	39
3. MODELAGEM MATEMÁTICA E METODOLOGIA.....	41
3.1. MODELO MATEMÁTICO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS	41
3.2. CÁLCULO DO CALOR.....	43
3.3. CÁLCULO NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	46
3.3.1. Potência de trabalho	46
3.3.2. Calor envolvido	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48

4.1.	VALIDAÇÃO DO CÓDIGO	48
4.2.	FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO	51
4.2.1.	<i>Reforma a Vapor</i>	51
4.2.2.	<i>Oxidação Parcial</i>	53
4.2.3.	<i>Reforma Auto Termal</i>	55
4.3.	ENERGIA LIVRE DE GIBBS	56
4.4.	ANÁLISE AMBIENTAL	57
4.5.	CALOR ENVOLVIDO NA REFORMA	57
4.5.1.	<i>Calor de aquecimento</i>	58
4.5.2.	<i>Calor de reforma</i>	60
4.5.3.	<i>Calor de resfriamento</i>	62
4.5.4.	<i>Calor envolvido total</i>	65
4.6.	CÁLCULO NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL	67
4.6.1.	<i>Caso 1 - PEMFC + SR</i>	67
4.6.2.	<i>Caso 2 - PEMFC + POX</i>	69
4.6.3.	<i>Caso 3 - PEMFC + ATR</i>	71
4.6.4.	<i>Caso 4 - SOFC + SR</i>	72
4.6.5.	<i>Caso 5 - SOFC + POX</i>	73
4.6.6.	<i>Caso 6 - SOFC + ATR</i>	75
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	78
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
7.	ANEXOS	85
7.1.	CÓDIGO PARA A REFORMA A VAPOR DO ETANOL	85
7.2.	CÓDIGO PARA A OXIDAÇÃO PARCIAL DO ETANOL	89
7.3.	CÓDIGO PARA A REFORMA AUTOTERMAL	93
7.4.	CÓDIGO PARA O CÁLCULO DO CALOR ENVOLVIDO PELA ROTA DE REFORMA A VAPOR	98
7.5.	CÓDIGO PARA O CÁLCULO DO CALOR ENVOLVIDO PELA ROTA DE OXIDAÇÃO PARCIAL	100
7.6.	CÓDIGO PARA O CÁLCULO DO CALOR ENVOLVIDO PELA ROTA DE REFORMA AUTO TERMAL ...	103
7.7.	CÓDIGO PARA OS CÁLCULOS ENVOLVENDO A CAC VIA SR E ATR	105
7.8.	CÓDIGO PARA OS CÁLCULOS ENVOLVENDO A CAC VIA POX	106

RESUMO

Modelagem termodinâmica da reforma de etanol em hidrogênio “verde” para uso no setor mobilidade

A degradação ambiental é um problema global que leva à perda de biodiversidade, destruição de habitats naturais e aumento da poluição do ar e da água. O uso insustentável dos recursos naturais, a poluição industrial e o desmatamento são alguns dos principais fatores que contribuem para esse declínio. Os combustíveis renováveis são fontes de energia sustentáveis e amigas do ambiente. Isso inclui energia solar, eólica, hídrica e de biomassa. Esses recursos fornecem alternativas viáveis aos combustíveis fósseis, reduzem as emissões de gases de efeito estufa e reduzem a dependência de recursos não renováveis. O hidrogênio verde é uma forma de energia renovável produzida pela eletrólise da água usando eletricidade de fontes renováveis. É uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis que contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa e para a transição para uma economia mais limpa e sustentável. O objetivo do trabalho é realizar uma modelagem termodinâmica da produção e armazenamento de hidrogênio em células a combustível e através dos resultados termodinâmicos provar a eficácia de 6 casos envolvendo 3 rotas de reforma de etanol (Reforma a Vapor, Oxidação Parcial e Reforma Auto Termal) e 2 tipos de células a combustível (PEMFC e SOFC), gerando assim diferentes resultados e durante a conclusão, definir: os calores envolvidos na produção de hidrogênio e carregamento das células a combustível, a potência elétrica que a CaC irá alcançar em diferentes parâmetros (temperatura, taxa de oxigênio e vapor) e dessa forma, julgar o melhor caso de acordo com os resultados obtidos. Através da modelagem do equilíbrio termodinâmico por minimização da energia livre de Gibbs usando uma rotina desenvolvida no software MATLAB, é possível encontrar as composições dos produtos da reforma do etanol e a partir disso calcular a eficiência e a demanda por energia nas três rotas de reforma do etanol. A conclusão foi baseada nos cálculos dos calores e os critérios para a escolha do melhor caso foram, rendimento na produção de hidrogênio, espontaneidade de reação, menor taxa de emissão de gases poluentes (como o monóxido de carbono) e baixas demandas de energia/calor. Conclui-se que as condições ótimas de reforma do etanol são através da reforma a vapor em temperaturas entre 900K e 1100 K com uma razão de vapor por etanol superior a 6 (quanto maior melhor).

Palavras-Chave: Hidrogênio, Célula a Combustível, Reforma de etanol e Energia Livre de Gibbs

ABSTRACT

Thermodynamic modeling of ethanol reforming into “green” hydrogen for use in the mobility sector

Environmental degradation is a global problem that leads to loss of biodiversity, destruction of natural habitats and increased air and water pollution. The unsustainable use of natural resources, industrial pollution and deforestation are some of the main factors contributing to this decline. Renewable fuels are sustainable and environmentally friendly energy sources. This includes solar, wind, hydro and biomass energy. These resources provide viable alternatives to fossil fuels, reduce greenhouse gas emissions, and reduce dependence on non-renewable resources. Green hydrogen is a form of renewable energy produced by the electrolysis of water using electricity from renewable sources. It is a promising alternative to fossil fuels that contributes to the reduction of greenhouse gas emissions and to the transition to a cleaner and more sustainable economy. The objective of this work is to carry out a thermodynamic modeling of the production and storage of hydrogen in fuel cells and through the thermodynamic results it proves the effectiveness of 6 cases involving 3 ethanol reforming routes (Steam Reforming, Partial Oxidation and Auto Thermal Reforming) and 2 types of fuel cells (PEMFC and SOFC), thus generating different results and during the conclusion, define: the heat involved in the production of hydrogen and charging of the fuel cells, the electrical power that the CaC will reach in different parameters (temperature , oxygen and steam rate) and thus judge the best case according to the results obtained. By modeling the thermodynamic equilibrium by minimizing the Gibbs free energy using a routine developed in MATLAB software, it is possible to find the compositions of the ethanol reforming products and from that calculate the efficiency and energy demand in the three ethanol reforming routes. ethanol. The conclusion was based on heat calculations and the criteria for choosing the best case were hydrogen production yield, reaction spontaneity, lower emission rate of polluting gases (such as carbon monoxide) and low energy/heat demands. . It is concluded that the optimal conditions for reforming ethanol are through steam reforming at temperatures between 900K and 1100 K with a ratio of steam to ethanol greater than 6 (the higher the better).

Keywords: Hydrogen, Fuel Cell, Ethanol Reforming and Gibbs Free Energy

Lista de Siglas

ATR	Reforma auto termal
CaC	Célula a Combustível
CCUS	Utilização e Armazenamento de Carbono Capturado
CMR	Reator de membrana catalítica
CR	Compressão do motor
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ESR	Ethanol Steam Reforming
ETOH	Etanol
GEE	Gases de efeito estufa
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
LHV	Low heat value
MCI	Motor de combustão interna
NC	Número de componentes
ONU	Organização das Nações Unidas, ou simplesmente Nações Unidas
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PCHs	Pequenas centrais hidrelétricas
PEM	Eficiências elétricas das células de combustível
PEMFC	Células de combustível de membrana de troca de prótons
PNDU	Política Nacional de Desenvolvimento Urbano
PNMU	Política Nacional de Mobilidade Urbana
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
POX	Oxidação parcial
PROINFA	Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica
R	Constante universal dos gases
SOFC	Célula a Combustível do tipo óxido sólido
SR	Reforma a vapor
T	Temperatura
TCR	Recuperação termoquímica

UE	União Europeia
WGS	Water-Gas Shif
G	Energia livre total de Gibbs
μ_i	Potencial químico
n_i	Número de mols de equilíbrio
f_i^0	Fugacidade
y_i	Fração molar
\hat{f}_i	Coeficiente de fugacidade

Lista de Figuras

Figura 1 - Preço do barril de petróleo entre os anos de 1970 e 2018 [3].	14
Figura 2 - Problemas atuais na mobilidade [6].	15
Figura 3 – Métodos de produção de hidrogênio [15].	18
Figura 4 - Volume relativo de buscas de acordo com o Google Trends...	19
Figura 5 – Produção de etanol a partir do milho entre os anos de 2017 e 2022 [19].	20
Figura 6 - Vista esquemática do equipamento consumidor de combustível com recuperação termoquímica por reforma a vapor do etanol [20].	28
Figura 7 - Esquema da troca térmica do etanol SR, POX e ATR [13].	29
Figura 8 - Esquema conceitual de reator catalítico de membrana para produção de hidrogênio por ESR [16].	33
Figura 9 - Esquema do sistema de propulsão híbrido série com decomposição de etanol a bordo [4].	34
Figura 10 - Demonstrativo da Célula a Combustível do tipo óxido sólido (SOFC) [26].	37
Figura 11 - Representação esquemática do microprocessador de combustível: (a) representação 3-D, (b) simetria 2-D indicando o sistema modelado [15].	38
Figura 12 - Efeitos da temperatura e razão molar S/E nos rendimentos de H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ [13].	52
Figura 13 - Resultado do efeito da temperatura e umidade na produção de H ₂ , CO ₂ , CO e CH ₄ por Reforma a Vapor	52
Figura 14 - Efeitos da temperatura e da razão molar O/E nos rendimentos de H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ do etanol POX [13].	54
Figura 15 - Resultado do efeito da temperatura e umidade na produção de H ₂ , CO ₂ , CO e CH ₄ por Oxidação Parcial.	54
Figura 16 - Efeitos da temperatura e razão molar S/E nos rendimentos de H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ do etanol ATR com O/E = 0,25 [13].	55
Figura 17 - Resultado do efeito da temperatura e umidade na produção de H ₂ , CO ₂ , CO e CH ₄ por Reforma Auto termal.	56
Figura 18 - Calor de aquecimento SR	58
Figura 19 - Calor de aquecimento POx	59

Figura 20 - Calor de aquecimento ATR ($O/E=0,25$)	60
Figura 21 - Calor de reforma SR	61
Figura 22 - Calor de reforma, SUN [13].....	Erro! Indicador não definido.
Figura 23 - Calor de reforma POx	61
Figura 24 - Calor de reforma ATR ($O/E=0,25$)	62
Figura 25 - Calor de resfriamento SR.....	63
Figura 26 - Calor de resfriamento POx.....	64
Figura 27 - Calor de resfriamento ATR ($O/E=0,25$)	65
Figura 28 - Calor envolvido no SR	66
Figura 29 - Calor envolvido no POx	66
Figura 30 - Calor envolvido no ATR ($O/E=0,25$).....	67
Figura 31 - Calor envolvido no caso de PEMFC + SR	68
Figura 32 - Potência elétrica no caso de PEMFC + SR.....	68
Figura 33 - Calor total do sistema no caso 1	69
Figura 34 - Calor envolvido no caso de PEMFC + POX.....	69
Figura 35 - Potência elétrica no caso de PEMFC + POX	70
Figura 36 - Calor total do sistema no caso 2	70
Figura 37 - Calor envolvido no caso de PEMFC + ATR	71
Figura 38 - Potência elétrica no caso de PEMFC + ATR	71
Figura 39 - Calor total do sistema no caso 3.....	72
Figura 40 - Calor envolvido no caso de SOFC + SR	72
Figura 41 - Potência elétrica no caso de SOFC + SR	73
Figura 42 - Calor total do sistema no caso 4.....	73
Figura 43 - Calor envolvido no caso de SOFC + POX	74
Figura 44 - Potência elétrica no caso de SOFC + POX.....	74
Figura 45 - Calor total do sistema no caso 5.....	75
Figura 46 - Calor envolvido no caso de SOFC + ATR.....	75
Figura 47 - Potência elétrica no caso de SOFC + ATR.....	76
Figura 48 - Calor total do sistema no caso 6.....	77

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação de cores do hidrogênio, adaptado de EPE (2021)	
.....	16
Tabela 2 - Propriedades físicas do gás natural, gasolina em comparação com o hidrogênio [14].....	24
Tabela 3 - Classificação dos métodos de produção de hidrogênio verde [20].	26
Tabela 4 - Aplicações das células à combustível [9].	36
Tabela 5 - Comparação da coleta de H ₂ pelo etanol SR [13]	48
Tabela 6 - Comparação da coleta de H ₂ pelo etanol POX [13].....	49
Tabela 7 - Comparação da coleta de H ₂ pelo etanol ATR [13]	50
Tabela 8 - Energia Livre de Gibbs nas três rotas de reforma	57
Tabela 9 – Comparação da emissão de gases após reforma de cada rota	57

“Creio que os veículos com células de combustível terminarão com os 100 anos de reinado dos motores de combustão interna como a fonte de potência dominante para o transporte pessoal. Será uma situação de ganhar por todos os lados – os consumidores obterão uma fonte de potência eficiente, as comunidades terão emissões zero e os fabricantes de automóveis terão outra grande oportunidade de negócio – uma oportunidade de crescimento.”

- William C. Ford, Jr.

1. Introdução

1.1. Motivação

Nos últimos 30 anos o tema das mudanças climáticas tem ganhado força, principalmente após a realização do Rio 92, conferência internacional que juntou líderes mundiais para discutir planos que retardem a poluição ambiental num geral, incluindo a poluição atmosférica. De 1992 até então, a comunidade científica vem criando tecnologias para apoiar a causa das mudanças climáticas, inclusive o setor da mobilidade. A descarbonização do transporte está provando ser um dos maiores projetos de P&D do início do século XXI [1].

No ano de 2022, a ONU publicou um novo relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) que indica que as emissões nocivas de carbono de 2010-2019 foram as mais altas na história, com aumentos de emissões registrados “em todos os principais setores do mundo” [1].

Para o secretário-geral da ONU, António Guterres, esta é prova de que o mundo está em um caminho rápido para o desastre, que pode tornar o planeta inabitável. “Isso não é ficção ou exagero. É o que a ciência nos diz que resultará de nossas atuais políticas energéticas. Estamos no caminho para o aquecimento global de mais que o dobro do limite de 1,5 grau Celsius que foi acordado em Paris em 2015”, ressaltou [1].

Além das questões ambientais já citadas, as questões socioeconômicas estão em crise, tal fato não é novidade na história. Vale lembrar de acontecimentos que marcaram a sociedade causada por crise energética devido a intrigas políticas, causas naturais e até mesmo ganância, levando a crises econômicas, mais conflitos políticos e até mesmo guerras [2].

O Brasil passou em 2021 pela pior crise hídrica em mais de 90 anos, que resultou na crise energética. Com os baixos níveis dos reservatórios de hidrelétricas, o país se viu forçado a utilizar usinas termelétricas para evitar o risco de apagões ou racionamento [2].

A consequência veio na conta de luz, com a criação de uma nova tarifa, a de escassez hídrica, para lidar com os custos. Por sua vez, a alta nas contas teve um efeito em cadeia, afetando tanto consumidores quanto produtores, e contribuindo para a elevação da inflação [2].

Outra crise energética que afetou o mundo inteiro ocorreu em 1973, que devido a um conflito político entre Estados Unidos e países árabes (países que representavam maioria na Organização dos Países Exportadores de Petróleo, a OPEP), aumentaram o preço dos barris de petróleo no mundo inteiro, causando uma grande crise, principalmente nos Estados Unidos, que na época era a maior consumidora de petróleo do planeta. A Figura 1 mostra a volatilidade do preço do barril de petróleo no mundo desde 1995 até 2018 [3].

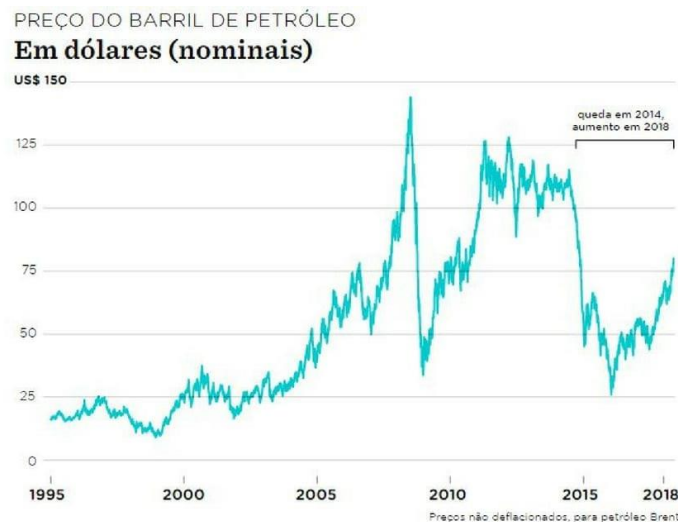


Figura 1 - Preço do barril de petróleo entre os anos de 1970 e 2018 [3].

1.2. Contextualização

1.2.1. Mobilidade

O motor de combustão interna (MCI) é um forte consumidor de combustíveis fósseis na atualidade, tal componente é utilizado principalmente no setor da mobilidade, e como tal, é responsável por boa parte da emissão de gases poluentes na atmosfera pelo escapamento dos automóveis, causando degradação da qualidade do ar [4].

Devido seu alto consumo, a dependência de combustíveis fósseis é um tema muito forte na economia mundial. A procura por combustíveis renováveis vem crescendo nos últimos anos por prevenção a escassez de fontes de energia por combustíveis fósseis [4].

Um dos setores com processos que mais queimam energia é o transporte, normalmente cobrindo 30 a 35% das necessidades primárias de energia da maioria dos países industrializados, com uma grande maioria do consumo relacionado ao

transporte rodoviário: de fato, o consumo médio de energia do transporte é normalmente comparável à demanda máxima de energia elétrica de uma rede elétrica nacional [5].

É possível afirmar que existem dois tipos de problemas principais causados pelo setor da mobilidade, os econômicos e ambientais [6]. A Figura 2 mostra quais os problemas atuais da mobilidade.

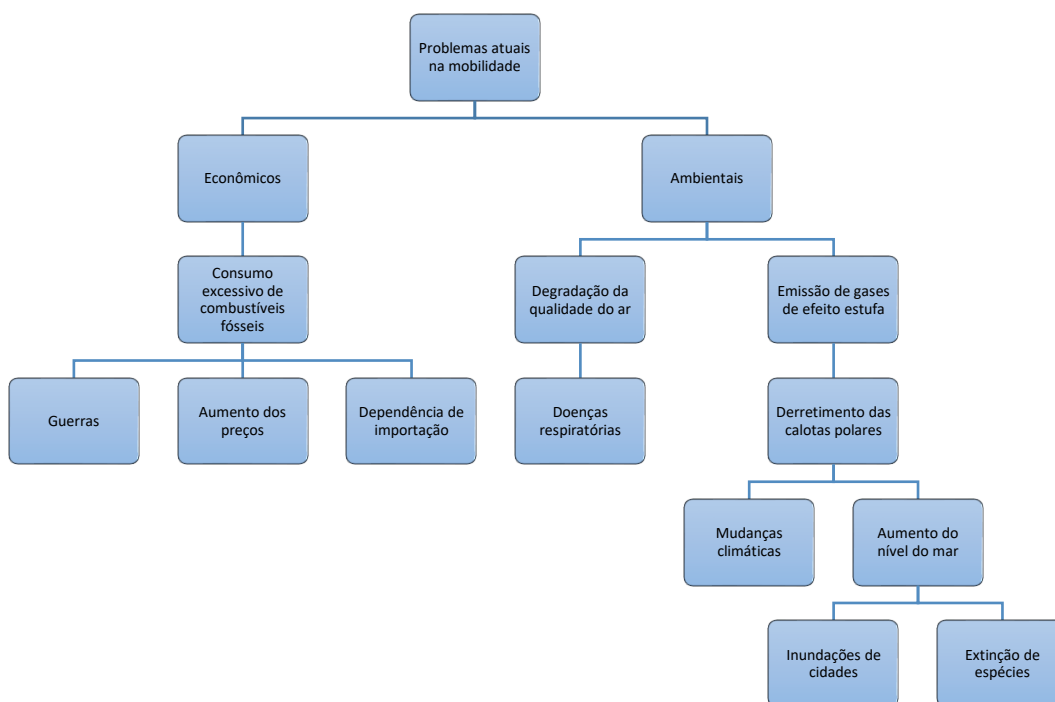


Figura 2 - Problemas atuais na mobilidade, adaptado de [6].

A dependência da Europa de fontes estrangeiras para mais de 80% de seu petróleo e as reservas de petróleo convencional estão cada vez mais concentradas em regiões politicamente instáveis [7].

O setor de transporte contribui com aproximadamente 13,1% das emissões de gases de efeito estufa (GEE) em todo o mundo (5 bilhões de toneladas de CO₂ por ano). Mais de dois terços das emissões de GEE relacionadas ao transporte são provenientes do transporte rodoviário [7].

Já é comprovado que 1/3 da energia do combustível fóssil introduzido em um MCI é desperdiçada com gases de escape do motor [8].

A melhor solução para contornar essas desvantagens é encontrar combustíveis alternativos que reduzam a emissão de poluentes atmosféricos e que sejam de origens renováveis.

O crescente interesse sobre o impacto ambiental da infraestrutura de transporte à base de petróleo, juntamente com a ameaça do preço do petróleo bruto, levou a uma preocupação renovada na infraestrutura de transporte híbrido. Assim, os veículos que têm a possibilidade de serem movidos por fontes de energia renováveis estão atraindo a atenção global [10].

Experiências com outras formas de combustíveis estão crescendo no mercado nos dias de hoje, sem contar com o apoio de grandes empresas automobilísticas voltadas a criação de novos carros híbridos como, Toyota, Hyundai, BMW, Mercedes, entre outras.



É evidente a necessidade da criação e estímulo do uso de novas fontes de energia renováveis, principalmente para as grandes cidades, onde o consumo de energia é mais elevado.

1.2.2. Hidrogênio

O hidrogênio tem sido relatado como um dos poucos portadores de energia limpa sustentável altamente eficiente, gerando apenas vapor de água como subproduto durante o processo de combustão ou oxidação. Um sistema global onde o hidrogênio é produzido a partir de fontes de energia renováveis estaria em completo equilíbrio com o meio ambiente e, portanto, sustentável [13].

As principais formas de produção de hidrogênio são classificadas de acordo com um esquema de cores, levando em consideração a matéria-prima utilizada, o processo de produção (tecnologia utilizada) e a ocorrência ou não de emissão de CO₂. A Tabela 1 - Classificação de cores do hidrogênio, adaptado de EPE (2021) mostra as cores que classificam o hidrogênio. A cor refere-se a uma classificação para fins de nomenclatura de cada tipo de hidrogênio, não existe ligação alguma com a cor física do produto [EPE, 2021].

Tabela 1 - Classificação de cores do hidrogênio, adaptado de EPE (2021)

Cor		Descrição
	Hidrogênio preto	Produzido por gaseificação do carvão mineral (antracito) sem CCUS
	Hidrogênio marrom	Produzido por gaseificação do carvão mineral (hulha), sem CCUS

	Hidrogênio cinza	Produzido por reforma a vapor do gás natural, sem CCUS
	Hidrogênio azul	Produzido por reforma a vapor do gás natural (eventualmente, também de outros combustíveis fósseis), com CCUS
	Hidrogênio turquesa	Produzido por pirólise do metano, sem gerar CO ₂
	Hidrogênio verde	Produzido via eletrólise da água com energia de fontes renováveis (particularmente, energias eólica e solar)
	Hidrogênio musgo	Produzido por reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis, com ou sem CCUS
	Hidrogênio rosa	Produzido com fonte de energia nuclear
	Hidrogênio branco	Produzido por extração de hidrogênio natural ou geológico

As vantagens do hidrogênio como combustível sobre outras fontes de combustível, as várias matérias-primas disponíveis e os métodos atuais para extração de hidrogênio são discutidos, indicando o caminho de produção de hidrogênio mais viável comercialmente para aplicações em células de combustível [14].

Ao passar da era dos combustíveis fósseis para um futuro de combustível mais verde, o uso do hidrogênio como transportador de energia é destacado por muitas vantagens. Uma das principais vantagens que desempenham um papel importante para o combustível de hidrogênio são [14]:

- Alta energia específica (menor poder calorífico por unidade de massa); pois o hidrogênio é mais leve que a gasolina e o diesel para a mesma quantidade de energia.
- Maior eficiência de utilização em comparação com os combustíveis fósseis.
- Fonte limpa de energia, pois o produto da oxidação do hidrogênio é apenas água e calor, independentemente do processo em que ocorre a oxidação; se a utiliza num motor de combustão ou numa célula de

combustível, ou o tipo de energia para a qual foi convertida; térmica, elétrica ou mecânica.

- Pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas e armazenado como comprimido, liquefeito e por meio de reações no estado sólido para ser usado em todos os tipos de aplicações.
- Elemento estável e não corrosivo, porém, aspectos de segurança precisam ser considerados.

A maior parte do hidrogênio produzida hoje é proveniente da reforma a vapor do gás natural, ou hidrogênio cinza e da oxidação parcial de combustíveis fósseis, a exemplo do carvão. A Figura 3 mostra uma representação esquemática de rotas tecnológicas de produção de hidrogênio.

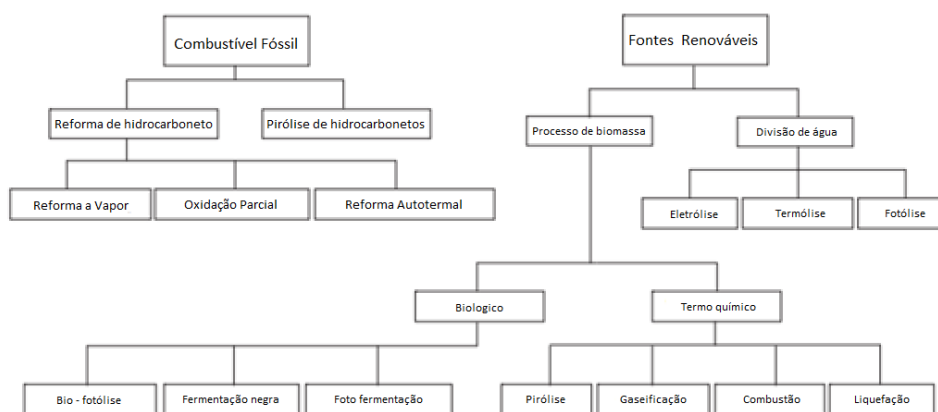


Figura 3 – Métodos de produção de hidrogênio [15].

Um modelo de energia baseado em hidrogênio poderia combinar ao mesmo tempo os combustíveis fósseis tradicionais com outras fontes renováveis, minimizando o impacto ambiental [6].

A maioria das perspectivas estabelece o hidrogênio proveniente de alternativas renováveis, como álcoois, sendo a chave para essa transição energética devido ao seu alto desempenho, quanto a transformação em diferentes formas de energia, ou seja, energia elétrica em células a combustível [6 e 16].

Muitos estudos visam gerar hidrogênio a partir do etanol, uma vez que pode ser produzido em grandes quantidades a partir de várias fontes de biomassa e, portanto, não contribui para o agravamento do efeito estufa e o aquecimento global [17]. A Figura 4 mostra que a pesquisa pelo tema hidrogênio verde tem sido considerável de 2020 até 2023, vale ressaltar que a procura por hidrogênio verde tem se destacado em relação as outras classificações de hidrogênio

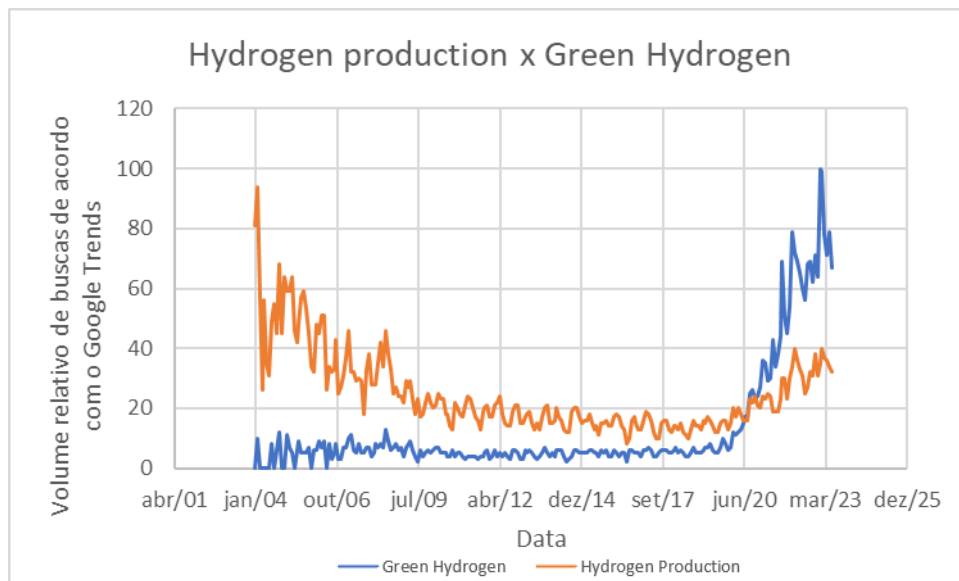


Figura 4 - Volume relativo de buscas de acordo com o Google Trends

1.2.3. Etanol

O etanol é um combustível promissor de origem renovável, que se comparado a outros combustíveis fósseis, neutro em CO_2 , sendo assim um ótimo candidato para produção de hidrogênio a bordo de veículos. Além disso, o teor de H_2 é relativamente alto, não é tóxico e pode ser manuseado convencionalmente, armazenado e produzido a partir de biomassa de baixo custo e resíduos de biomassa sem a necessidade de desidratação [8, 18 e 15].

Por ser uma fonte de energia renovável além de um combustível promissor devido suas características já mencionadas, é um forte candidato para a produção de hidrogênio no cenário da mobilidade, como mostra a Figura 4, a busca por hidrogênio proveniente de recursos renováveis vem crescendo consideravelmente nos últimos anos.

Essa tecnologia é particularmente interessante para um país como o Brasil, que é um dos maiores produtores e exportadores de etanol do mundo e onde o etanol de cana-de-açúcar e milho são produzidos a preços extremamente competitivos. A Figura 5 mostra a produção de etanol de 2017 até 2022, ou seja, 675 milhões de litros de etanol foram produzidos apenas no período de 2021/2022

Produção de etanol (mil m³)

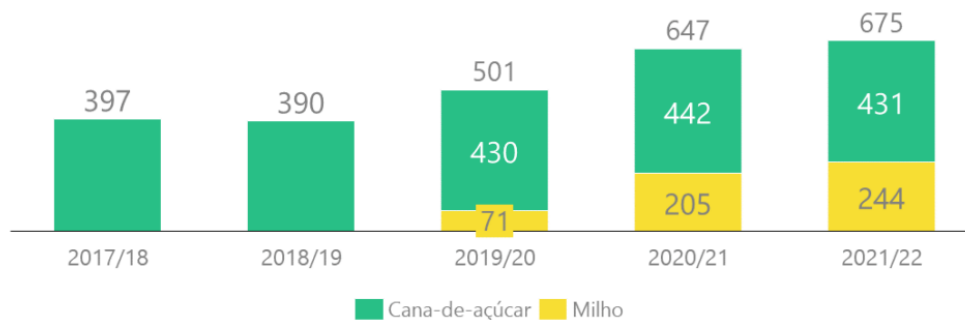


Figura 5 – Produção de etanol a partir do milho entre os anos de 2017 e 2022 [19].

De acordo com o Relatório de Acompanhamento do Mercado de Combustíveis do Ministério de Minas e Energia do Brasil, em agosto de 2021, a produção total de etanol no Brasil atingiu cerca de 2,2 bilhões de litros naquele mês e segundo relatório da Agência Internacional de Energia, até 2030, o uso de etanol em diversas indústrias dobrará em relação a 2017 [20].

Neste contexto, é possível entender a importância do hidrogênio verde, não só para a economia, mas para a preservação do meio ambiente.

O Brasil não possuía leis específicas voltadas exclusivamente para a produção de hidrogênio verde. No entanto, o país tem uma série de políticas e regulamentações relacionadas à produção de energias renováveis e ao desenvolvimento sustentável, que podem abranger indiretamente o hidrogênio verde. Algumas dessas leis e políticas são:

- Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio): visa promover a expansão de biocombustíveis, como o etanol.
- Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB): estabelece diretrizes para a produção e uso de biodiesel no Brasil.
- Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA): incentiva a geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis, como a eólica, biomassa e PCHs (Pequenas Centrais Hidrelétricas).
- Política Nacional de Desenvolvimento Regional (D 9810 2019);
- Política Nacional de Desenvolvimento Urbano PNDU (em formulação - publicação 2021/2);

- Política Nacional de Mobilidade Urbana PNMU (L 12587 2012);

Mundo a fora existe um mercado bem desenvolvido na produção de hidrogênio, com leis e incentivos mais sólidos que no Brasil. Vale citar que muito países já contam com normas regulamentadoras para a produção de hidrogênio, normas como:

- Norma ISSO 14687: Esta norma internacional estabelece as especificações de qualidade para o hidrogênio utilizado em diversas aplicações, incluindo transporte, geração de energia e processos industriais. Ela aborda aspectos como teor de impurezas, umidade e outros parâmetros relacionados à pureza do hidrogênio.
- Norma ISO/TS 19880-1: Essa norma fornece diretrizes para a produção, armazenamento, transporte e manuseio seguro de hidrogênio comprimido. Ela aborda aspectos técnicos, como pressões de armazenamento, materiais de construção, inspeção e testes, bem como medidas de segurança para a utilização do hidrogênio comprimido.
- Regulamentações de segurança: Muitos países possuem regulamentações específicas relacionadas à segurança na produção, armazenamento, transporte e utilização do hidrogênio. Essas regulamentações variam de acordo com a jurisdição, mas geralmente visam garantir a segurança dos trabalhadores, do público em geral e do meio ambiente.
- Iniciativas de padronização e certificação: Além das normas técnicas, existem iniciativas e programas de certificação que visam estabelecer padrões e garantir a qualidade e segurança na produção e utilização do hidrogênio. Por exemplo, a Certificação REDcert², na Alemanha, é uma iniciativa que verifica a sustentabilidade da cadeia de produção do hidrogênio verde.

1.3. Objetivo

1.3.1. Objetivo geral

O trabalho tem como objetivo a análise termodinâmica da produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol e sua integração com células a

combustível para verificar a viabilidade do processo em diferentes rotas de produção com baixa demanda térmica e definir a melhor condição de temperatura e presença de oxigênio e/ou água no processo de reforma do etanol, assim como a melhor célula a combustível a ser utilizada.

1.3.2. Objetivos específicos

Analisar a viabilidade dos processos de produção de hidrogênio através da simulação matemática por:

- Minimização da Energia Livre de Gibbs dos processos Reforma a Vapor (Steam Reform - SR), Reforma Auto Termal (Autothermal Reform – AT) e Oxidação Parcial (Partial Oxidation – POX);
- Comportamento dos gases emitidos na reforma do etanol em diferentes faixas de temperatura, taxa de água e taxa de oxigênio em relação ao etanol
- Estimativa da melhor condição de temperatura, taxa de água e taxa de oxigênio em relação ao etanol utilizado no processo de reforma em cada rota para a maior formação de hidrogênio em relação aos gases poluentes.

1.4. Estrutura do Trabalho

O trabalho se inicia com a apresentação da revisão da literatura na seção 2. Dentro da seção é possível se ambientar com o tema da pesquisa, sendo essa seção dividida em 10 subseções com temas fundamentais para o entendimento do trabalho.

Na subseção 2.1 está uma explicação ampla de como é possível produzir hidrogênio de diferentes formas, além da reforma do etanol. Nesta subseção o tema de recuperação de calor é comentado, e mais bem explicado na subseção 2.2 e na subseção 2.3 explica melhor a questão do Conceito TCR (Termo Chemical Recuperation), conceito mencionado na subseção de recuperação de calor.

A reforma do etanol é apresentada a partir da subseção 2.4, onde mostra a parte química do processo, assim como algumas aplicações de cada rota e suas características na subseção 2.6.

O Reator CMR (Catalytic Membrane Reactor) é uma peça importante para a captação de hidrogênio após a reforma do etanol, tal componente é explicado na subseção 2.7.

O sistema de reforma a bordo (subseção 2.8) é a rota que começa com a reforma do etanol e termina na célula a combustível (subseção 2.9), onde há a passagem do etanol pelo reformador (subseção 2.5), e o armazenamento do hidrogênio captado nas células à combustível.

O cálculo termodinâmico do processo se encontra na subseção 2.10, a qual explica de maneira teórica o conceito da Energia Livre de Gibbs.

Por fim, um resumo com dados das referências utilizadas mostrando um pouco dos custos para a utilização de hidrogênio no setor da mobilidade. A subseção 2.10 apresenta uma visão geral dos custos, que representa um dos maiores atrasos nos planos para a implementação de veículos movidos a hidrogênio “verde”.

O cálculo da Energia Livre de Gibbs, que foi apresentado, na subseção 2.9, é então explicado matematicamente na subseção 3.1, onde a partir do cálculo, encontrar as melhores condições de equilíbrio.

Já o cálculo do calor envolvido na reforma, presente na subseção 3.2, é realizado pela soma do calor de aquecimento, da própria reforma em si e pelo calor de resfriamento, para então analisar se o sistema é possível de ser realizado com adição ou descarte de calor.

Assim como no calor envolvido a reforma do etanol, no carregamento da célula a combustível (subseção 3.3), os mesmos calores serão calculados visando o abastecimento da CaC.

Na seção 4 são demonstrados os resultados dos estudos realizados, a partir da validação dos resultados a partir da comparação de referências bibliográficas e com gráficos demonstrando os resultados da reforma do etanol em 3 diferentes rotas de reforma do etanol, calores envolvidos em todo o processo e a potência presente nas células a combustível.

Na seção 5 são apresentadas as conclusões do trabalho com ideias de trabalhos futuros.

2. Revisão da Literatura

Existem cerca de 1 bilhão de automóveis em uso no mundo, satisfazendo muitas necessidades de mobilidade na vida diária. A indústria automotiva é, portanto, uma das maiores forças econômicas do mundo, empregando quase 10 milhões de pessoas e gerando uma cadeia de valor superior a US\$ 3 trilhões por ano [7].

Com o avanço da busca por novas fontes de energia renováveis, empresas pioneiras na pesquisa e desenvolvimento de veículos movidos a combustíveis além da gasolina e gás natural, como Toyota, Hyundai e Honda estão se voltando para a produção de hidrogênio através de rotas renováveis que sejam vantajosas para produção em massa.

A Tabela 2 explica as propriedades físicas do hidrogênio em comparação com o gás natural e a gasolina.

Tabela 2 - Propriedades físicas do gás natural, gasolina em comparação com o hidrogênio [40].

	Gás Natural	Gasolina	Hidrogênio
Energia por peso	1,2x > gasolina	43 MJ/kg	1,2x > gasolina
Energia por volume	1,5x > gasolina	12 MJ/galão	1,5x < gasolina
Ponto de ebulição	-162°C	Líquido em temperatura ambiente	-252,87°C
Flutuabilidade em relação ao ar	2x mais leve	3,75x mais pesado	14x mais leve
Odor	Mercaptana*	Sim	Sem odor
Toxicidade	Pouca	Alta	Inexistente
Cor	Não	Sim	Não

* O Gás natural não possui odor, então adicionam um composto a base de enxofre para que seja possível identificar sua presença em casos de vazamentos, esse composto de enxofre é conhecido como Mercaptana.

2.1. Formas de Produção de Hidrogênio

Muitas substâncias encontradas na natureza contêm hidrogênio. Dentre elas a água e naturalmente encontrada como salmoura (água do mar), rio ou água, chuva ou poço é a mais abundante. O hidrogênio também pode ser extraído de hidrocarbonetos fósseis, biomassa, sulfeto de hidrogênio ou algumas outras

substâncias. Quando o hidrogênio é extraído do hidrocarboneto fóssil, todo o dióxido de carbono deve ser processado (separado, sequestrado, etc).

A Tabela 3 lista os métodos de produção de hidrogênio verde disponíveis de acordo com a energia usada para conduzir o processo. Além dos métodos que utilizam uma única forma de energia (elétrica, térmica, fotônica ou bioquímica), foram identificados métodos híbridos que utilizam duas formas de energia (elétrica + térmica, elétrica + fotônica, bioquímica + térmica, fotônica + bioquímica). A tabela também indica os recursos materiais dos quais o hidrogênio é extraído para cada um dos métodos.

No caso de carvão ou hidrocarbonetos fósseis serem usados no processo de conversão, o processo de produção de hidrogênio é planejado de forma que todo o dióxido de carbono emitido seja separado e sequestrado. A escolha do combustível é um fator importante para a produção de hidrogênio com baixa emissão de poluentes, sendo os hidrocarbonetos os mais pesquisados e com maior fonte de informação. A crescente pesquisa no setor de combustíveis baseados em hidrocarbonetos, como o etanol, deve-se ao fato de serem recursos promissores para a produção de hidrogênio, já que possui alta densidade de energia e pode ser facilmente armazenado.

Muitos hidrocarbonetos foram alvos de estudo para a produção de hidrogênio, como o bio-óleo (ácido acético, etileno glicol e acetona), metanol, etileno glicol e etanol, foram usados para produzir hidrogênio [13]. No entanto, é importante observar que a pureza desses compostos pode afetar o processo de produção de H_2 associado e os requisitos de armazenamento [6].

O etanol apresenta algumas desvantagens em questão de eficiência em comparação com combustíveis fósseis, como: a necessidade de alternar o ciclo de combustível dos equipamentos existentes, baixo poder calorífico do etanol (1 kg produz ≈ 30 MJ [18], enquanto 1 kg de metano produz ≈ 50 MJ) [28]. Para contornar essas desvantagens da utilização de etanol nos equipamentos consumidores de combustível fósseis existentes é a transformação endotérmica do etanol antes de utilizá-lo como combustível principal. Tal transformação endotérmica pode ser realizada nos sistemas termoquímicos de recuperação de calor [20].

Tabela 3 - Classificação dos métodos de produção de hidrogênio verde [20].

Energia de condução de processo	Método de produção de hidrogênio		Recursos materiais	Descrição breve
Energia elétrica	Eletrólise		Água	Decomposição da água em O ₂ e H ₂ pela passagem de uma corrente contínua que impulsiona as reações eletroquímicas.
	Decomposição de arco de plasma		Gás natural	O gás natural limpo (metano) é passado por um arco de plasma produzido eletricamente para gerar hidrogênio e fuligem de carbono.
Energia térmica	Termólise		Água	O vapor é levado a temperaturas superiores a 2500 K, nas quais a molécula de água se decompõe termicamente
	Termocatálise	Quebra de H ₂ S	Sulfato de hidrogênio	O H ₂ S extraído dos mares ou derivado de outros processos industriais é craqueado termocataliticamente
	Processos termoquímicos	Conversão de biomassa	Biomassa	Conversão de biomassa termocatalítica em hidrogênio
		Divisão de água	Água	As reações químicas (incluindo ou não reações redox) são conduzidas ciclicamente com o resultado geral de separação da molécula de água.
		Gaseificação	Biomassa	Biomassa convertida em gás de síntese; H ₂ extraído
		Reformando	Biocombustíveis	Biocombustíveis líquidos convertidos em hidrogênio
		Divisão de H ₂ S	Sulfato de hidrogênio	Reações cíclicas para dividir a molécula de sulfeto de hidrogênio
Energia fotônica	Eletrólise fotovoltaica		Água	Painéis fotovoltaicos geram eletricidade para acionar o eletrolisador
	Fotocatálise		Água	Catalisadores homogêneos complexos ou dispositivos moleculares com coleção de elétrons foto iniciados são usados para gerar hidrogênio a partir da água
	Método fotoeletroquímico		Água	Uma célula híbrida é usada para gerar eletricidade fotovoltaica que impulsiona o processo de eletrólise da água
	Biofotólise		Água	Sistemas biológicos baseados em cianobactérias são usados para gerar hidrogênio de forma controlada
Energia bioquímica	Fermentação escura		Biomassa	Fermentação anaeróbica na ausência de luz
	Enzimática		Água	Usa polissacarídeos para gerar a energia necessária
Elétrica + térmica	Eletrólise de alta temperatura		Água	Usa uma fonte térmica e energia elétrica para dividir a água em células de eletrólito de óxido sólido
	Ciclos termoquímicos híbridos		Água	Use energia térmica e eletricidade para conduzir reações químicas ciclicamente com o resultado geral da divisão da água
	Craqueamento de combustíveis fósseis termocatalíticos		Combustíveis fósseis	Um processo termocatalítico é usado para quebrar hidrocarbonetos fósseis em H ₂ e CO ₂ , enquanto o CO ₂ é separado/sequestrado para que o processo se torne verde
	Gaseificação de carvão		Água	O carvão é convertido em gás de síntese, depois H ₂ extraído e CO ₂ separado/sequestrado (energia elétrica gasta)
	Reforma de combustíveis fósseis		Combustíveis fósseis	Hidrocarbonetos fósseis são convertidos em H ₂ com captura e sequestro de CO ₂ (energia elétrica gasta)
Elétrica + fotônica	Fotoeletrolise		Água	Fotoeletrodos + fonte externa de eletricidade
Bioquímico + térmico	Digestão termofílica		Biomassa	Usa digestão de biomassa assistida por energia térmica para aquecimento em baixa temperatura
Fotônico + bioquímico	Biofotólise		Biomassa, água	Usa bactérias e micróbios para fotogerar hidrogênio
	Fotofermentação		Biomassa	O processo de fermentação é facilitado pela exposição à luz
	Fotossíntese artificial		Biomassa, água	Moléculas quimicamente modificadas e sistemas associados para imitar a fotossíntese e gerar H ₂

2.2. Processo termoquímico de recuperação de calor

O processo termoquímico de recuperação de calor tem como objetivo utilizar o calor dos gases de combustão provenientes do escapamento para a transformação endotérmica do combustível original. Como resultado, os produtos de transformação têm um “Low Heat Value” (LHV) maior em comparação com o LHV do combustível original, no caso, o etanol [20].

O conceito básico envolve o uso do calor do escapamento do motor para promover a reforma a bordo do etanol em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etc. (frequentemente chamado de gás de síntese). O combustível resultante tem maior poder calorífico do que o combustível líquido primário e pode ser queimado de forma mais eficiente no motor em comparação com o combustível original. Além disso, o ciclo de trabalho do MCI se aproxima do ciclo Otto teórico como resultado da maior velocidade de queima de um reformado rico em hidrogênio. A eficiência também pode ser melhorada pela utilização de queima pobre (devido aos amplos limites de inflamabilidade de um reformado rico em hidrogênio) que leva à redução das perdas de energia de transferência de calor e à possibilidade de aumentar a taxa de compressão do motor (CR) [8].

Como as reações de reforma são endotérmicas, elas fornecem uma oportunidade para a recuperação da energia dos gases de exaustão em uma forma termoquímica que, de outra forma, teria sido desperdiçada. Esta abordagem, chamada de recuperação termoquímica (TCR), tem recebido interesse renovado como um dos métodos possíveis de aumentar a eficiência e reduzir as emissões de motores de combustão interna [8].

Uma análise termodinâmica detalhada da recuperação termoquímica (TCR) aplicada a um motor de combustão interna idealizado com extração de trabalho de estágio único foi apresentada por Chakrabarti [29]. Os autores relataram que, para uma mistura estequiométrica de metanol e ar, o uso de recuperação de calor termoquímica pode aumentar a eficiência da segunda lei em cerca de 3% para reforma a pressão constante e mais de 5% para reforma a volume constante. Além disso, eles relataram que os aumentos estimados de eficiência da segunda lei para reforma de volume constante são 9 e 11% para reforma de etanol e isoocatano, respectivamente [20].

Além disso, quando se utiliza a recuperação termoquímica de calor, pode ocorrer um aumento na eficiência do equipamento consumidor de combustível não só devido ao aumento da eficiência energética, mas também devido a uma melhoria na combustão do combustível. Portanto, reduzir a irreversibilidade da combustão e reduzir as emissões de poluentes também pode ser considerado como os benefícios para futuras implementações da recuperação de calor termoquímica [20].

2.3. Conceito Recuperação Termoquímica (TCR)

Um diagrama esquemático do equipamento consumidor de combustível com recuperação termoquímica por reforma de etanol a vapor é mostrado na Figura 6. O diagrama esquemático pode ser dividido virtualmente em dois blocos: (1) o sistema de recuperação termoquímica (reformador de etanol, gerador de vapor (caldeira), evaporador de etanol, misturador (ejetor de vapor)); (2) o sistema consumidor de combustível (próprio equipamento consumidor de combustível, conjunto do queimador) [20].

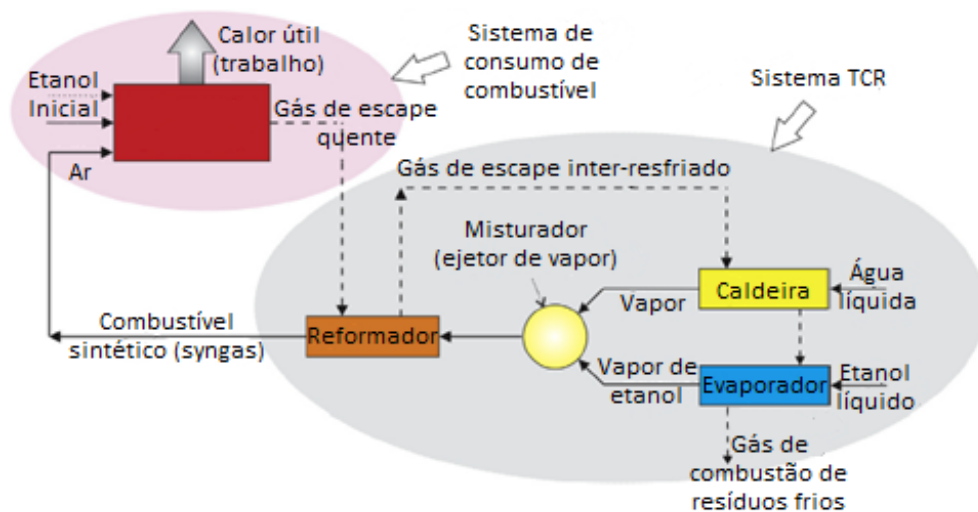


Figura 6 - Vista esquemática do equipamento consumidor de combustível com recuperação termoquímica por reforma a vapor do etanol [20].

Neste diagrama esquemático, o gás de exaustão após o equipamento consumidor de combustível está passando sequencialmente pelo reformador de vapor de etanol, a caldeira (gerador de vapor) e o evaporador de etanol. O reformador de etanol a vapor funciona como um trocador de calor catalítico. A

mistura de reação antes do reformador contém vapor e vapor de etanol. Dentro do espaço de reação do reformador, etanol e vapor são reagidos e a mistura que consiste principalmente de hidrogênio é produzida [20].

A energia de condução do processo para cada caso pode ser obtida de fontes de energia verde através de várias rotas.

2.4. Reforma do Etanol

No processo de reforma do etanol, o etanol é convertido em uma mistura gasosa de H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , $EtOH$ não reagido e a principal espécie, H_2 . Um processo de reforma é geralmente composto por um pré-aquecedor e um reformador, como mostra a Figura 7. O etanol e os agentes de reforma (vapor, ar e combinação ar/vapor) são vaporizados e aquecidos antes de entrarem em um reformador. Supõe-se que o reformador opere sob condições isotérmicas e de equilíbrio [27].

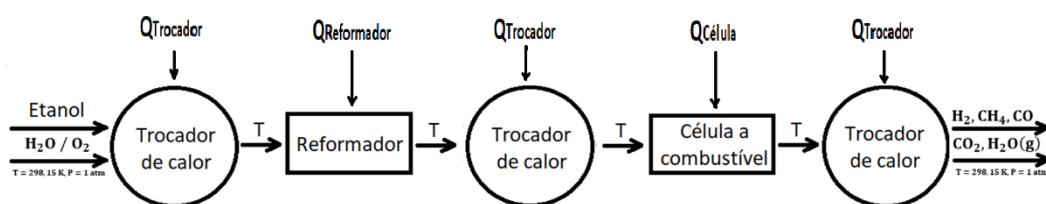


Figura 7 - Esquema da troca térmica do etanol SR, POX e ATR, adaptado de [13].

2.5. Reformador

No Brasil, uma das linhas de pesquisa visa desenvolver um equipamento, chamado reformador, para aproveitar a produção do etanol (CH_3CH_2OH) da cana-de-açúcar, o álcool encontrado nos postos de combustível. Do etanol é possível extrair o hidrogênio, que não é encontrado na natureza de forma isolada, em grandes quantidades, embora seja o elemento mais presente no Universo, das estrelas à água (H_2O) [38].

O aparelho supre a dificuldade de obtenção de hidrogênio. O primeiro grupo de pesquisa a finalizar um reformador está no Laboratório de Hidrogênio (LH2) do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), ligado ao Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio (CENEH) [38].

Os reformadores são formados em reatores onde o combustível (etanol, gás natural, gasolina, etc.) reage quimicamente com o ar para liberar calor e ativar a

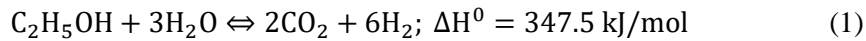
reforma. Também no reator, o mesmo combustível reage com a água para produzir hidrogênio e não usam eletricidade para funcionar [38].

Espera-se que tais dispositivos desempenhem um papel importante na futura economia do hidrogênio. “A ideia é instalá-los em postos de gasolina e converter qualquer tipo de combustível fóssil (gasolina, diesel, gás natural) ou biocombustível (etanol, biodiesel) em hidrogênio para abastecer carros”. Baseia-se no fato de que as células de combustível certamente substituirão os atuais carros equipados com motores de combustão interna [38].

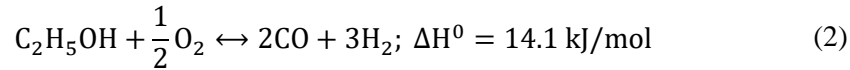
2.6. Rotas de reforma

A produção de hidrogênio pode ser feita por diferentes rotas químicas, dentre as quais as mais utilizadas na indústria são: reforma a vapor do etanol (SR), oxidação parcial (POX) e reforma auto termal (ATR) [17 e 13]. As produções de hidrogênio a partir do etanol nessas três formas são mostradas a seguir [13].

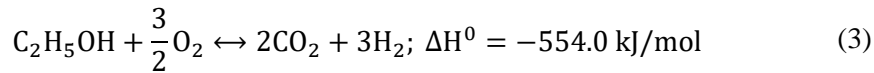
A equação de reação do etanol SR é,



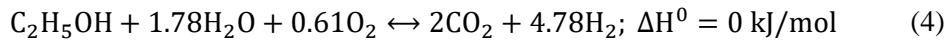
A equação da reação do etanol POX é,



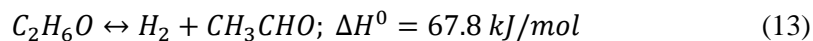
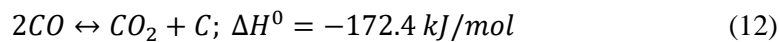
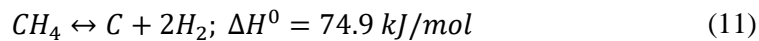
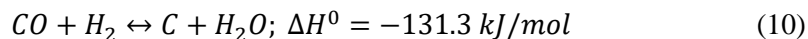
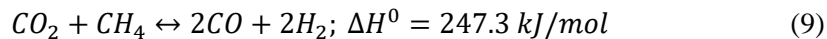
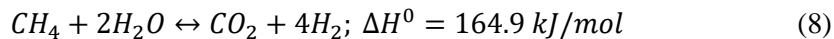
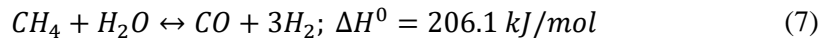
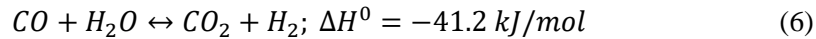
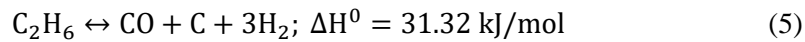
Ou

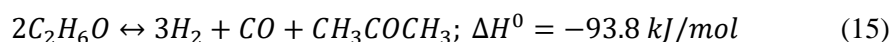
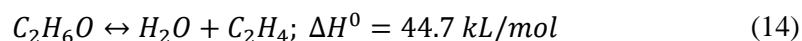


A reação do etanol ATR é,



Outras reações possíveis para a produção de hidrogênio são mostradas a seguir.





2.6.1. Reforma à Vapor

A reforma à vapor, ou Steam Reform (SR) é, além de barata e eficiente, uma reação reversível altamente endotérmica, portanto, do ponto de vista termodinâmico, é favorecida em alta temperatura, baixa pressão e baixa velocidade espacial os principais produtos gerados são hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono [15, 16 e 21]. A reação global para a reforma à vapor do etanol é dada por pela Equação 1.

Uma vantagem importante de conduzir o ESR em temperatura mais baixa é que o equilíbrio WGS favorece a formação de hidrogênio e CO_2 em detrimento de CO e água (Equação 8), maximizando assim a produção de H_2 e reduzindo o volume do WGS unidades normalmente implementadas a jusante do reformador (ou mesmo usando um único reator WGS) [22].

Uma das desvantagens da reforma a vapor do etanol é que geralmente sofre reações de desidrogenação, desidratação e decomposição. A reação de desidratação geralmente produz etileno, que polimeriza para formar coque e se deposita na superfície do catalisador. A desidrogenação do etanol produz acetaldeído que sofre mais descarbonilação para produzir hidrogênio [21].

2.6.2. Oxidação Parcial

Em um processo de oxidação parcial, ou Partial Oxidation (POX), o etanol reage com o oxigênio em proporções sub-estequiométricas acima da temperatura da chama, e o calor gerado é para tornar os reagentes a uma temperatura mais alta.

A reação global para a oxidação parcial é dada por pelas equações 2 e 3, onde a equação 2 é referente a reação completa e a equação 3 é referente a reação incompleta.

2.6.3. Reforma Auto termal

O processo de reforma do etanol, ou Auto Thermal Reform (ATR) é a combinação de etanol SR e POx que não só atinge a operação termicamente sustentada, mas também maximiza a produção de hidrogênio. Nesse processo, o calor gerado pela combustão parcial pode compensar o SR, o que torna o sistema uma condição T-N [13].

Apesar de suas vantagens, cada um desses processos é limitado devido a fatores como projeto, combustível e temperatura de operação [23].

O etanol SR é um processo altamente endotérmico que precisa de um fornecedor externo de calor, enquanto o etanol POX é exotérmico e o ATR é termicamente neutro (T-N) ou ligeiramente exotérmico [13].

A reação global para a reforma auto termal é dada por pela Equação 4.

2.7. Reator de Membrana Catalítica (CMR)

Estudos apontam que a aplicação de um reator de membrana catalítica melhora a conversão de etanol. Na tecnologia de reator de membrana, a remoção constante de H_2 do lado da reação leva a conversões mais altas [16].

Uma avaliação tecno econômica de sistemas de energia revelou que a aplicação de CMR pode ser benéfica sob condições regulatórias e de mercado específicas [16].

O CMR como uma nova configuração pode melhorar significativamente a conversão de etanol e a produção de hidrogênio ao integrar simultaneamente os processos de reação e separação em uma unidade. Na tecnologia CMR, o processo SR ocorre sobre o catalisador na zona de reação (lado do tubo) e o hidrogênio permeia através da membrana até o lado do invólucro. A remoção seletiva contínua de hidrogênio através da membrana muda as condições de equilíbrio ESR para os produtos desejados [16].

Com base no mecanismo apresentado para ESR sobre catalisador à base de Co, o etanol é desidrogenado em uma mistura de H_2 e acetaldeído e, subsequentemente, o acetaldeído reage com vapor para produzir principalmente H_2 e CO_2 [25,30]. Portanto, a vantagem mais importante de conduzir ESR em temperaturas mais baixas é que o equilíbrio WGS favorece a formação de H_2 e CO_2 e maximiza a produção de H_2 [16].

A Figura 8 ilustra um plano esquemático do reator de membrana utilizado neste estudo. Conforme apresentado nesta figura, o CMR é composto por um invólucro e um tubo concêntricos, onde o tubo cerâmico interno com leito catalisador está localizado no invólucro externo. Uma camada muito fina de membrana de PdeAg é colocada como uma camada contínua na superfície externa do tubo de cerâmica termoestável, de modo que apenas o hidrogênio possa

permeá-lo. No tubo interior que é chamado de lado da reação, o processo ESR ocorre no catalisador Co/Al₂O₃ [16].

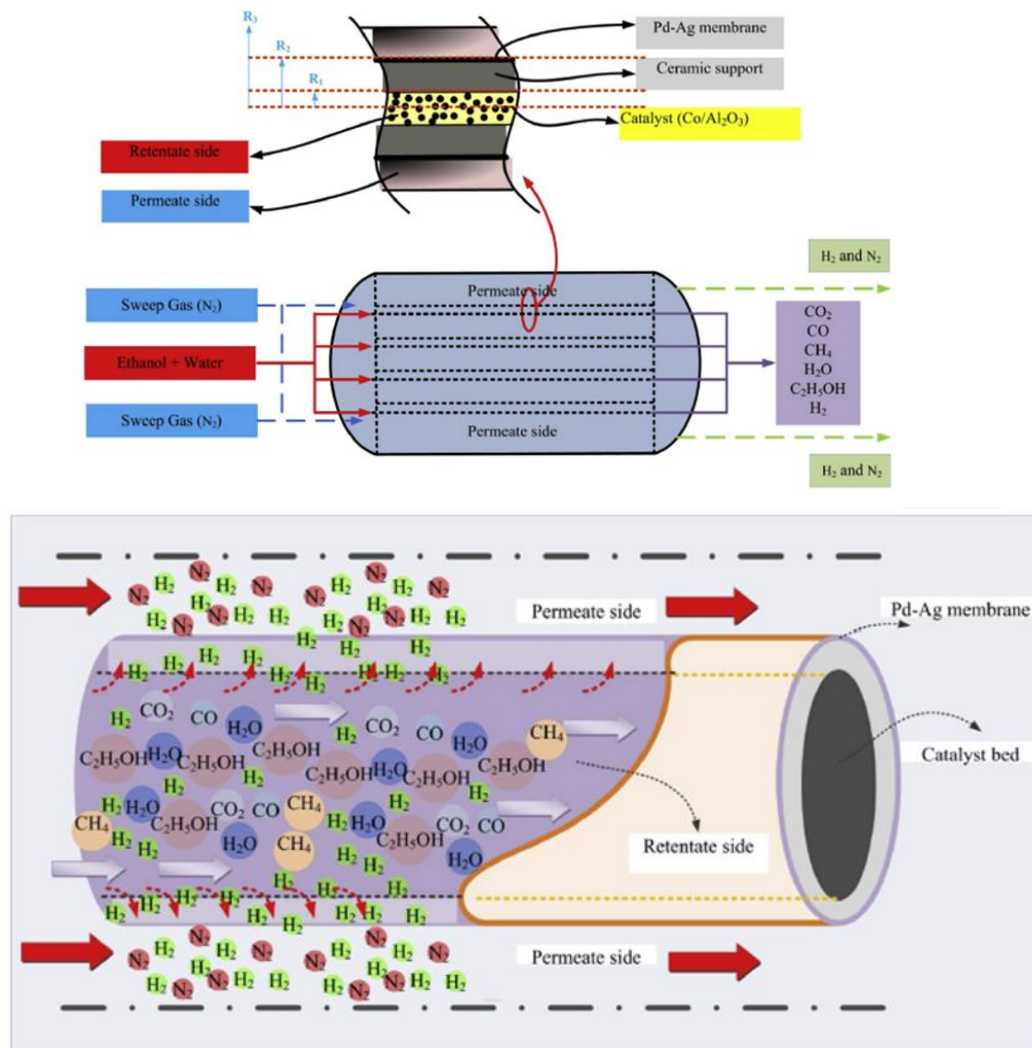


Figura 8 - Esquema conceitual de reator catalítico de membrana para produção de hidrogênio por ESR [16].

2.8. Sistema de Reforma a Bordo

O desenvolvimento de sistemas de produção de hidrogênio a bordo seria uma ótima solução para superar essas limitações, gerando o H₂ apenas dentro do veículo a partir de outros compostos e, assim, minimizando seu difícil armazenamento e transporte. No entanto, esta aplicação precisa ser cuidadosamente abordada, especialmente em termos de dimensões e peso da unidade de produção de H₂ a bordo devido às restrições de espaço em um veículo médio e otimização dos requisitos de energia [15].

Sabe-se que um reformador de bordo não pode funcionar eficientemente em uma ampla gama de regimes de operação do motor típicos de um veículo rodoviário convencional, especialmente em modos transitórios e condições de partida a frio [8 – 18]. No caso de um sistema de propulsão híbrido, que sempre possui uma fonte de energia adicional, essas deficiências podem ser superadas com sucesso [8].

Tartakovsky e Zvirin [30] apresentaram um sistema de propulsão híbrido baseado em um MCI alimentado por produtos da decomposição do etanol. O conceito híbrido é um esquema de série conhecido: um veículo é acionado por motor(es) elétrico(s) alimentado(s) por um sistema de armazenamento de energia, fornecida por carregamento de uma rede elétrica ou/e por um MCI através de um gerador [4].

O MCI opera no modo on-off, no ponto ótimo de operação, e é alimentado pelos produtos da decomposição do etanol, ESR, (principalmente hidrogênio e monóxido de carbono) que emergem do reformador catalítico a bordo. O uso dos produtos ESR como combustível para o MCI permite eliminar os problemas conhecidos de armazenamento de hidrogênio a bordo e reduzir substancialmente os gastos em comparação com o uso de células de combustível. O uso do esquema de híbrido em série (Figura 9) permite que o motor seja operado em um modo on-off em regime ótimo e constante [4].

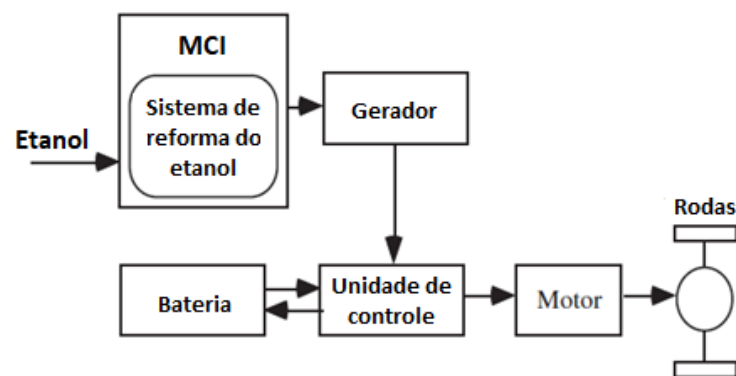


Figura 9 - Esquema do sistema de propulsão híbrido em série com decomposição de etanol a bordo [4].

O excesso de energia produzido pelo motor em condições de condução de carga mais baixa é acumulado pelo sistema de armazenamento de energia do

híbrido. O motor é desligado automaticamente e apenas a propulsão elétrica é usada no caso de um estado de carga total do sistema de armazenamento de energia. A operação do motor no regime ótimo constante contribui para um aumento adicional significativo na eficiência e redução na emissão de poluentes [4].

2.9. Células à Combustível

As células de combustível movidas a hidrogênio são células eletroquímicas que convertem a energia química do hidrogênio em eletricidade por meio de reações redox. As células de combustível são capazes de fornecer uma energia renovável no ponto de uso sem emissão, o que torna uma solução para o problema de emissão de gases de efeito estufa [9]. Na célula, o hidrogênio entra pelo lado anodo, é quebrado em íons (H^+), que passam pelo eletrólito, enquanto os elétrons (e^-) são barrados e levados a produzir eletricidade. Os íons que passam encontram o oxigênio do ar no outro lado e formam a água [38].

As células de combustível têm as vantagens de zero emissões de uso final, alta eficiência, baixas emissões, compactidade do sistema, sem partes móveis, operação tranquila e alta eficiência em comparação com o motor de combustão. Além disso, diferentes tipos de células de combustível podem fornecer geração de energia em várias condições operacionais que podem atender às necessidades de várias aplicações [9 e 23].

No entanto, existem desafios para a aplicação de células de combustível. Esses desafios incluem: disponibilidade de combustível de hidrogênio, confiabilidade da célula de combustível, custo da célula de combustível e do hidrogênio, durabilidade da operação da célula de combustível e ampla aceitação pública da tecnologia do hidrogênio [9].

As tecnologias de processamento de combustível para células de combustível de alta temperatura envolvem a conversão de combustíveis ricos em hidrogênio, como hidrocarbonetos gasosos, gasolina, amônia, metanol ou etanol em uma corrente rica em hidrogênio [23].

Evitando a conversão de calor em energia mecânica típica dos motores térmicos, as células de combustível podem alcançar maior eficiência do que o MCI convencional com a vantagem adicional de evitar processos de combustão e

emissões de poluentes relacionados; além disso, ao contrário dos motores alternativos, em carga parcial, a eficiência da CaC tende a aumentar [5].

As células de combustível têm sido retratadas como a solução da humanidade para o desafio energético global e a resposta aos impactos ambientais negativos dos métodos de produção de energia predominantes de hoje. O capítulo atual analisa o hidrogênio como um portador de energia limpa e eficiente para o futuro e as células de combustível como geradores de energia, bem como as etapas realistas necessárias para aproveitar os benefícios que foram vistos nas células de combustível hoje [9].

Hoje em dia, a energia do hidrogênio e as células de combustível ainda são consideradas como potenciais candidatos para substituir os combustíveis fósseis, mas ainda assim, várias etapas são necessárias para a comercialização para aplicações na vida real. No entanto, um número crescente de empresas, grandes e pequenas, estão investindo no campo, pois veem o futuro potencial de geração de energia em diferentes aplicações. Vale ressaltar que a pesquisa de células de combustível em sua maioria é focada em PEMFC ou SOFC, e com o tempo esses dois tipos estão se tornando tecnologias competitivas para algumas aplicações [9].

No momento, PEMFC's e SOFC's estão segurando a maior parte em termos de P&D e comercialização. Juntos, o PEMFC e o SOFC cobrem todo o espectro de taxas de geração de energia para todas as diferentes aplicações: o PEMFC é adequado para dispositivos móveis, portáteis e de transporte com taxas de energia de até 100 kW, enquanto o SOFC é adequado para geração de energia média a alta em centenas de MWs.

Uma célula de combustível pode operar em quase todo tipo de setor, desde pequenos dispositivos portáteis, veículos de qualquer tamanho, aviões, barcos até usinas elétricas, capazes de fornecer energia para aplicações residenciais e industriais, e calor para cogeração. Diferentes tipos de células de combustível são utilizados com base no campo de aplicação. Consulte a Tabela 4.

Tabela 4 - Aplicações das células à combustível [9].

Aplicação	Faixa de força	Célula à Combustível recomendada
Aparelhos portáteis	Acima de 500 W	PEMFC
Aparelhos domésticos	Entre 5 e 10 kW	PEMFC, SOFC
Transporte	Entre 50 e 100 kW	PEMFC

2.9.1. SOFC

Entre os vários tipos de células de combustível, as células de combustível de óxido sólido (SOFCs) são bem reconhecidas devido a vantagens como flexibilidade de combustível, alta tolerância a impurezas no combustível e não requerem catalisadores de metais nobres caros [23].

As eficiências elétricas das células de combustível SOFC estão na faixa de 55% [4].

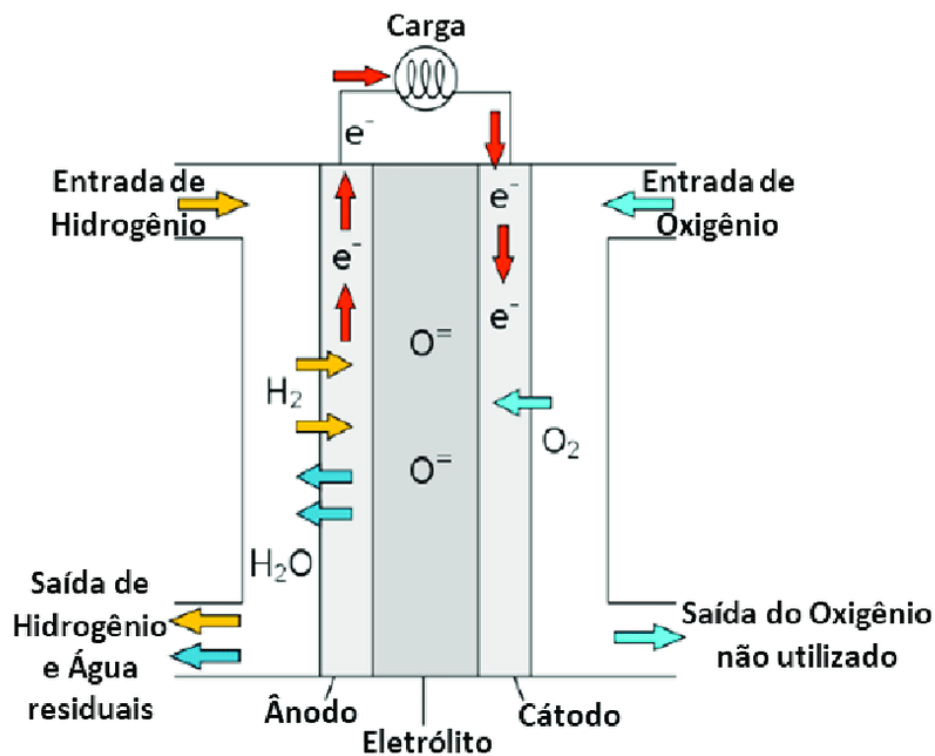


Figura 10 - Demonstrativo da Célula a Combustível do tipo óxido sólido (SOFC) [26].

2.9.2. PEM

A geração de hidrogênio no local a partir de vários combustíveis líquidos como alternativa ao armazenamento direto de hidrogênio é considerada um dos pontos-chave para o uso de células de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC), representado na Figura 11, para o mercado de fontes de energia para aplicações portáteis e móveis [22].

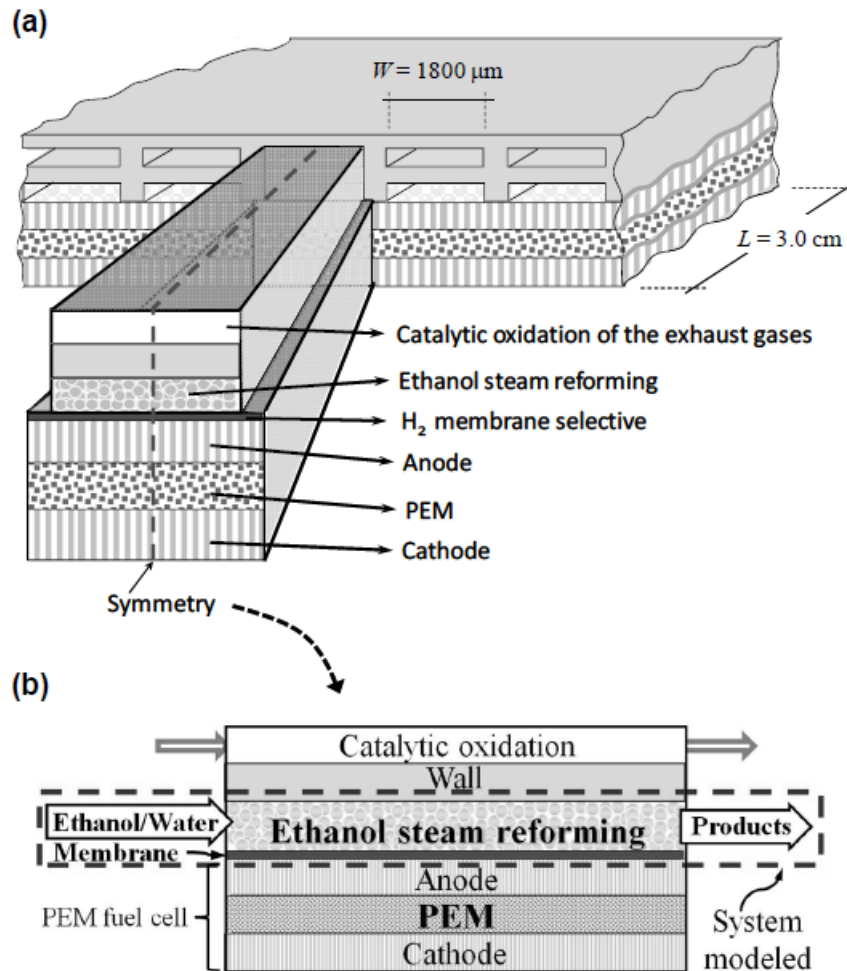


Figura 11 - Representação esquemática do microprocessador de combustível: (a) representação 3-D, (b) simetria 2-D indicando o sistema modelado [15].

A eficiência geral das células de combustível é afetada pela proporção da energia parasita consumida pelos componentes auxiliares para a energia da pilha. Por exemplo, as eficiências elétricas das células de combustível PEM estão na faixa de 23 a 40% [4].

A eficiência elétrica geral do trem de força elétrico dificilmente pode ser melhor que 90%. As células de combustível precisam de hidrogênio de alta pureza, o que é sempre um desafio, se o ESR for usado para produção de hidrogênio a bordo. Junto com o hidrogênio, normalmente, são produzidos outros componentes, como CO e CO₂. Seus rendimentos são alterados dependendo da relação umidade/etanol e da temperatura. Como o CO também é um combustível, ele pode ser usado diretamente para a alimentação do MCI. No entanto, o monóxido de carbono é conhecido como o veneno para as células de combustível.

Portanto, é necessária uma rota para remoção de monóxido de carbono no caso de uso de célula a combustível, o que complica o sistema e reduz sua eficiência geral. As células de combustível hoje são muito mais caras do que um MCI de tamanho equivalente [4].

As células de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs) baseadas em hidrogênio parecem promissoras devido à sua alta eficiência energética e gases de escape limpos. Devido ao seu tamanho pequeno, peso leve, partida rápida e resposta rápida, as células de combustível PEM são adequadas para fontes de energia portáteis. Existem três tipos de pequenos sistemas de células de combustível PEM: sistemas que usam hidrogênio armazenado, sistemas diretos de metanol ou etanol e sistemas de reforma a bordo (já foi citado acima) [15].

2.10. Minimização da Energia Livre de Gibbs

A minimização da energia livre de Gibbs é um conceito básico em termodinâmica e físico-química para descrever o equilíbrio termodinâmico de um sistema. A energia livre de Gibbs (G) é uma função de estado que combina a energia interna (U), entalpia (H) e entropia (S) de um sistema.

A minimização da energia livre de Gibbs envolve encontrar o mínimo de G para determinar as condições de equilíbrio e tem aplicações em uma variedade de situações, desde processos e reações químicas até a determinação do equilíbrio de fases em sistemas complexos. Por exemplo, ao equilibrar uma reação química, minimizar a energia livre de Gibbs permite determinar as condições ideais de temperatura e pressão para o rendimento máximo do produto desejado.

2.11. Precificação

Finalmente, uma abordagem preliminar dos principais aspectos econômicos e ambientais também foi incluída para analisar aproximadamente a viabilidade da produção de H_2 a bordo via reatores de membrana para alimentar veículos. Os primeiros veículos comerciais movidos a hidrogênio no mercado têm uma autonomia de cerca de 500 a 650 km com um tanque de hidrogênio pressurizado de 5 kg [14].

Considerando critérios conservadores, estima-se um consumo preliminar de 1 kg H_2 /100 km para veículos PEMFC gerais. Se for assumida a geração a bordo de hidrogênio, não há necessidade de armazená-lo, resolvendo assim um dos principais inconvenientes para a introdução comercial de veículos movidos a hidrogênio em breve. Considerando um depósito regular de 55 L para combustíveis líquidos (ou seja, etanol proveniente de bio-rotas), e resultados simulados deste trabalho, poderiam ser gerados 8,5 kg de hidrogênio, dando ao carro uma autonomia de cerca de 850 km [14].

3. Modelagem matemática e metodologia

A modelagem matemática segue a metodologia da Minimização da Energia Livre de Gibbs para a produção de hidrogênio, já calcular o calor envolvido, utilizaram-se equações envolvendo entalpias de reação a temperatura de 298K e número de mols de cada elemento.

Todo os cálculos foram realizados via MATLAB, com a intenção de otimizar o tempo de cálculo, além de ter maior confiabilidade nos resultados obtidos.

3.1. Modelo matemático da Energia Livre de Gibbs

Uma análise termodinâmica da produção de hidrogênio a partir do etanol por meio de três tecnologias distintas (SR, POX e ATR) foi realizada através do Método de Minimização de Energia Livre de Gibbs sob condições de temperatura, razão de oxigênio por etanol e razão de vapor por etanol em diferentes faixas de trabalho, como descrevem as Eqs. 1, 2, 3 e 4.

Para a tecnologia de Reforma a Vapor (SR) as faixas estudadas são [13]:

- Temperatura de 700 a 1200 K
- Vapor/Etanol de 0 a 10

Para a tecnologia de Reforma auto termal do etanol (ATR) as faixas estudadas são [13]:

- Temperatura de 700 a 1200 K
- Vapor/Etanol de 0 a 10
- Oxigênio/Etanol igual a 0,25

Para a tecnologia de Oxidação parcial do etanol (POX) as faixas estudadas são [13]:

- Temperatura de 700 a 1400 K
- Oxigênio/Etanol de 0 a 3

As equações demonstradas acima mostram a formação de produtos além do hidrogênio (H_2), tais como monóxido de carbono (CO), gás carbônico (CO_2) e metano (CH_4), e são determinadas como as composições de equilíbrio.

A energia livre total de Gibbs de um sistema pode ser expressa da seguinte forma [13],

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i \cdot \mu_i \quad (16)$$

onde, n_i é o número de mols de equilíbrio para as espécies i e μ_i é o potencial químico que pode ser expresso como [13]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \quad (17)$$

onde, μ_i^0 é o potencial químico do componente i na temperatura de referência, f_i^0 é a fugacidade do componente puro no estado de referência e \hat{f}_i é a fugacidade do componente i na mistura que pode ser obtida por [13]:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i \cdot y_i \cdot P \quad (18)$$

onde, y_i é a fração molar do componente i em equilíbrio e $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i que é muito próximo de 1 em baixa pressão e alta temperatura, já P é a pressão de referência para o processo. Assumindo $\hat{f}_i = 1$ e submetendo-os de volta à Eq. 16 e Eq. 18 pode ser obtido [13],

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i \cdot (\mu_i^0 + RT(\ln y_i + \ln P)) \quad (19)$$

O potencial químico de referência μ_i^0 do componente puro i pode ser calculado usando as seguintes relações termodinâmicas conhecidas [13]:

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P = C_{pi} \quad (20)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_i}{RT} \right)_P = - \frac{\bar{H}_i}{RT^2} \quad (21)$$

$$\bar{G}_i = \mu_i \quad (22)$$

Depois de resolver diretamente as Eqs. 20 e 21 para gases à pressão atmosférica padrão, a seguinte equação pode ser obtida [13],

$$\begin{aligned} \mu_i^0(T) = & \left(\frac{T}{T_0} \right) \Delta G_{fi}^0 + \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \Delta H_{fi}^0 - a_i \left(T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - T + T_0 \right) \\ & - \frac{b_i}{2} (T^2 - 2T_0T + T_0^2) - \frac{c_i}{6} (T^3 - 3T_0^2T + 2T_0^3) \\ & - \frac{d_i}{2} (T^4 - 4T_0^3T + 3T_0^4) - \frac{e_i}{20} (T^5 - 5T_0^4T + 4T_0^5) \end{aligned} \quad (23)$$

onde, os valores de ΔG_{fi}^0 , ΔH_{fi}^0 , a_i , b_i , c_i e d_i (constantes para expressão polinomial de C_{pi}) são retirados de bancos de dados [13].

Como o carbono é sólido e não tem pressão de vapor, a energia livre total de Gibbs, incluindo o carbono, é expressa como [13]:

$$G = \sum_{i=1}^{NC-1} n_i \cdot (\mu_i^0 + RT(\ln y_i + \ln P)) + n_C \cdot \mu_C^0 \quad (24)$$

onde n_C representa as moles de equilíbrio de carbono e μ_C^0 o potencial químico de referência do carbono. Na minimização de energia livre de Gibbs, algumas restrições devem ser satisfeitas:

- 1) não negatividade do número de moles:

$$n_i \geq 0, i = 1, \dots, NC \quad (25)$$

onde, NC é o número de componentes.

- 2) O balanço de massa de cada átomo deve satisfazer a restrição:

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i a_{ji} = b_j, j = 1, \dots, NE \quad (26)$$

onde, NE é o número do elemento.

3.2. Cálculo do calor

A Figura 7 apresenta a trajetória dos reagentes de uma determinada rota de reforma de etanol para dentro de um reformador, por onde passa por um aquecedor, sofre o processo de reforma e depois passa por um resfriamento.

Calcular o calor usando a entalpia de uma reação e o número de moles é uma maneira fundamental de determinar a energia envolvida em um processo químico. Entalpia (H) é uma quantidade termodinâmica que representa a energia interna de um sistema mais a energia trocada com o ambiente na forma de calor.

Para realizar tais cálculos, é preciso conhecer as equações de equilíbrio das reações químicas e os coeficientes estequiométricos que expressam as proporções das espécies que reagem entre si. No caso do estudo, as Equações 1, 2, 3 e 4 representam respectivamente, as equações de equilíbrio das reações de Reforma a Vapor (SR), Oxidação Parcial (POx) e Reforma Auto Termal (ATR).

No caso das equações, o que se encontra do lado esquerdo são os reagentes, já a direita da reação são os produtos formados pela reação.

A entalpia da reação ($\Delta H_{\text{Reação}}$) é a diferença entre a soma dos produtos e a soma dos reagentes, multiplicada pelos coeficientes estequiométricos correspondentes, ou seja:

$$\Delta H_{\text{Reação}} = (\Delta H_{f298}^p \cdot n_{\text{mol}}^p - \Delta H_{f298}^r \cdot n_{\text{mol}}^r) \quad (27)$$

Onde:

ΔH_{f298}^p = Entalpia de formação de um determinado produto a 298 K, em kWh/mol

ΔH_{f298}^r = Entalpia de formação de um determinado reagente a 298 K, em kWh/mol

n_{mol}^p = Número de mols de do respectivo produto

n_{mol}^r = Número de mols de do respectivo reagente

Quando há mudança de temperatura, a entalpia de formação não é mais aplicável, já que é destinada a elementos a 298 K, para calcular a entalpia de formação a diferentes temperaturas (T), ΔH_{fT} , é necessário o seguinte cálculo:

$$\Delta H_{fT} = \int_{298\text{ K}}^T Cp(T) dt \quad (28)$$

Onde:

Cp é capacidade calorífica a pressão constante de cada elemento, em kWh/mol K (Valores tabelados [40]).

Com a mudança de temperatura, alguns elementos como a água podem mudar de estado físico, que demanda ou libera mais calor, o chamado, calor latente. O calor para a mudança de fase da água é tabelado [41], sendo:

- $C_{\text{lat.da água}}^{\text{evaporação}} = 0,0113 \text{ kWh/mol}$
- $C_{\text{lat.da água}}^{\text{condensação}} = -0,0113 \text{ kWh/mol}$

Como os elementos passam por 3 processos durante a reforma (aquecimento, reação e resfriamento), três cálculos de calor envolvido devem ser feitos.

No processo de reação, é necessário apenas o cálculo utilizando a Eq. 27 pois não ocorre mudança de temperatura

Já durante o aquecimento e o resfriamento da água, haverá alteração na temperatura e mudança de estado físico, gerando assim mais demanda ou excesso de energia. Devido a mudança de temperatura, é necessário utilizar a Eq. 28 para

calcular a entalpia em diferentes temperaturas, e adicionar o calor latente de vaporização da água no aquecimento e condensação no resfriamento.

O cálculo da energia envolvida, Q_{in} , é a soma de todos os calores envolvidos na reforma, ou seja:

$$Q_{in} = Q_{aquecimento} + Q_{reforma} + Q_{resfriamento} \quad (29)$$

3.2.1. Cálculo das entalpias durante o aquecimento

Para o cálculo do calor durante o aquecimento pela reforma auto termal foi realizado o seguinte raciocínio:

$$\begin{aligned} \Delta H_{aquecimento} = & \int_{298}^{351} Cp^{ETANOL \text{ líquido}} dt \cdot n_{mol}^{ETANOL \text{ líquido}} \\ & + \int_{351}^T Cp^{ETANOL \text{ gasoso}} dt \cdot n_{mol}^{ETANOL \text{ gasoso}} + \int_{298}^T Cp^{O_2} dt \\ & \cdot n_{mol}^{O_2} + C_{lat.evap.}^{água} + C_{lat.evap.}^{etanol} + \int_{298}^{373} Cp^{água \text{ líquida}} dt \\ & \cdot n_{mol}^{água \text{ líquida}} + \int_{373}^T Cp^{água (vapor)} dt \cdot n_{mol}^{água (vapor)} \end{aligned} \quad (30)$$

Para o cálculo do calor durante o aquecimento pela reforma a vapor e oxidação parcial, basta simplificar o sistema e cortar a presença de ar no caso do SR e H_2O no caso do POx

3.2.2. Cálculo das entalpias durante a reforma

Para o cálculo do calor durante a reforma a vapor foi realizado o seguinte raciocínio:

$$\begin{aligned} \Delta H_{reforma} = & (\Delta H_{f298}^{H_2O(g)} \cdot n_{mol}^{H_2O(g)} + \Delta H_{f298}^{H_2} \cdot n_{mol}^{H_2} + \Delta H_{f298}^{CO} \cdot n_{mol}^{CO} \\ & + \\ & \Delta H_{f298}^{CO_2} \cdot n_{mol}^{CO_2} + \Delta H_{f298}^{CH_4} \cdot n_{mol}^{CH_4}) - (\Delta H_{f298}^{H_2O(g)} \cdot n_{mol}^{H_2O(g)} + \Delta H_{f298}^{ETANOL(g)} \\ & \cdot n_{mol}^{ETANOL(g)}) \end{aligned} \quad (31)$$

Para o cálculo do calor durante o aquecimento pela oxidação parcial foi realizado o seguinte raciocínio:

$$\begin{aligned} \Delta H_{Reação} = & (\Delta H_{f298}^{H_2O(g)} \cdot n_{mol}^{H_2O(g)} + \Delta H_{f298}^{H_2} \cdot n_{mol}^{H_2} + \Delta H_{f298}^{CO} \cdot n_{mol}^{CO} + \\ & + \Delta H_{f298}^{CO_2} \cdot n_{mol}^{CO_2} + \Delta H_{f298}^{CH_4} \cdot n_{mol}^{CH_4}) - (\Delta H_{f298}^{O_2} \cdot n_{mol}^{O_2} + (\Delta H_{f298}^{ETANOL(l)} \\ & \cdot n_{mol}^{ETANOL(l)}) \end{aligned} \quad (32)$$

Para o cálculo do calor durante o aquecimento pela reforma auto termal foi realizado o seguinte raciocínio:

$$\begin{aligned}\Delta H_{Reação} = & (\Delta H_{f298}^{H_2O(g)} \cdot n_{mol}^{H_2O(g)} + \Delta H_{f298}^{H_2} \cdot n_{mol}^{H_2} + \Delta H_{f298}^{CO} \cdot n_{mol}^{CO} \\ & + \Delta H_{f298}^{CO_2} \cdot n_{mol}^{CO_2} + \Delta H_{f298}^{CH_4} \cdot n_{mol}^{CH_4}) - (\Delta H_{f298}^{O_2} \cdot n_{mol}^{O_2} \\ & + \Delta H_{f298}^{ETANOL(l)} \cdot n_{mol}^{ETANOL(l)} + \Delta H_{f298}^{H_2O(l)} \cdot n_{mol}^{H_2O(l)})\end{aligned}\quad (33)$$

3.2.3. Cálculo das entalpias durante o resfriamento

Para o cálculo do calor durante o resfriamento pela reforma auto termal foi realizado o seguinte raciocínio:

$$\begin{aligned}\Delta H_{resfriamento} = & \int_T^{298} Cp^{H_2} dt \cdot n_{mol}^{H_2} + \int_T^{298} Cp^{CO} dt \cdot n_{mol}^{CO} + \\ & \int_T^{298} Cp^{CO_2} dt \cdot n_{mol}^{CO_2} + \int_T^{298} Cp^{CH_4} dt \cdot n_{mol}^{CH_4} + \int_T^{298} Cp^{H_2O(l)} dt \cdot n_{mol}^{H_2O(l)} \\ & + \int_T^{373} Cp^{H_2O(g)} dt \cdot n_{mol}^{H_2O(g)}\end{aligned}\quad (34)$$

Para o cálculo do calor durante o resfriamento pela reforma a vapor e oxidação parcial, basta simplificar o sistema e cortar a presença de de ar no caso do SR e H_2O no caso do POx

3.3. Cálculo na Célula a Combustível

3.3.1. Potência de trabalho

Para o cálculo da potência de trabalho de uma célula a combustível é necessário realizar o cálculo através da eficiência de trabalho dele, que envolvem o PCI do combustível ou do hidrogênio e a quantidade de matéria adicionada, ou seja:

$$\eta_{el}^{PEMFC} = \frac{W_{el}}{n_{H_2} PCI_{H_2}} \quad (35)$$

$$\eta_{el}^{SOFC} = \frac{W_{el}}{n_{Comb} PCI_{Comb.}} \quad (36)$$

Como apresentando na literatura sobre Células a Combustível, as eficiências das CaC PEMFC e SOFC são respectivamente 40% e 55%.

Dessa forma, isolando o valor da potência elétrica é possível chegar a um determinado valor para cada CaC.

3.3.2. Calor envolvido

O cálculo de calor na célula a combustível não difere muito da estrutura do reformador em questão estrutural. Para que ocorra o carregamento da CaC, deve haver, assim como na reforma, um pré-aquecimento para que o hidrogênio esteja em temperatura de trabalho das respectivas células.

A temperatura de trabalho para o PEMFC é aproximadamente de 80°C , já para SOFC é de aproximadamente 800°C .

Como foi utilizada um reator de Membrana Catalítica (CMR) para a seleção de hidrogênio no processo de reforma, apenas o hidrogênio reformado será introduzido a CaC, portanto, os cálculos envolverão apenas o H_2 .

Para o carregamento da célula ocorrer, deve haver a seguinte reação em seu interior:



Onde, existe a entrada de hidrogênio reformado mais oxigênio proveniente do ar, como mostra a Figura 10.

Para o cálculo dos calores envolvidos é necessário utilizar as equações presentes na seção 3.2.

Para o cálculo do calor envolvido no carregamento de cada célula a combustível, foram utilizadas as equações 27, 28 e 37, chegando – se a seguinte conclusão:

$$Q_{\text{carregamento}} = (\Delta H_{f298}^{\text{H}_2\text{O}(l)} \cdot 1) - \Delta H_{f298}^{\text{H}_2} \cdot n_{\text{mol}}^{\text{H}_2} - (\Delta H_{f298}^{\text{O}_2} \cdot 1) \quad (38)$$

$$Q_{\text{aquecimento}} = \int_{298}^{353} C_p^{\text{H}_2} dt \cdot n_{\text{mol}}^{\text{H}_2} + \int_{298}^{353} C_p^{\text{O}_2} dt \cdot n_{\text{mol}}^{\text{O}_2} \quad (39)$$

$$Q_{\text{resfriamento}} = \int_{353}^{298} C_p^{\text{H}_2\text{O}(g)} dt \cdot n_{\text{mol}}^{\text{H}_2} \quad (40)$$

$$Q_{\text{CaC}} = Q_{\text{carregamento}} + Q_{\text{aquecimento}} + Q_{\text{resfriamento}} \quad (41)$$

Já que a reação química nas CaC's são iguais, as equações apresentadas acima servem para ambos os casos.

4. Resultados e Discussões

4.1. Validação do código

Para validar seu estudo, Sun [13] comparou seus resultados com mais outras 5 referências [31-36]. Para validar o modelo matemático aplicado na pesquisa, foi feita uma tabela comparativa entre os valores achados de hidrogênio produzido pelas três rotas de reforma, representados nas Tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5 - Comparação da coleta de H₂ pelo etanol SR [13]

T (K)	S/E	Presente trabalho	Sun	Wang**	Kafarov*	Vasudeva**	Desvio %
800	0	0,3051	1,128	1,2		1,08	41,8%
800	1	1,0476	1,4663	1,5		1,41	20,9%
800	2	1,6298	1,8042	2		1,7464	15,5%
800	3	2,1293	2,5487	2,5	2,5		19,5%
800	4	2,5706	2,7509	2,8			12,1%
800	6	3,3186	3,7679	3,8	3,7		22,3%
800	8	3,9201	3,9674	4			4,0%
800	9	4,1737	4,2301	4,3	4,2		5,4%
800	10	4,399	4,3521	4,4		4,4103	2,6%
1000	0	0,9778	2,6268	2,6		2,4765	79,8%
1000	1	3,1457	3,2972	3,3			8,8%
1000	2	4,0236	3,8976	3,9		4,0382	7,6%
1000	3	4,426	4,4572	4,5	4,4		4,3%
1000	4	4,6719	4,6713	4,7			1,6%
1000	6	4,9747	5,0955	5	5		5,3%
1000	8	5,1605	5,1778	5,2			2,0%
1000	9	5,2296	5,3505	5,3	5,3		5,0%
1000	10	5,288	5,4338	5,4		5,3173	6,8%
1100	0	0,9983	2,9	2,9		2,8898	94,9%
1100	1	3,6903	3,6889	3,6			5,2%
1100	2	4,2226	4,024	4		4,147	10,5%
1100	3	4,4376	4,5786	4,5	4,5		5,8%
1100	4	4,5985	4,6203	4,6			1,2%
1100	6	4,8335	4,8855	4,9	4,8		4,6%
1100	8	4,9992	5,0158	5			0,9%
1100	9	5,0653	5,1464	5,1	5,1		3,3%
1100	10	5,123	5,1905	5,2		5,1627	3,5%

* Dados retirados da figura; ** Dados retirados da literatura

Os dados da última coluna da Tabela 5 que indicam o desvio (calculado via Excel) dos dados coletados por Sun [13], Wang [33], Kafarov [34], Vasudeva [35] e por fim pelo estudo realizado nesta pesquisa, mostram que há um desvio

considerável se considerar baixas taxas de vapor, porém, ao considerar altas taxas, os resultados são semelhantes com as referências, validando o código de reforma a vapor para dados com taxa de vapor acima de 6.

Tabela 6 - Comparação da coleta de H₂ pelo etanol POX [13]

T (K)	O/E	Presente trabalho	Sun**	Wang*	Rabenstein*	Desvio%
700	0	0,0715	0,4932	0,5	0,5	21,3%
700	0,25	0,1803	0,4688	0,47		16,7%
700	0,5	0,2533	0,4678	0,46		12,2%
700	0,75	0,308	0,45	0,45		8,2%
700	1	0,3509	0,44	0,44		5,1%
700	1,5	0,409	0,43	0,43	0,43	1,0%
700	2	0,4297	0,42	0,42	0,42	0,5%
700	2,5	0,3886	0,415	0,42	0,42	1,5%
900	0	0,756	1,8003	1,8	1,8	52,2%
900	0,25	1,178	1,7827	1,78		34,8%
900	0,5	1,4513	1,7822	1,78		19,0%
900	0,75	1,6276	1,726	1,72		5,5%
900	1	1,7234	1,7061	1,7		1,2%
900	1,5	1,6853	1,6165	1,6	1,6	4,1%
900	2	1,3351	1,3146	1,3	1,3	1,7%
900	2,5	0,7286	0,8004	0,8	0,8	3,6%
1100	0	0,9983	2,9	2,9	2,9	95,1%
1100	0,25	1,9798	2,7792	2,8		46,8%
1100	0,5	2,7533	2,7418	2,7		2,8%
1100	0,75	2,6452	2,4613	2,5		9,7%
1100	1	2,3542	2,1232	2,1		14,1%
1100	1,5	1,7463	1,7987	1,8	1,8	2,7%
1100	2	1,1474	1,2734	1,2	1,2	5,2%
1100	2,5	0,5649	0,6178	0,6	0,6	2,2%
1300	0	0,99997	2,9866	3		115,1%
1300	0,25	1,9996	2,9726	3		57,0%
1300	0,5	2,9611	2,9657	3		2,1%
1300	0,75	2,6173	2,6247	2,6		1,3%
1300	1	2,2503	2,1232	2,1		8,1%
1300	1,5	1,5652	1,7302	1,7	1,7	7,4%
1300	2	0,957	1,1041	1,1	1,1	7,2%
1300	2,5	0,4355	0,5025	0,5	0,5	3,3%

* Dados retirados da figura; ** Dados retirados da literatura

Os dados da última coluna da Tabela 6 que indicam o desvio (calculado via Excel) dos dados coletados por Sun [13], Wang [31], Rabenstein [32] e por fim pelo estudo realizado nesta pesquisa, mostram que há um desvio considerável se

considerar baixas taxas de oxigênio, porém, ao considerar altas taxas de oxigênio e temperatura, os resultados são semelhantes com as referências, validando o código de oxidação parcial para dados com taxa de oxigênio acima de 0,5.

Tabela 7 - Comparação da coleta de H₂ pelo etanol ATR [13]

T (K)	O/E	S/E	Presente trabalho	Sun**	Rabestein*	Gracia*	Desvio %
800	0,25	1	1,1505	1,5407	1,5	1,5	18,3%
800	0,25	4	2,5487	2,85	2,8	2,9	15,6%
800	0,25	7	3,5229	3,6375	3,6	3,6	4,8%
800	0,25	10	4,2204	4,3196	4,3	4,3	4,4%
800	0,5	1	1,23	1,4296	1,4	1,4	9,1%
800	0,5	4	2,5109	2,8393	2,8	2,8	15,2%
800	0,5	7	3,3885	3,2013	3,2	3,2	9,4%
800	0,5	10	3,9752	3,9761	4	3,9	4,3%
800	0,75	1	1,2934	1,3382	1,3	1,2	5,9%
800	0,75	4	2,4537	2,5699	2,5	2,5	4,8%
800	0,75	7	3,2279	3,3133	3,3	3,3	3,9%
800	0,75	10	3,719	3,6453	3,6	3,6	5,6%
1000	0,25	1	3,2643	3,3525	3,3	3,3	3,6%
1000	0,25	4	4,3174	4,5576	4,6	4,5	12,5%
1000	0,25	7	4,6662	4,7131	4,8	4,7	5,7%
1000	0,25	10	4,8536	4,8478	4,9	4,8	4,1%
1000	0,5	1	3,1635	3,052	3	3	7,7%
1000	0,5	4	3,9501	4	4	4	2,5%
1000	0,5	7	4,2517	4,2385	4,2	4,2	2,7%
1000	0,5	10	4,4176	4,4422	4,4	4,4	2,0%
1000	0,75	1	2,951	2,9951	3	2,9	4,7%
1000	0,75	4	3,5736	3,608	3,6	3,6	1,5%
1000	0,75	7	3,8344	3,9649	4	3,9	7,3%
1000	0,75	10	3,9802	4,0663	4	4	3,8%
1200	0,25	1	3,6095	3,469	3,5	3,5	6,2%
1200	0,25	4	4,0882	4,006	4	4	4,3%
1200	0,25	7	4,3617	4,3327	4,3	4,3	3,0%
1200	0,25	10	4,5432	4,5606	4,5	4,6	4,1%
1200	0,5	1	3,2387	3,0474	3	3	11,4%
1200	0,5	4	3,6889	3,7797	3,7	3,7	4,2%
1200	0,5	7	3,9465	3,7797	3,9	3,9	7,1%
1200	0,5	10	4,1166	3,9517	4,2	4,2	11,7%
1200	0,75	1	2,8725	4,188	2,8	2,8	68,3%
1200	0,75	4	3,2943	3,1935	3,2	3,2	4,8%
1200	0,75	7	3,5345	3,6394	3,6	3,6	4,3%
1200	0,75	10	3,6925	3,826	3,8	3,8	5,9%

* Dados retirados da figura; ** Dados retirados da literatura

O resultado mais próximo da literatura pertence a Reforma Auto Termal. Os dados da última coluna da Tabela 7 que indicam o desvio dos dados coletados por Sun [13], Rabenstein [32], Gracia [36] e por fim pelo estudo realizado nesta pesquisa.

A diferença entre os resultados da presente pesquisa e as referências utilizadas, deve-se ao fato dos presentes cálculos não considerarem a formação de coque (carbono sólido).

Os resultados mostram que há um desvio considerável se considerar em 1200 K com 0,75 O/E, porém, considerando os outros resultados, existe uma enorme semelhança de dados com as referências, validando o código de reforma auto termal para dados exceto em $T = 1200$ K com uma taxa de 0,75 O/E.

4.2. Formação de hidrogênio

Sun [13] realizou esta investigação utilizando as três rotas de reforma do etanol (SR, ATR e POX) em faixas parecidas com as realizadas no presente trabalho. Para validar os resultados da modelagem termodinâmica atual foi feita uma comparação com os resultados encontrados por Sun.

A principal comparação foi com a vazão de hidrogênio pelas três rotas de reforma e em diferentes faixas de temperatura e razão de vapor e oxigênio por etanol apresentados.

4.2.1. Reforma a Vapor

A Figura 12 mostra o resultado encontrado por Sun [13] em sua pesquisa. Os resultados encontrados nos gráficos da Figura 13 foram comparados com os encontrados por Sun e validados pelas tabelas na Validação do código.

É possível reparar que existe uma distância muito grande entre a qualidade das imagens de Sun e as encontradas nesta pesquisa. Isso deve-se ao fato de Sun ter usado poucos pontos para a criação do gráfico, enquanto nos gráficos da Figura 13, são utilizados 2500 pontos para a formação dos gráficos.

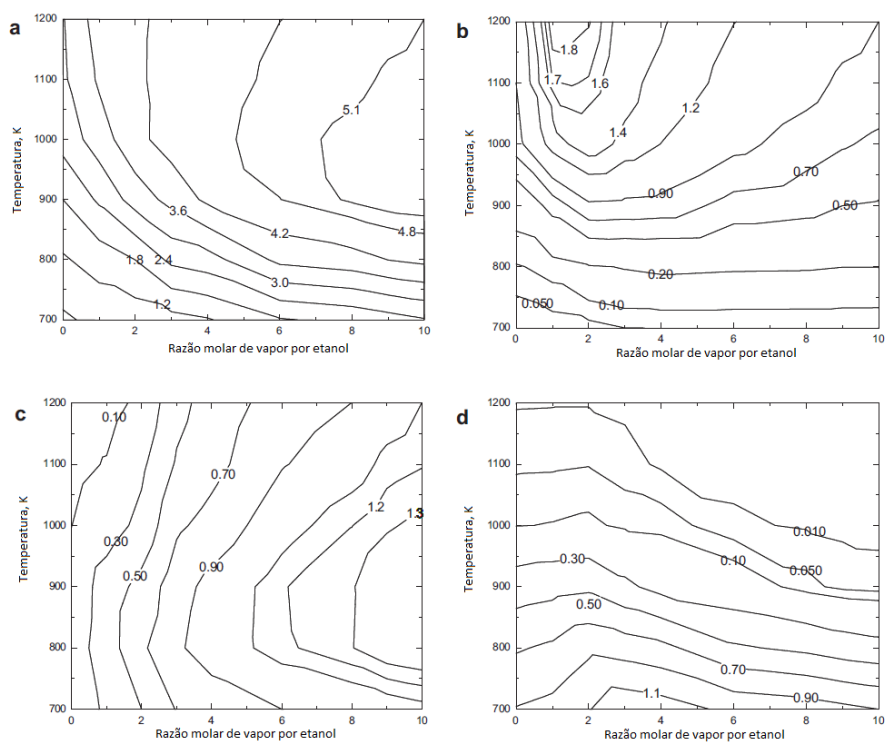


Figura 12 - Efeitos da temperatura e razão molar S/E nos rendimentos de H₂(a), CO(b), CO₂(c) e CH₄(d) [13].

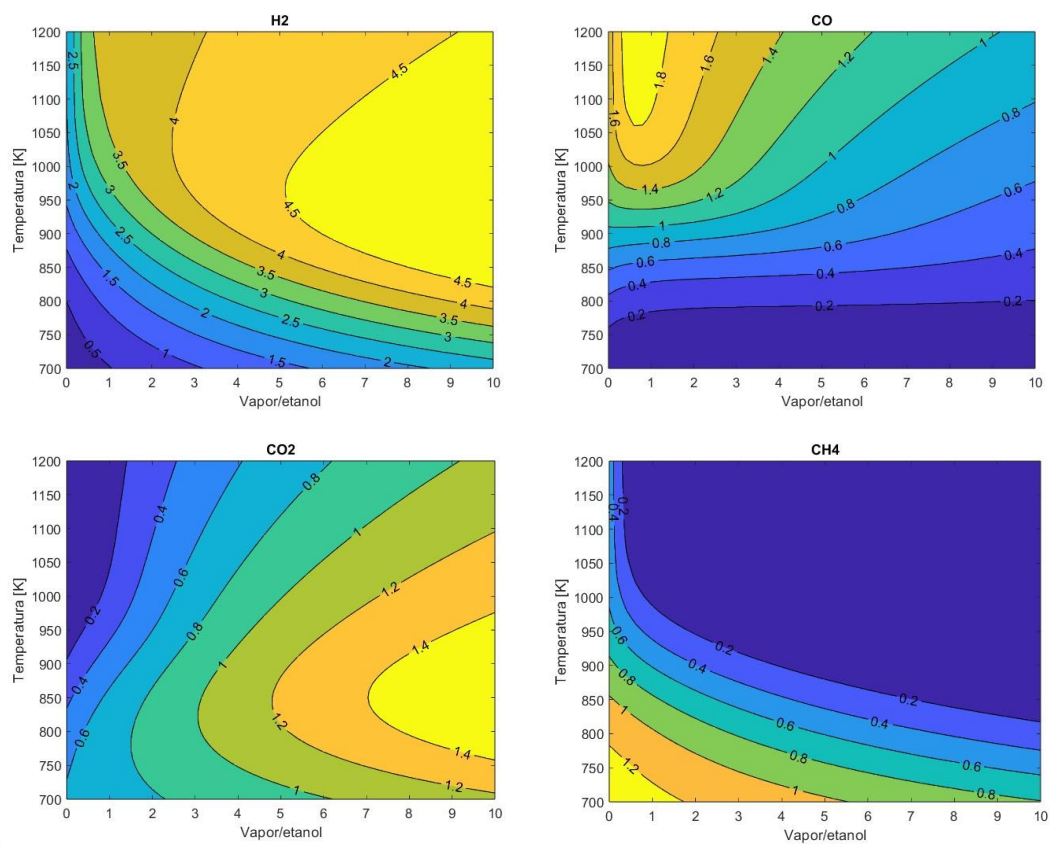


Figura 13 - Resultado do efeito da temperatura e umidade na produção de H₂, CO, CO₂ e CH₄ por Reforma a Vapor

A partir da Figura 13 é possível encontrar uma faixa de temperatura e teor de vapor onde a produção de hidrogênio é máxima (5,3) em $T = 970\text{ K}$ e vapor/etanol = 10. Ao se reparar nas demais figuras, da reforma a vapor, a produção dos gases é relativamente baixa se comparada a outras faixas de temperatura e vapor, exceto pelo gás carbônico presente na Figura 15, em que nesta mesma faixa de temperatura e vapor a emissão do gás é relativamente alta.

A faixa de temperatura 900 e 1100 K é onde se encontram as maiores concentrações de etanol com razão de vapor por etanol de 10:1. Essa faixa de temperatura é bem recebida, pois a temperatura que o reformador trabalha é próximo da produção máxima de hidrogênio com razão de vapor de 10:1.

4.2.2. Oxidação Parcial

A Figura 14 mostra o resultado encontrado por Sun [13] em sua pesquisa. Os resultados encontrados nos gráficos da Figura 15 foram comparados com os encontrados por Sun e validados pelas tabelas na Validação do código.

Novamente, é possível reparar que existe uma distância muito grande entre a qualidade das imagens de Sun e as encontradas nesta pesquisa. Isso deve-se ao fato de Sun ter usado poucos pontos para a criação do gráfico, enquanto nos gráficos da Figura 15 são utilizados 2500 pontos para a formação dos gráficos.

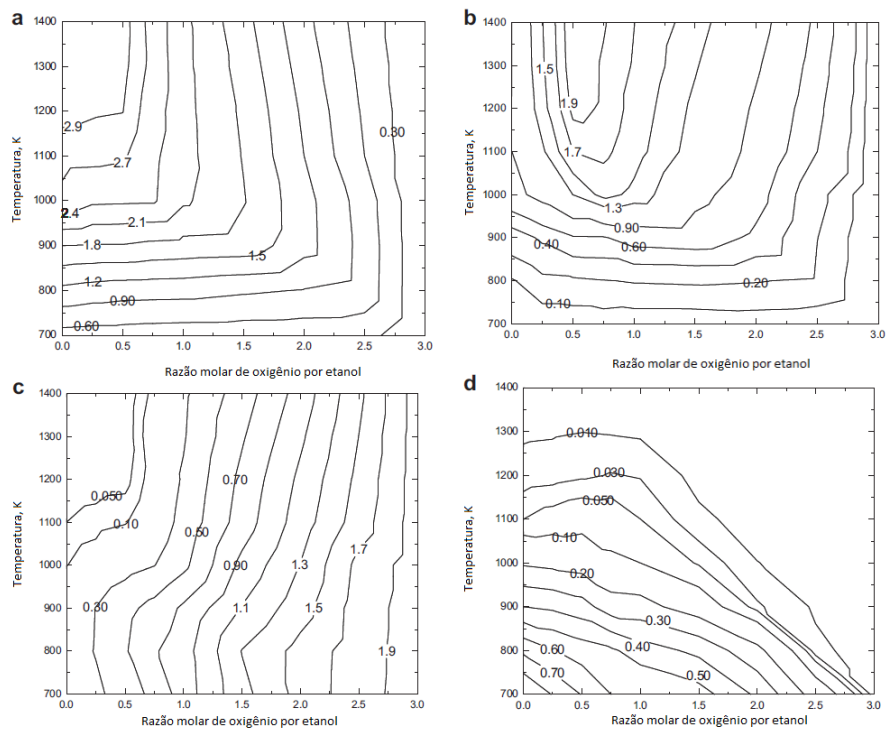
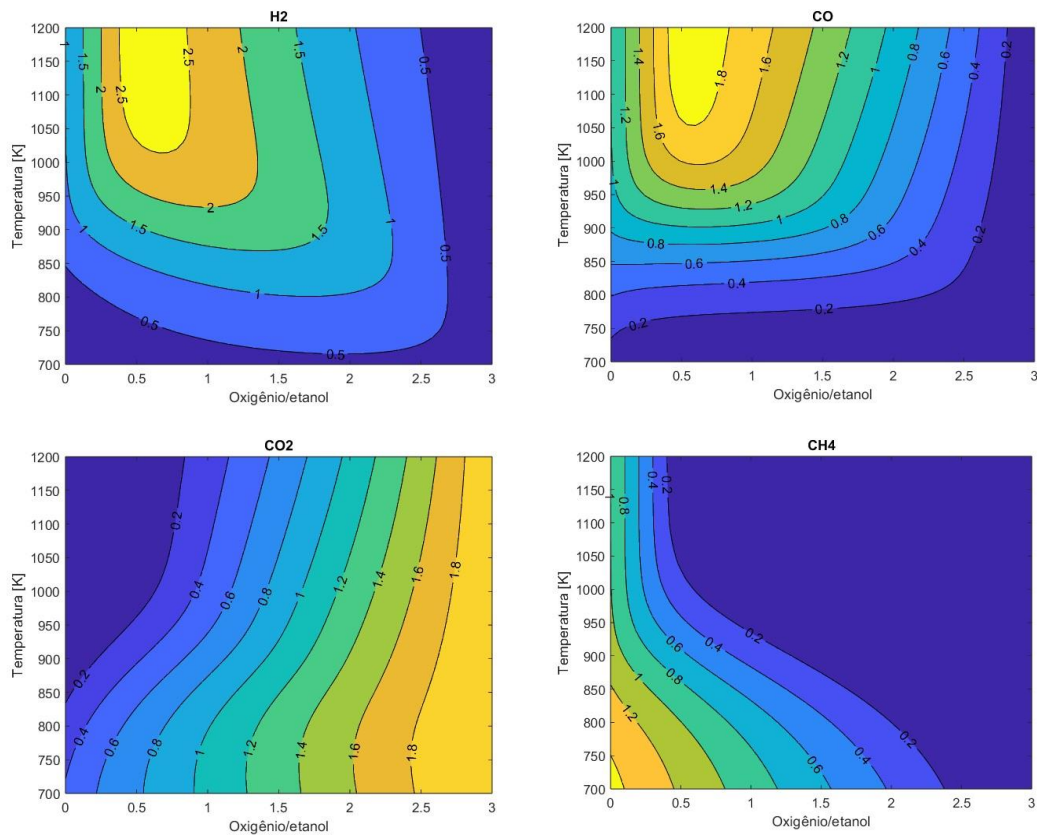


Figura 14 - Efeitos da temperatura e da razão molar O/E nos rendimentos de H₂(a), CO(b), CO₂(c) e CH₄(d) do etanol POX [13].



A partir da Figura 15 é possível encontrar uma faixa de temperatura e vapor onde a produção de hidrogênio é máxima (X) em $T = 1200\text{ K}$ e $\text{oxigênio/etanol} = 0,54$. E se reparar nas demais figuras, da oxidação parcial, a produção dos gases é relativamente baixa se em comparado a outras faixas de temperatura e oxigênio, exceto pelo monóxido de carbono presente na Figura 15, em que nesta mesma faixa de temperatura e vapor a emissão do gás é relativamente alta.

4.2.3. Reforma Auto Termal

A Figura 16 mostra o resultado encontrado por Sun [13] em sua pesquisa. Os resultados encontrados nos gráficos da Figura 17 foram comparados com os encontrados por Sun e validados pelas tabelas na Validação do código.

Neste processo também é possível reparar que existe uma distância muito grande entre a qualidade das imagens de Sun e as encontradas nesta pesquisa. Isso deve-se ao fato de Sun ter usado poucos pontos para a criação do gráfico, enquanto nos gráficos da Figura 17, são utilizados 2500 pontos para a formação dos gráficos.

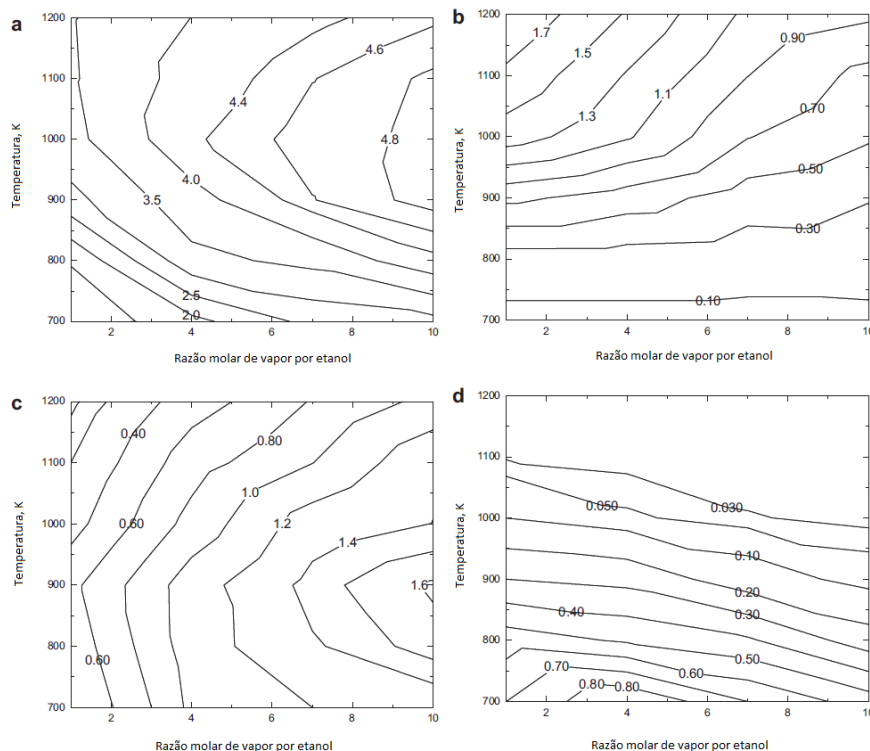


Figura 16 - Efeitos da temperatura e razão molar S/E nos rendimentos de H_2 (a), CO (b), CO_2 (c) e CH_4 (d) do etanol ATR com $\text{O/E} = 0,25$ [13].

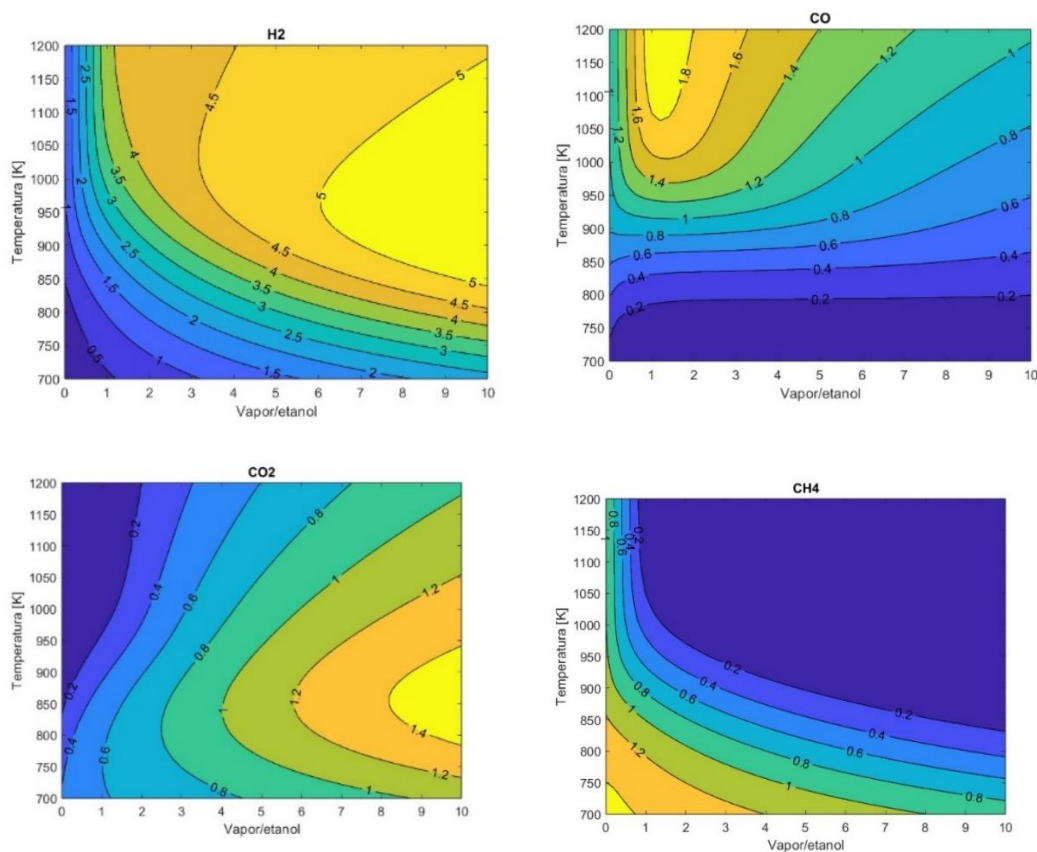


Figura 17 - Resultado do efeito da temperatura e umidade na produção de H₂, CO₂, CO e CH₄ por Reforma Auto termal

A partir da Figura 17 é possível encontrar uma faixa de temperatura e vapor onde a produção de hidrogênio é máxima 4,9 mols em $T = 910$ K e vapor/etanol = 10. E se reparar nas demais figuras, da reforma auto termal, a produção dos gases é relativamente baixa se em comparado a outras faixas de temperatura e vapor, exceto pelo gás carbônico presente na Figura 17, em que nesta mesma faixa de temperatura e vapor a emissão do gás é relativamente alta.

O fato de a Reforma Auto Termal ser um processo semelhante a Reforma a Vapor, é lógico que seus resultados sejam semelhantes. Assim como na Reforma a Vapor, a faixa de trabalho de um reformador se encaixa na temperatura de produção máxima de hidrogênio.

4.3. Energia Livre de Gibbs

Através do modelo matemático feito pelo MATLAB com a metodologia da minimização da Energia Livre de Gibbs, foi possível obter a energia livre de

Gibbs para o processo de reforma do etanol. A Tabela 8 apresenta os valores de cada rota e suas respectivas energia Livres de Gibbs.

Tabela 8 - Energia Livre de Gibbs nas três rotas de reforma

Rota de reforma	Energia Livre de Gibbs
Reforma a Vapor (SR)	-267,0046 KJ/mol
Oxidação Parcial (POx)	-122,2149 KJ/mol
Reforma Auto Termal, E/O = 0,25 (ATR)	-276,3983 KJ/mol

4.4. Análise ambiental

Na Tabela 9, está a comparação dos efeitos das rotas de reforma do etanol, referindo-se aos seus produtos principais, Hidrogênio, Monóxido de Carbono, Dióxido de Carbono (ou, Gás Carbônico) e Gás Metano em seus respectivos parâmetros recomendados para máxima produção de hidrogênio.

Tabela 9 – Comparação da emissão de gases após reforma de cada rota

Rota de reforma	Parâmetros recomendáveis	Produtos da reforma do Etanol (mol)			
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
Reforma a Vapor (SR)	T = 970 K	5,3761	0,5427	1,437	0,0203
	S/E = 10				
Oxidação Parcial (POx)	T = 1200 K	2,9090	1,9615	0,0262	0,0124
	O/E = 0,54				
Reforma Auto Termal (ATR)	T = 910 K	4,9561	0,4716	1,5103	0,0181
	S/E = 10				
	O/E = 0.25				

4.5. Calor envolvido na reforma

Assim como feito por SUN [13], o calor durante o processo de reforma do etanol é calculado através do cálculo da entalpia da reação e gráficos que variam de acordo com as temperaturas, taxas de oxigênio e vapor por etanol foram criados para análise.

O estudo segue a Figura 7, que apresenta um aquecedor, o reformador e um refrigerador, e cada um terá seu calor calculado para a reforma total do etanol.

No caso do aquecedor, a temperatura de entrada é ambiente, ou seja, T = 298K e que chegará até temperaturas aproximadas de trabalho do reformador

(700K até 1200K). Já dentro do reformador, a temperatura se manterá constante e se iniciará o processo de formação dos produtos, que liberam energia para se formarem. No refrigerador, a temperatura de saída é ambiente.

Os resultados dos calores encontrados são representados com linhas mostrando a quantidade de calor produzido para 1 mol de etanol.

4.5.1. Calor de aquecimento

O cálculo do aquecimento foi feito através do uso da Eq. 28 mais o calor latente de vaporização da água líquida, e através delas, foram extraídos gráficos que mostram o comportamento do calor de acordo com cada faixa de temperatura, injeção de oxigênio e vapor.

4.5.1.1. Reforma a vapor

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

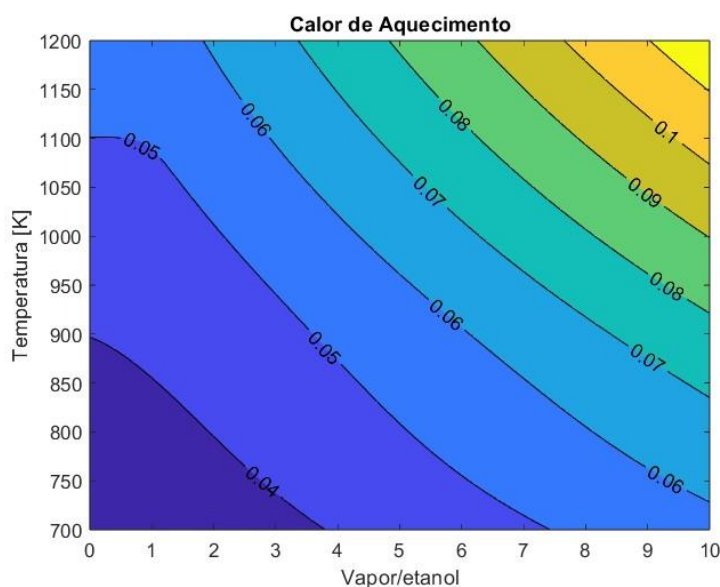


Figura 18 - Calor de aquecimento SR [kWh]

Na Figura 18 é possível notar um comportamento crescente da quantidade de calor conforme o aumento tanto da temperatura, quanto da quantidade de vapor adicionada, com a quantidade de energia produzida em altas taxas de vapor com altas temperaturas podendo chegar a mais de 0.1 kWh/mol de etanol. Durante o aquecimento na reforma a vapor o sistema se comporta totalmente como endotérmico.

4.5.1.2. Oxidação Parcial

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

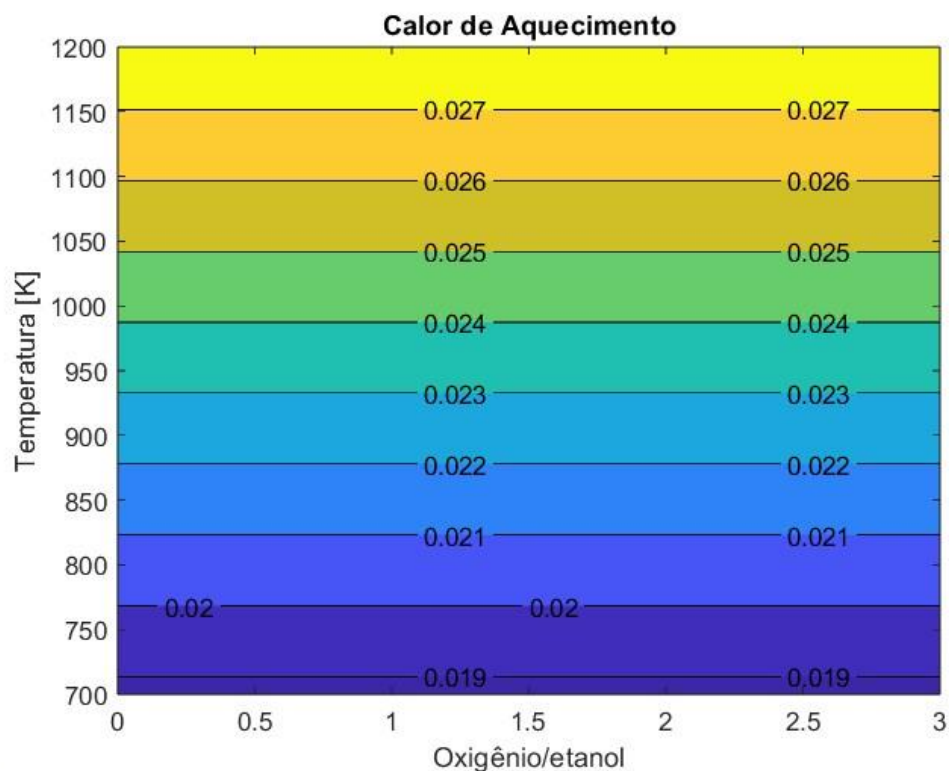


Figura 19 - Calor de aquecimento POx [kWh]

Na Figura 19 é possível notar um comportamento de crescente da quantidade de calor conforme o aumento tanto da temperatura, quanto da quantidade de vapor adicionada, com a quantidade de energia produzida em altas taxas de vapor com altas temperaturas podendo chegar a mais de 0,027 kWh/mol de etanol. Durante o aquecimento na oxidação parcial o sistema se comporta totalmente como endotérmico.

4.5.1.3. Reforma Auto Termal (O/E=0,25)

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

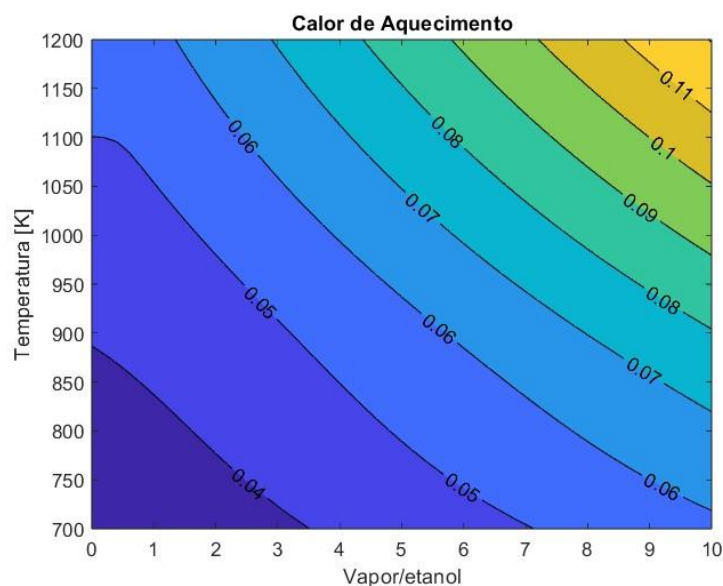


Figura 20 - Calor de aquecimento ATR (O/E=0,25) [kWh]

Na Figura 20 é possível notar um comportamento de crescente da quantidade de calor conforme o aumento tanto da temperatura, quanto da quantidade de vapor adicionada, com a quantidade de energia produzida em altas taxas de vapor com altas temperaturas podendo chegar a mais de 0.11 kWh, assim como no caso da reforma a vapor, isso deve-se ao fato das duas rotas serem parecidas, porém com uma adição baixa de oxigênio nos reagentes (O/E=0,25).

Durante o aquecimento na reforma auto termal o sistema se comporta totalmente como endotérmico

4.5.2. Calor de reforma

O cálculo da reforma foi feito através do uso da Eq. 27, e através dela, foram extraídos gráficos que mostram o comportamento do calor de acordo com cada faixa de temperatura, injeção de oxigênio e vapor.

4.5.2.1. Reforma a vapor

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

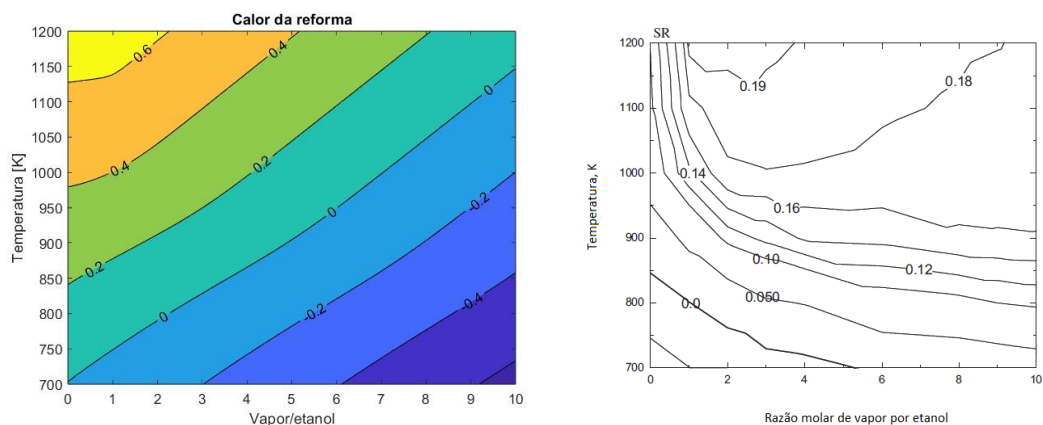


Figura 21 - Calor de reforma SR [kWh]

A seguir, na Figura 21, há uma referência apresentada por SUN [13], que mostra o comportamento do calor durante a reforma SR, com esse gráfico é possível comparar o resultado encontrado com o teórico e dessa forma validar o estudo.

Ao comparar os gráficos na Figura 21, é possível afirmar que os resultados encontrados não convergem com a referência.

Observando o resultado encontrados na Figura 21 é possível observar que a quantidade de energia necessária para a reforma é proporcional a temperatura, que conforme vai aumentando, aumenta o calor para a reforma, já o teor de vapor é inversamente proporcional ao calor.

Durante a reforma o sistema se comporta totalmente como endotérmico na faixa estudada.

4.5.2.2. Oxidação Parcial

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

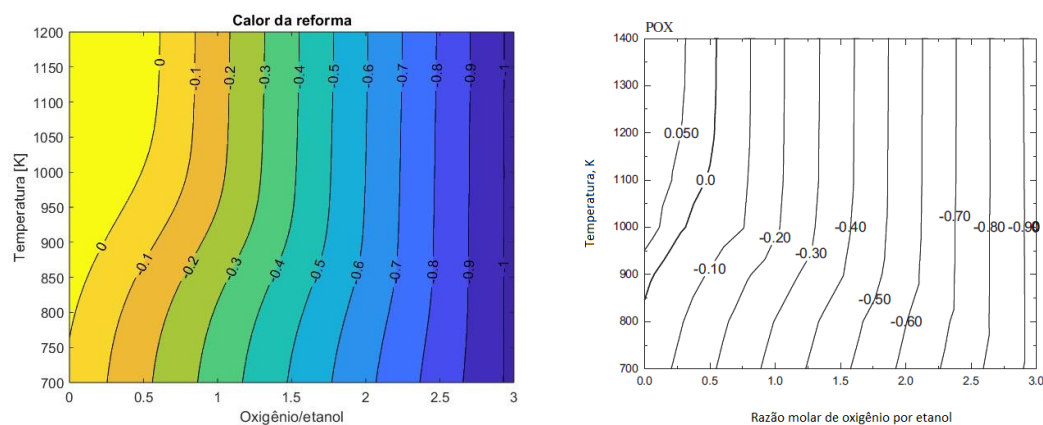


Figura 22 - Calor de reforma POx [kWh]

A seguir, na Figura 22, a referência apresentada por Sun [13], que mostra o comportamento do calor durante a reforma POx, com esse gráfico é possível comparar o resultado encontrado com o teórico e dessa forma validar o estudo. Ao comparar os gráficos na Figura 22, é possível confirmar que os resultados encontrados batem com a referência.

Observando o resultado encontrados na Figura 22 é possível observar que a quantidade de energia necessária para a reforma é inversamente proporcional a taxa de oxigênio aplicado no sistema, que conforme vai aumentando, decai o calor para a reforma, assim como na referência [13].

Durante a reforma o sistema se comporta como endotérmico em todas as faixas estudadas.

4.5.2.3. Reforma Auto Termal (O/E=0,25)

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

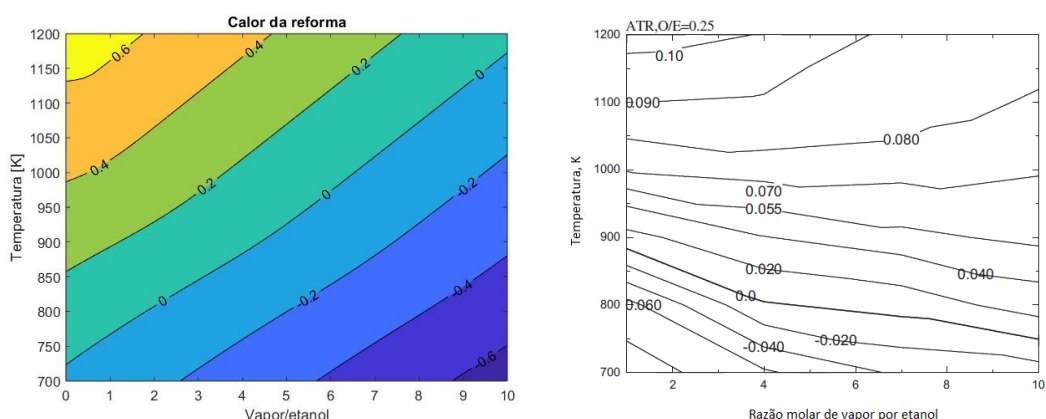


Figura 23 - Calor de reforma ATR (O/E=0,25) [kWh]

Na Figura 23, há uma referência apresentada por SUN [13], que mostra o comportamento do calor durante a reforma ATR (O/E=0.25), com esse gráfico é possível comparar o resultado encontrado com o teórico e dessa forma validar o estudo.

Ao comparar os gráficos na Figura 23 é possível afirmar que os resultados encontrados se comportam de maneiras distintas, com o atual trabalho encontrando calores superiores a 0.6 kWh com baixos teores de vapor a altas temperaturas

4.5.3. Calor de resfriamento

O cálculo do aquecimento foi feito através do uso da Eq. 28 mais o calor latente de condensação da água, e através delas, foram extraídos gráficos que mostram o comportamento do calor de acordo com cada faixa de temperatura, injeção de oxigênio e vapor.

4.5.3.1. Reforma a vapor

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

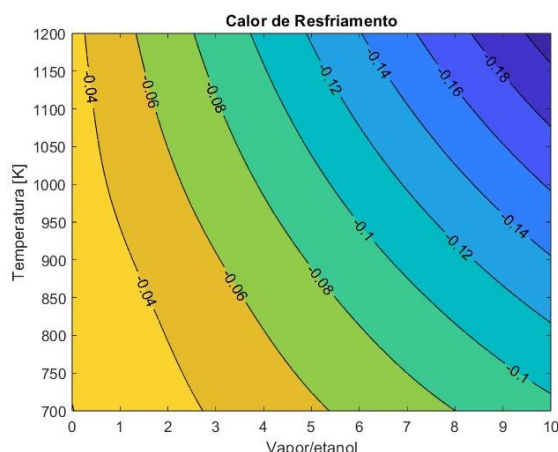


Figura 24 - Calor de resfriamento SR [kWh]

Na Figura 24 é possível notar um comportamento crescente da quantidade de calor liberado conforme o aumento tanto da temperatura, quanto da quantidade de vapor adicionada, com a quantidade de energia produzida em altas taxas de vapor com altas temperaturas podendo ser maior que 0.18 kWh (devido a liberação de calor, o sinal é negativo).

O sistema se comporta totalmente como exotérmico, ou seja, está liberando calor independente da faixa de trabalho escolhida.

4.5.3.2. Oxidação Parcial

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

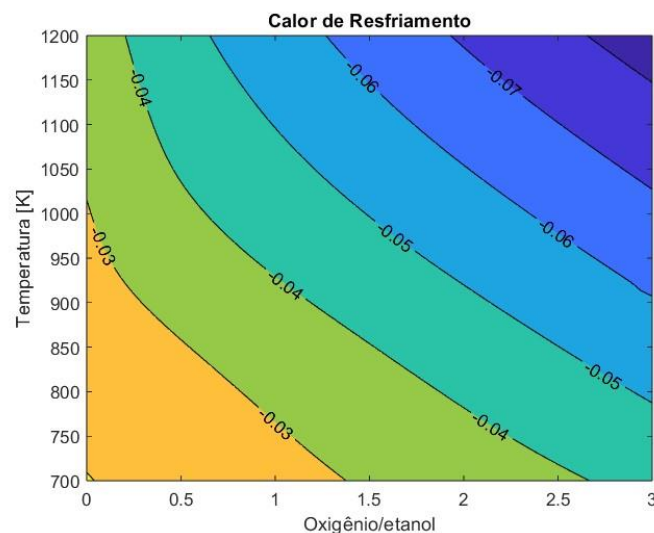


Figura 25 - Calor de resfriamento POx [kWh]

Na Figura 25 é possível notar um comportamento crescente da quantidade de calor liberado conforme o aumento tanto da temperatura, quanto da quantidade de oxigênio adicionada, com a quantidade de energia produzida em altas taxas de oxigênio com altas temperaturas podendo chegar a mais de -0.07 kWh (devido a liberação de calor, o sinal é negativo).

O sistema se comporta totalmente como exotérmico, ou seja, está liberando calor independente da faixa de trabalho escolhida.

4.5.3.3. Reforma Auto Termal (O/E=0,25)

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

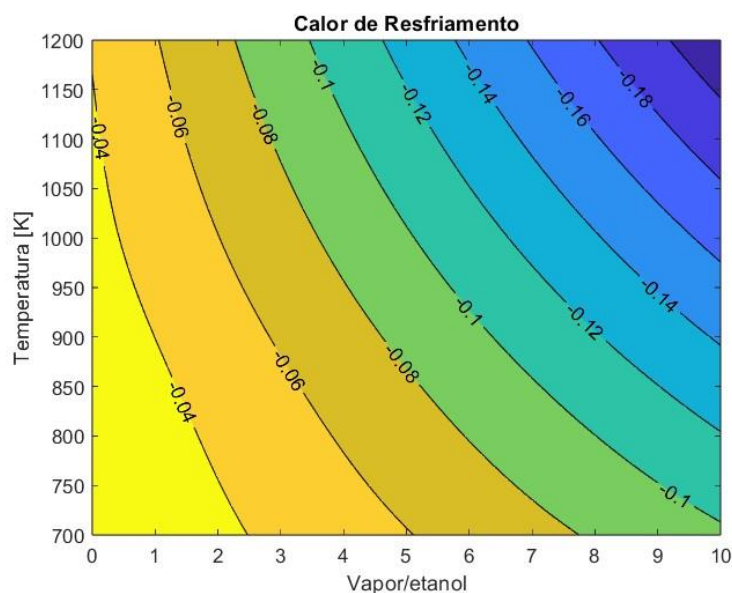


Figura 26 - Calor de resfriamento ATR (O/E=0,25) [kWh]

Na Figura 26 é possível notar um comportamento crescente da quantidade de calor liberado conforme o aumento tanto da temperatura, quanto da quantidade de vapor adicionada, com a quantidade de energia produzida em altas taxas de vapor com altas temperaturas podendo chegar a -0.18 kWh (devido a liberação de calor, o sinal é negativo).

O sistema se comporta totalmente como exotérmico, ou seja, está liberando calor independente da faixa de trabalho escolhida.

4.5.4. Calor envolvido total

O cálculo do calor envolvido foi feito através do uso da Eq. 29, e através dela, foram observados gráficos mostrando o comportamento do calor de acordo com cada faixa de temperatura, injeção de oxigênio e vapor.

4.5.4.1. Reforma a vapor

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

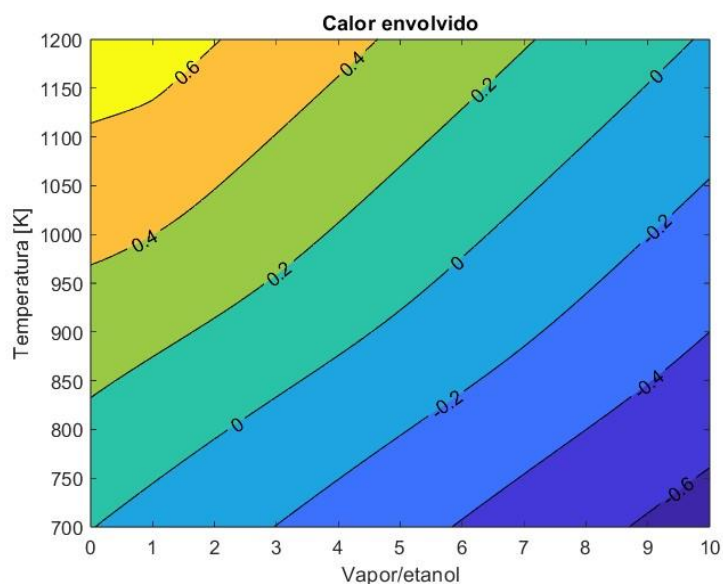


Figura 27 - Calor envolvido no SR [kWh]

A partir da Figura 27 é possível reparar que o calor envolvido e o calor de reforma se assemelham.

4.5.4.2. Oxidação Parcial

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

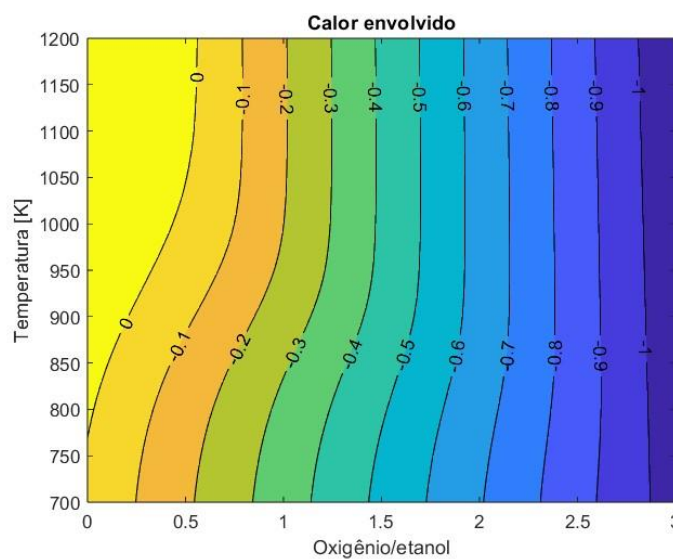


Figura 28 - Calor envolvido no POx [kWh]

A partir da Figura 28 é possível reparar que com o aumento da taxa de oxigênio a energia liberada cresce quase que proporcionalmente, podendo chegar a -1 kWh, mostrando resultado muito semelhante ao calor de reforma

4.5.4.3. Reforma Auto Termal (O/E=0,25)

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

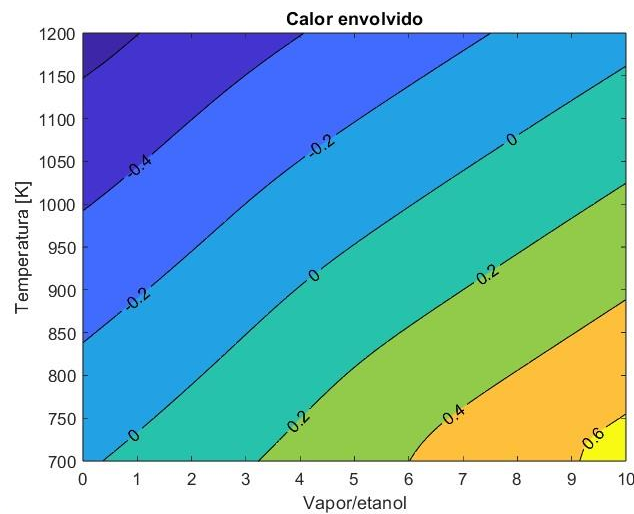


Figura 29 - Calor envolvido no ATR (O/E=0,25) [kWh]

A partir da Figura 29 é possível afirmar que conforme o teor de vapor aumenta, aumenta também o calor, ainda mais em baixas temperaturas.

4.6. Cálculo na Célula a Combustível

Para a análise dos resultados da potência elétrica e do calor envolvido no carregamento das células a combustível, foram divididos 6 casos, onde cada rota de reforma do etanol (SR, POX e ATR) irão interagir com cada tipo de CaC (PEMFC e SOFC).

Para o cálculo da potência elétrica de cada célula a combustível, foram isoladas as variáveis W_{el} das equações 39 e 40.

de vapor no sistema, PCI é tabelado e a eficiência das CaC citadas acima.

Para o cálculo da viabilidade do sistema, são somados os calores de reforma (Q_{in}), mais carregamento da célula ($Q_{carregamento}$) é assim avaliar como o sistema se comporta com a interação de calor entre o reformador e a célula a combustível.

A seguir estão apresentados os casos das rotas de reforma com as reações nas células a combustível.

4.6.1. Caso 1 - PEMFC + SR

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

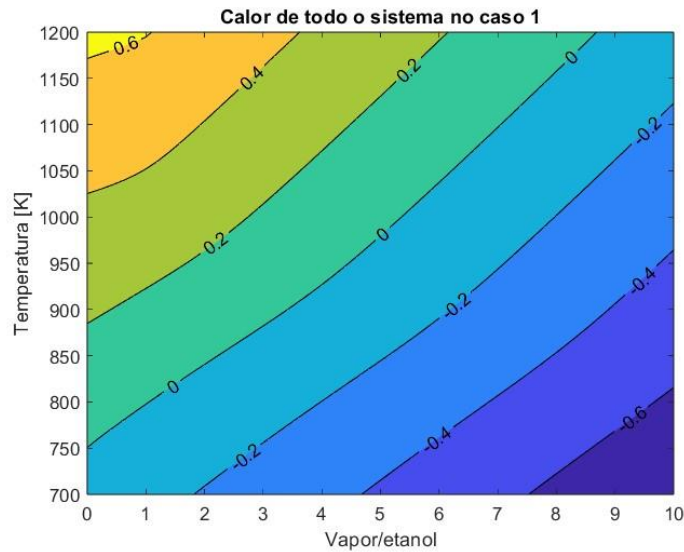


Figura 30 - Calor envolvido no caso de PEMFC + SR [kWh]

No gráfico de calor da PEMFC com SR, é possível notar um comportamento semelhante ao calor da reforma, com o calor sendo ligeiramente proporcional a taxa de vapor d'água/etanol.

É possível notar que o sistema pode acumular energia desde -0.6 kWh até 0.6 kWh, ou seja, o sistema pode se comportar de maneira endotérmica e exotérmica dependendo da faixa de temperatura e teor de vapor

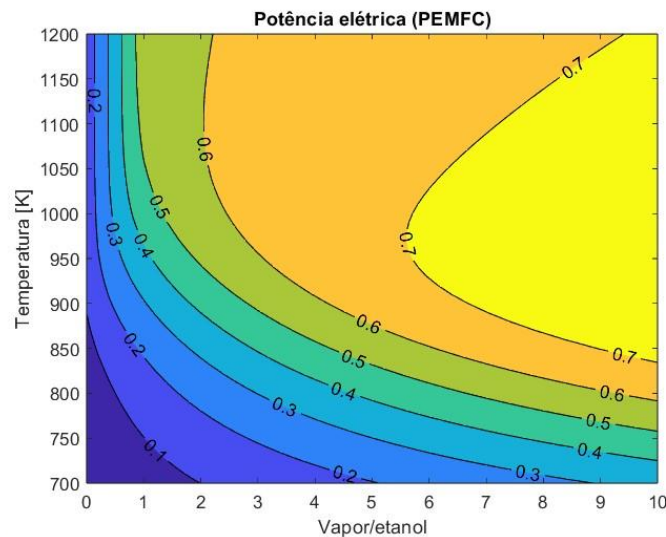


Figura 31 - Potência elétrica no caso de PEMFC + SR [kWh]

É possível reparar que o comportamento da potência é proporcional a quantidade de matéria (H_2) introduzida na célula a combustível, porém, devido a eficiência da CaC, houve uma redução da potência (kWh) da célula a combustível.

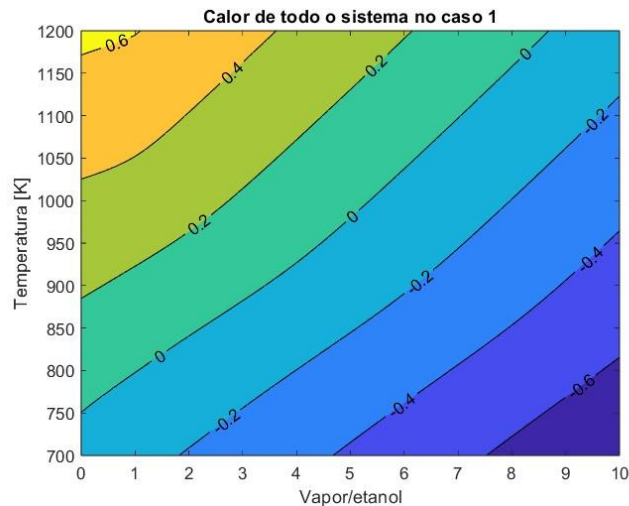


Figura 32 - Calor total do sistema no caso 1 [kWh]

A partir da Figura 32, que mostra o total de calor envolvido no sistema, ou seja, a soma do calor para a reforma a vapor do etanol com o calor para a adição do H_2 na célula a combustível (PEMFC), é possível afirmar que quanto menor o teor de vapor e maior a temperatura, maior o calor necessário para abastecer o sistema.

4.6.2. Caso 2 - PEMFC + POX

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

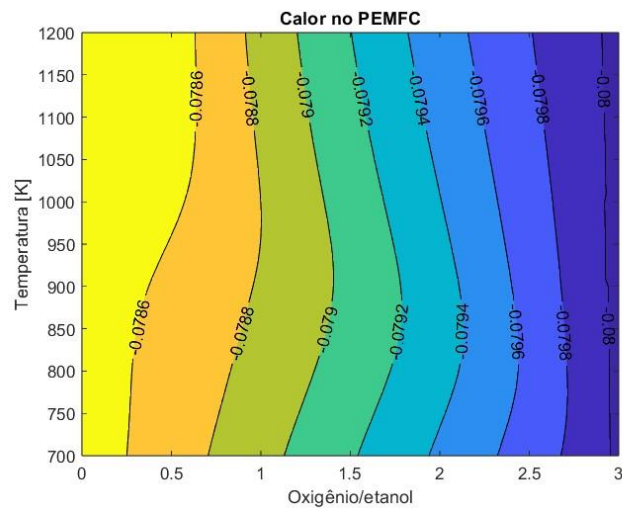


Figura 33 - Calor envolvido no caso de PEMFC + POX [kWh]

No gráfico de calor da PEMFC com POX, é possível notar um comportamento semelhante ao calor da reforma, com o calor sendo ligeiramente proporcional a taxa de oxigênio/etanol.

É possível notar que o sistema pode acumular energia inferior a -1.1 kWh, ou seja liberar essa energia para o sistema.

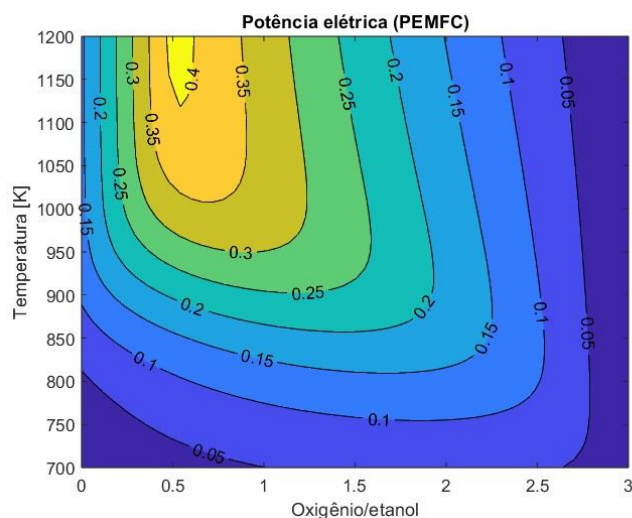


Figura 34 - Potência elétrica no caso de PEMFC + POX [kWh]

Assim como no SR, neste caso é possível reparar que o comportamento da potência é proporcional a quantidade de matéria (H_2) introduzida na célula a combustível, porém, devido a eficiência da CaC, houve uma redução da potência (kWh) da célula a combustível.

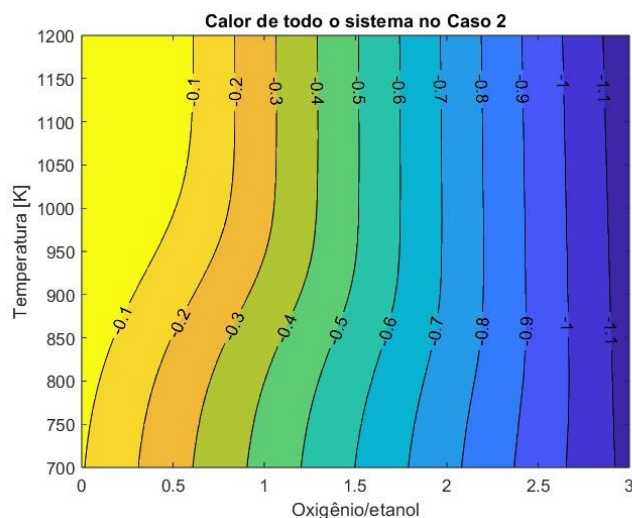


Figura 35 - Calor total do sistema no caso 2 [kWh]

A partir da Figura 35, que mostra o total de calor envolvido no sistema, ou seja, a soma do calor para a oxidação parcial do etanol com o calor para a adição do H_2 na célula a combustível (PEMFC), é possível afirmar que o sistema se comporta totalmente como exotérmico, podendo chegar a um calor de aproximadamente -1.1 kWh

4.6.3. Caso 3 - PEMFC + ATR

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

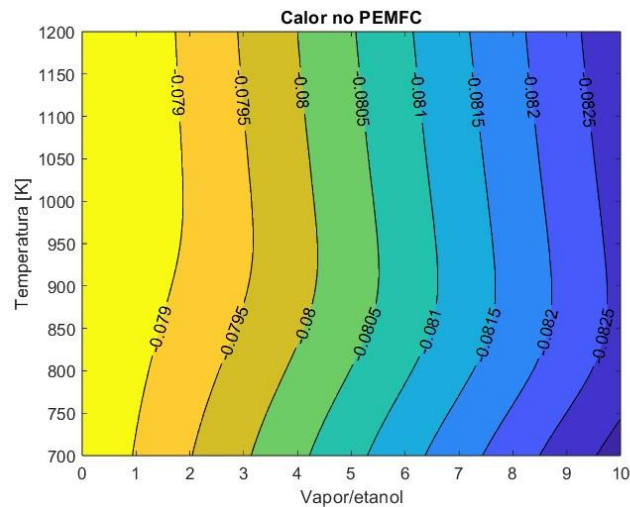


Figura 36 - Calor envolvido no caso de PEMFC + ATR [kWh]

No gráfico de calor da PEMFC com ATR, é possível notar um comportamento semelhante ao calor da reforma, com o calor sendo ligeiramente proporcional a taxa de vapor d'água/etanol.

Também é possível notar que o sistema pode acumular energia inferior a - 0.0825kWh.

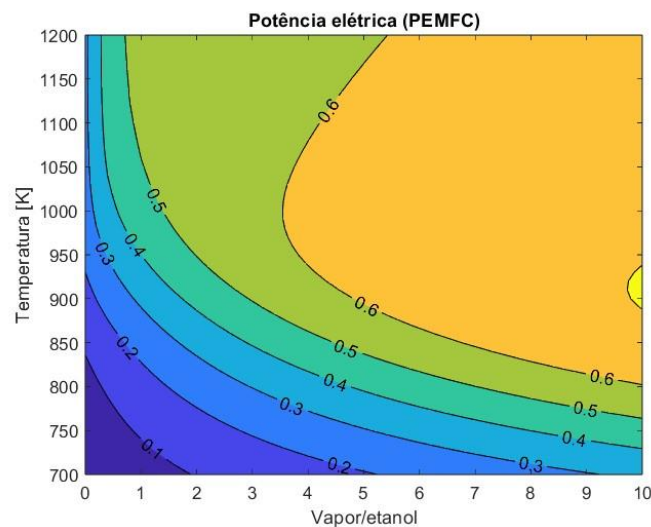


Figura 37 - Potência elétrica no caso de PEMFC + ATR [kWh]

Assim como nos casos anteriores, é possível reparar que o comportamento da potência é proporcional a quantidade de matéria (H_2) introduzida na célula a combustível, porém, devido a eficiência da CaC, houve uma redução da potência (kWh) da célula a combustível.

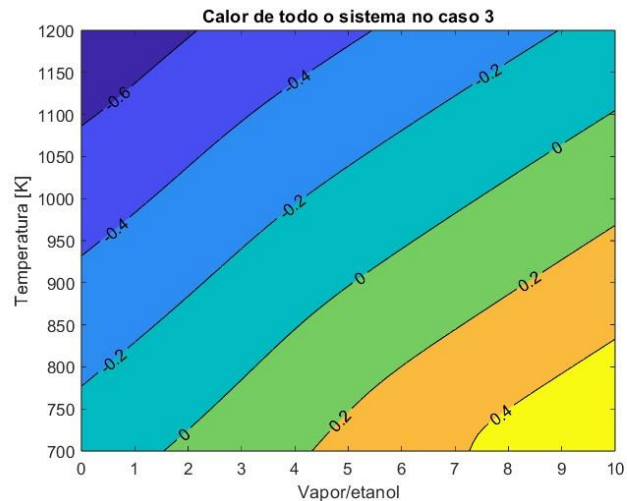


Figura 38 - Calor total do sistema no caso 3 [kWh]

A partir da Figura 38, que mostra o total de calor envolvido no sistema, ou seja, a soma do calor para a reforma auto termal do etanol com o calor para a adição do H_2 na célula a combustível (PEMFC), é possível observar que quanto maior o teor de vapor e menor a temperatura, maior o calor é envolvido.

4.6.4. Caso 4 - SOFC + SR

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

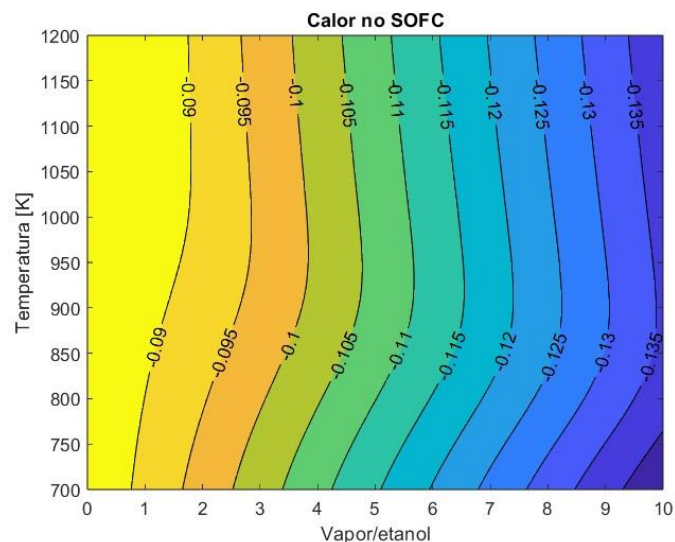


Figura 39 - Calor envolvido no caso de SOFC + SR [kWh]

No gráfico de calor da SOFC com SR, é possível notar um comportamento semelhante ao calor da reforma, com o calor sendo ligeiramente proporcional a taxa de vapor d'água/etanol.

A partir do gráfico, é possível afirmar que os calores podem chegar a valores entre 0.4 kWh até -0.6kWh.

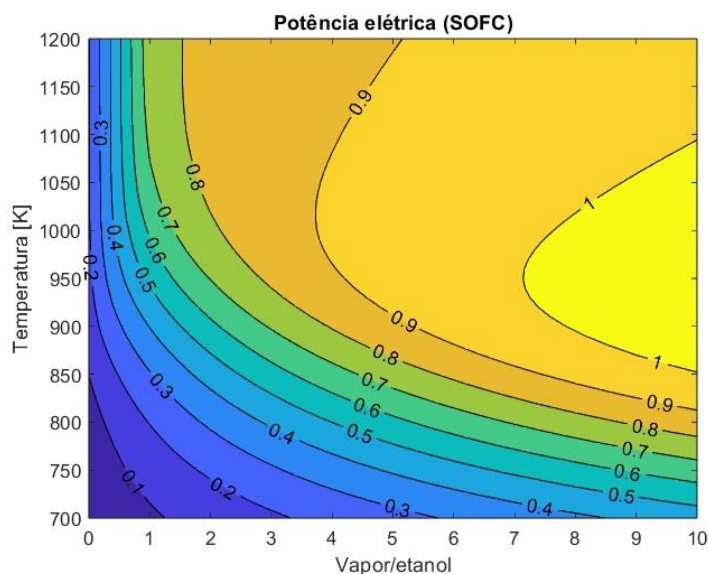


Figura 40 - Potência elétrica no caso de SOFC + SR [kWh]

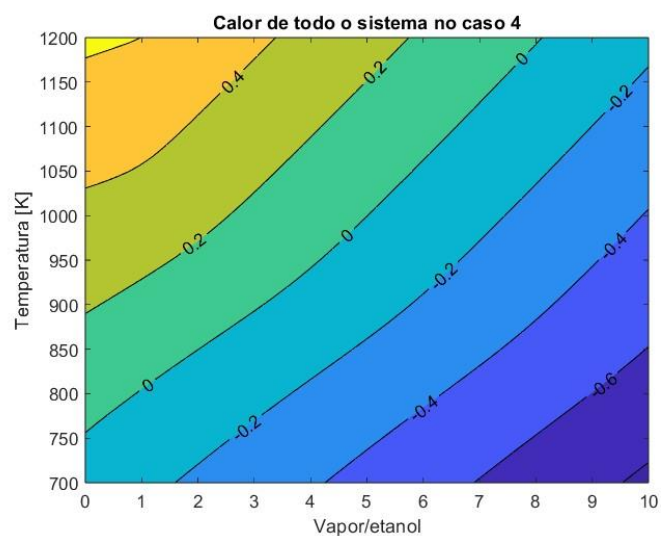


Figura 41 - Calor total do sistema no caso 4 [kWh]

A partir da Figura 41, que mostra o total de calor envolvido no sistema, ou seja, a soma do calor para a reforma a vapor do etanol com o calor para a adição do H_2 na célula a combustível (SOFC), é possível observar que quanto maior a temperatura e menor o teor de vapor, existe mais calor envolvido no sistema.

4.6.5. Caso 5 - SOFC + POX

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

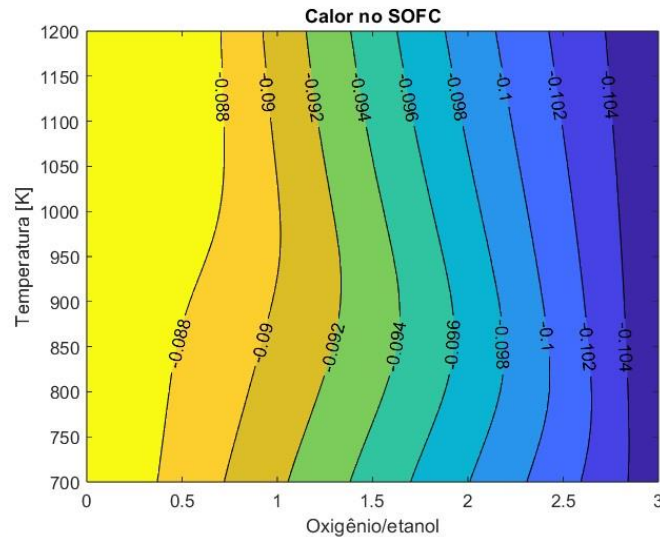


Figura 42 - Calor envolvido no caso de SOFC + POX [kWh]

No gráfico de calor da PEMFC com POX, é possível notar um comportamento semelhante ao calor da reforma, com o calor sendo ligeiramente proporcional a taxa de oxigênio/etanol.

É possível afirmar que o sistema se comporta totalmente de maneira exotérmica e pode envolver um calor dentre -0.088 kWh e -0.104 kWh.

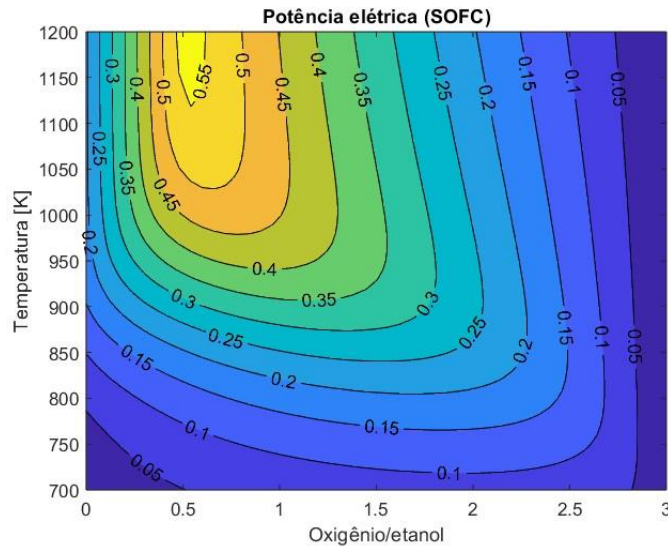


Figura 43 - Potência elétrica no caso de SOFC + POX [kWh]

Assim como nos casos anteriores, é possível reparar que o comportamento da potência é proporcional a quantidade de matéria (H_2) introduzida na célula a combustível, porém, devido a eficiência da CaC, houve uma redução da potência (kWh) da célula a combustível.

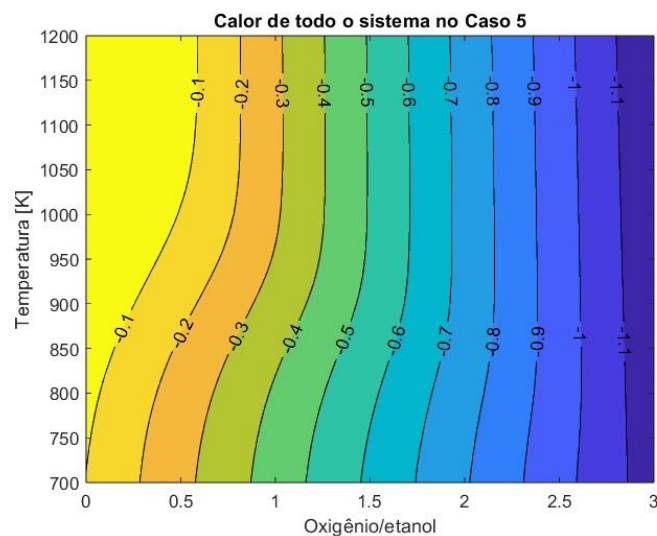


Figura 44 - Calor total do sistema no caso 5 [kWh]

A partir da Figura 44, que mostra o total de calor envolvido no sistema, ou seja, a soma do calor para a oxidação parcial do etanol com o calor para a adição do H_2 na célula a combustível (SOFC), é possível afirmar que o sistema se comporta totalmente como exotérmico, podendo chegar a um calor de aproximadamente -1.1 kWh.

4.6.6. Caso 6 - SOFC + ATR

Os resultados obtidos encontram-se no gráfico abaixo.

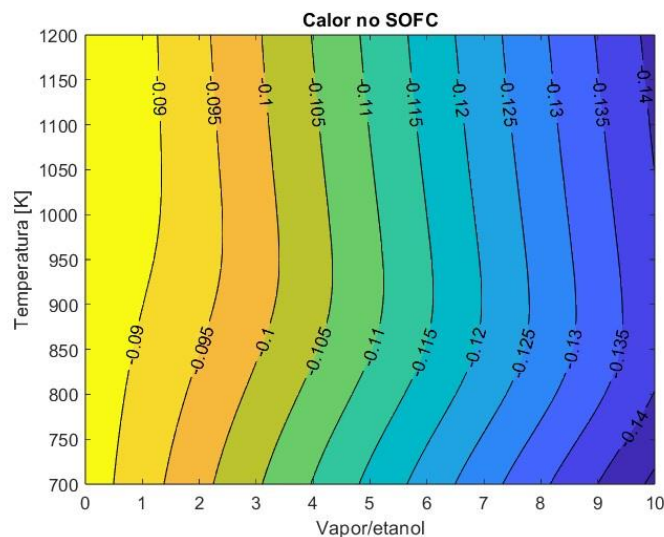


Figura 45 - Calor envolvido no caso de SOFC + ATR [kWh]

No gráfico de calor da PEMFC com ATR, é possível notar um comportamento semelhante ao calor da reforma, com o calor sendo ligeiramente proporcional a taxa de vapor d'água/etanol.

É possível afirmar que o sistema se comporta de maneira exotérmica, com calor envolvido entre -0.09 kWh e -0.14 kWh

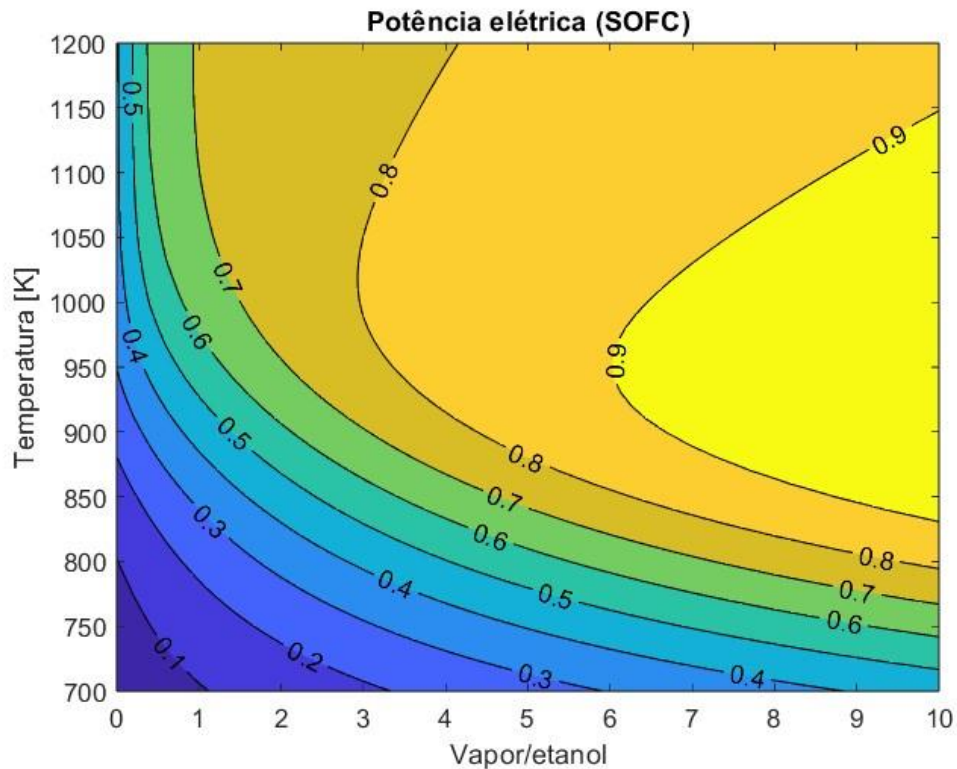


Figura 46 - Potência elétrica no caso de SOFC + ATR

Assim como nos casos anteriores, é possível reparar que o comportamento da potência é proporcional a quantidade de matéria (H_2) introduzida na célula a combustível, porém, devido a eficiência da CaC, houve uma redução da potência (kWh) da célula a combustível.

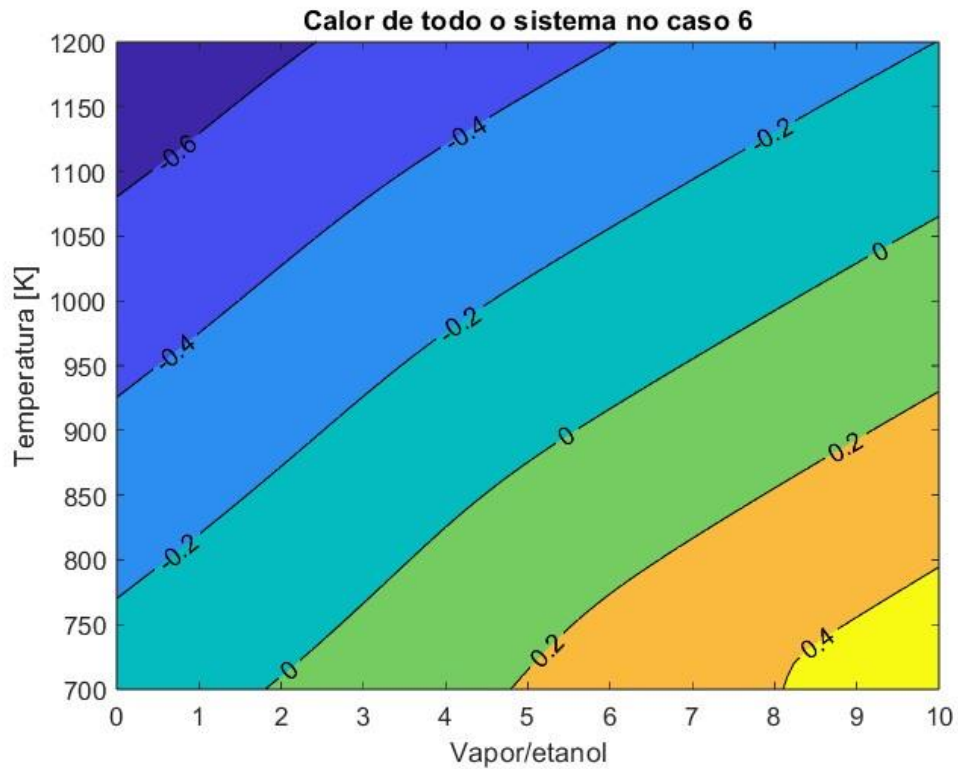


Figura 47 - Calor total do sistema no caso 6

A partir da Figura 47, que mostra o total de calor envolvido no sistema, ou seja, a soma do calor para a reforma auto termal do etanol com o calor para a adição do H_2 na célula a combustível (SOFC), é possível observar que quanto maior a temperatura e teor de vapor, maior o calor envolvido.

5. Conclusões e Perspectivas

Ao final do estudo, pode-se tirar conclusões sobre a produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol, como as composições de equilíbrio simuladas que cada rota produz. A Reforma do Etanol e Reforma Auto Termal possuem comportamentos semelhantes quando submetidos as mesmas condições de temperatura e razão de vapor por etanol ($T = 850\text{ K}$ até 1150 K ; $S/E = 10$), onde quando maior a quantidade de vapor adicionado ao sistema, maior a formação de H_2 , porém, acompanhada da maior formação de dióxido de carbono (CO_2), mas em compensação uma baixíssima taxa de monóxido de carbono (CO) e gás metano (CH_4).

Diferentes das outras rotas de reforma, a oxidação parcial possui um comportamento bem diferente. A oxidação parcial possui sua máxima produção de hidrogênio quando a razão de oxigênio por etanol é perto de 0,54 a altas temperaturas. No caso de $O/E = 0,54$ a altas temperaturas existe uma produção razoável de hidrogênio, porém, diferente do SR e ATR, no POX, quanto mais hidrogênio se produz, mais monóxido de carbono é produzido, que de acordo com instituições como OMS, ONU e IPCC é muito mais nocivo a saúde humana e a qualidade do ar se comparado ao dióxido de carbono.

Vale destacar que nos processos de reforma do etanol, por exigirem altas temperaturas, os equipamentos (como o próprio reformador) devem aguentar tais temperaturas, e quanto maior a faixa de temperatura que um equipamento trabalha, maior o seu custo, assim como a quantidade de oxigênio e vapor adicionados ao processo de reforma do etanol.

Pela teoria da Minimização da Energia Livre de Gibbs, a espontaneidade para a reforma do etanol dentre as três rotas de reforma é a seguinte: $ATR > SR > POx$. Logo, conclui-se que a dentre as rotas estudadas, a Reforma Auto Termal é a mais suscetível a ocorrer.

A eficiência de cada rota para a produção de hidrogênio “verde” mostra que a quantidade máxima de hidrogênio a partir da reforma de 1 mol de etanol reagido, o rendimento de mols de H_2 é a seguinte: $SR > ATR > POx$. Além disso, o processo do etanol SR é endotérmico e o POX é exotérmico, enquanto o ATR é termicamente neutro [13]. Além disso, a potência produzida pelo hidrogênio se comporta proporcionalmente a produção de H_2 .

Em relação à energia do sistema, os casos envolvendo a Reforma a vapor e Autotermal se comportam de maneira muito semelhante, onde a taxa de vapor por etanol superior a 1 apresenta um comportamento exotérmico, ou seja, necessita obter calor de outra fonte, já com um nível inferior a 1, se comporta de maneira endotérmica, ou seja, libera calor.

Para se obter o máximo rendimento, maior espontaneidade do processo, baixa emissão de monóxido de carbono e coque, assim como baixas demandas de energia e alta potência para as células a combustível as condições ótimas de reforma do etanol são através da Reforma a Vapor (SR) em temperaturas entre 900K e 1100 K com uma razão de vapor por etanol superior a 6 (quanto maior melhor).

Visando o menor gasto de calor (reforma do etanol e carregamento da CaC) para o funcionamento do sistema, é recomendável que o sistema esteja funcionando a temperatura maior que 750K e teor de vapor inferior a 8, onde não há absorção ou liberação de calor pelo sistema, no caso de SR e ATR se trabalhar com as grandezas de temperatura e teor de vapor proporcionais. Visando POx, é aconselhável trabalhar em uma faixa de $O/E=0.25$ em determinadas temperaturas para que não haja nem perda nem necessidade de adição de calor no sistema.

O estudo se mostrou bem-sucedido, porém com abertura para estudos futuros, os quais não foram realizados pontos de estudos de caso do uso de hidrogênio verde em motores à combustão, tema que pode ser futuramente estudado.

6. Referências Bibliográficas

- [1] NAÇÕES UNIDAS, 2022. Relatório climático da ONU: estamos a caminho do desastre, alerta Guterres. Disponível em: < <https://brasil.un.org/pt-br/176755-relat%C3%B3rio-clim%C3%A1tico-da-onu-estamos-caminho-do-desastre-alerta-guterres>>
- [2] CNN Brasil, 2021. Crise energética deve aliviar em 2022, mas espaço para queda em contas é pequeno. Disponível em: < <https://www.cnnbrasil.com.br/economia/crise-energetica-deve-aliviar-em-2022-mas-espaco-para-queda-em-contas-e-pequeno/>>
- [3] SUNO, 2018. Preço do petróleo: como varia essa commodity no mercado internacional. Disponível em: <<https://www.suno.com.br/artigos/preco-do-petroleo/>>
- [4] TARTAKOVSKY, L.; MOSYAK, A.; ZVIRIN, Y.; Energy analysis of ethanol steam reforming for hybrid electric vehicle. **International Journal Of Energy Research**, v.37, p.259 – 267. 2013. Disponível em: <DOI: 10.1002/er.1908>
- [5] POLLET, B. G.; STAFFELL, I.; SHANG, J. L.; Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects; **Electrochimica Acta**; Vol. 84; pp. 235 – 249; 12 de abril de 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.172> >
- [6] HOLGADO, M.; ALIQUE, D.; Preliminary Equipment Design for On-Board Hydrogen Production by Steam Reforming in Palladium Membrane Reactors; **ChemEngineering**; 2019. Disponível em: < [doi:10.3390/chemengineering3010006](https://doi.org/10.3390/chemengineering3010006)>
- [7] SALVI, B.L.; SUBRAMANIAN; K.A.; PANWAR, N.L.; Alternative fuels for transportation vehicles: A technical review; **Renewable and Sustainable Energy Reviews**; Vol. 25, pp. 404–419; 31 de maio de 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.04.017> >
- [8] CESANA, O. *et al.* Internal combustion engine with thermochemical recuperation fed by ethanol steam reforming products - feasibility study. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Orlando, Florida. Out, 2016. Disponível: < [doi:10.1088/1757-899X/147/1/012109](https://doi.org/10.1088/1757-899X/147/1/012109) >

- [9] KHZOUZ, M. and GKANAS, E. I. Hydrogen Technologies for Mobility and Stationary Applications: Hydrogen Production, Storage and Infrastructure Development; **Renewable Energy**; Cap. 13; pp. 255 – 278; 2020.
- [10] IGBINOVIA, F. O.; A Review of Electric Vehicles Emissions and its Smart Charging Techniques Influence on Power Distribution Grid; **JOURNAL OF Engineering Science and Technology Review**; Rev. 9, pp. 80 – 85. 2016.
- [11] Autoesporte.globo, 2022. Toyota Hilux movida a hidrogênio surge em forma de protótipo com tecnologia do Mirai. Disponível em: <https://autoesporte.globo.com/tecnologia/noticia/2022/12/toyota-hilux-movida-a-hidrogenio-surge-em-forma-de-prototipo-com-tecnologia-do-mirai.ghtml>
- [12] Auto Entusiastas, 2021. BMW Coloca IX5 Hydrogen para rodar o Salão De Munique. Disponível em: <https://autoentusiastas.com.br/2021/08/bmw-coloca-ix5-hydrogen-para-rodar-no-salao-de-munique/>
- [13] SUN, S.; Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production; **Energy**; Vol. 44, pp 911 – 924. Maio, 2012. Disponível em: <doi:10.1016/j.energy.2012.04.059>
- [14] JIN, Y.; Sequential simulation of dense oxygen permeation membrane reactor for hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol with ASPEN PLUS; **Internacional Journal of hydrogen energy**; Vol. 35; pp. 6691 – 6698; 18 de maio de 2010. Disponível em: <doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.042>
- [15] SOUZA, M.; ZANIN, G.M.; MORAES, F.F.; Parametric Study of Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming in a Membrane Microreactor; **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 30, No. 02, pp. 355 - 367, Abril - Junho, 2013. Disponível em: < www.abeq.org.br/bjche>
- [16] SAIDI, M.; JAHANGIRI, A.; Theoretical study of hydrogen production by ethanol steam reforming: Technical evaluation and performance analysis of catalytic membrane reactor; **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 43, pp. 15306 – 15320. Julho, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.110>>
- [17] ZIANI, I.; CHIBANE, L.; Comparative study of two steam reforming kinetic models for pure hydrogen production from ethanol in a separating reactor. **Revue des Energies Renouvelables**, v.20, n°4, p.541 – 553. 2017. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/324226668>>

- [18] ROSSETTI, I.; COMPAGNONI, M.; TRIPODI, A.; Kinetic Modeling and Reactor Simulation for Ethanol Steam Reforming; **ChemCatChem**, vol.8, p. 3804 – 3813. 2016. Disponível em: < DOI: 10.1002/cctc.201601075>
- [19] Cerradinho Bio, 2022. Nossos Números/Dados de Produção. Disponível em: <https://www.cerradinhobio.com.br/a-companhia-2/nossos-numeros-dados-de-producao/>
- [20] PASHCHENKO, D.; Thermochemical recuperation by ethanol steam reforming: Thermodynamic analysis and heat balance; **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 44, pp. 30865 – 30875. Novembro, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.009>>
- [21] PUNASE, K. D.; RAO, N.; VIJAY, P. A review on mechanistic kinetic models of ethanol steam reforming for hydrogen production using a fixed bed reactor. **Chemical Papers**, v.73, p.1027-1042. 2019. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11696-018-00678-6>>
- [22] 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. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.127> >
- [23] SENDODAN, S. *et al.* Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications 1. ed. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.8, p.761–780. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.071>>
- [24] ROSSI, C.C.R.S.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R.; Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming; **Fluid Phase Equilibria**; Vol. 278; pp. 117 – 128; 25 de fevereiro de 2009. Disponível em: < doi:10.1016/j.fluid.2009.01.007 >
- [25] ALASWAD, A.; Technical and Commercial Challenges of Proton-Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells; **Energies**; Vol. 14; pp. 144; 29 de dezembro de 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.3390/en14010144> >
- [26] VIVAS, V. H. ; SILVA, P. P. ; ALVES, Luciene ; MALPASS, G. R. P. . Análise do Perfil, Motivação, Satisfação e Expectativas dos Acadêmicos do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Triângulo Mineiro. **Estudos interdisciplinares: ciências exatas e da terra e engenharias**. Vol. 1, pp. 180 –

195; 2018. Disponível em: < https://www.researchgate.net/figure/Figura-9-Demonstrativo-da-Celula-a-Combustivel-do-tipo-oxido-solido-SOFC-Fonte-Vaghari_fig13_331973240>

[27] Ghenciu, A. F.; Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems; **Current Opinion in Solid State and Materials Science**; Vol. 6; pp. 389–399; 2002. Disponível em: < [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00108-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00108-0) >

[29] CHAKRABARTI R.; COLBY J. L.; Schmidt LD. Effects of biomass inorganics on rhodium catalysts: I. steam methane reforming. **Appl Catal B Environ** ; Vol. 1; pp. 88 – 94; 2011.

[30] TARTAKOVSKY L, ZVIRIN Y. Internal combustion engine for a hybrid vehicle fueled by ethanol decomposition products. **Israeli Conference on Mechanical Engineering**, Vol. 42; pp. 453 – 487, 2016.

[31] WANG W.; WANG Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol. **Int J Hydrogen Energy**; Vol. 33; pp.5035 5044; 2008. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.086>>

[32] RABENSTEIN G., HACKER V.; Hydrogen for fuel cells from ethanol by steamreforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: a thermodynamic analysis. **J Power Sources**; Vol. 185; pp. 1293 – 1304; 2008. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.010>>

[33] WANG W.; WANG Y. Q.; Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol for hydrogen generation. **Int J Energy Res**; Vol. 32; pp. 1432 – 1443; 2008. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/er.1459>>

[34] KAFAROV V.; HERNANDEZ L.; Thermodynamic evaluation of hydrogen production for fuel cells by using bio-ethanol steam reforming: effect of carrier gas addition. **J Power Sources**; Vol. 192; pp. 195 – 199; 2009. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.012>>.

[35] VASUDEVA K.; Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis. **Int J Hydrogen Energy**; Vol. 21; pp. 13 – 28; 1996. Disponível em: < [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00030-H](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00030-H)>.

[36] GRACIA F.; ALVARADO F. D.; Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis including different carbon deposits

representation. **Chem Eng J**; Vol. 165; pp. 649 – 657; 2010. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.051>>.

[37] HILL, T. L.; PETRUCCI, R. H. Princípios de química: os caminhos da ciência e da natureza. **Livros Técnicos e Científicos Editora S.A**; 2010.

[38] PESQUISA FAPESP; Reforma energética: As alternativas para suprir de hidrogênio os futuros veículos e os geradores de energia elétrica. Disponível em:
< <https://revistapesquisa.fapesp.br/reforma-energetica/>>

[39] SILVA, M.; Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para acionamento de uma célula a combustível do Tipo PEM de 1kW; **UNESP**; 2005. Disponível em: <
https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/99342/silva_me_me_guara.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

[40] Qubeissi, A.; Renewable Energy - Resources, Challenges and Applications. **IntechOpen**; 2020 Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.81765>>

7. Anexos

7.1. Código para a Reforma a Vapor do Etanol

```
clc;
close all;
clear all;

% Massa atômica
PMC = 12.011;
PMH = 1.008;
PMO = 15.999;

% Composição mássica (%mássica)
PORCC = 2*PMC/(2*PMC+6*PMH+PMO);
PORCH = 6*PMH/(2*PMC+6*PMH+PMO);
PORCO = PMO/(2*PMC+6*PMH+PMO);

A=[PMH PMO -1;
   PMH 0 -PORCH;
   0 PMO -PORCO];
C=[-PMC;0;0];
B=inv(A)*C;

x=2*B(1);
y=2*B(2);
MM_etanol = 2*B(3);

PM_H2O = 2*PMH+PMO;
PM_ETANOL = 2*PMC+x*PMH+y*PMO;
PM_CO = PMC+PMO;
PM_CO2 = PMC+2*PMO;
PM_H2 = 2*PMH;
PM_CH4 = PMC+4*PMH;
PM_O2 = PMO*2;

% Umidade relativa
%GERAR UM VETOR TÃO REFINADO QUANTO O CASO DAS FIGURAS GERADAS PELA ANN
%w =
[0;0.2;0.4;0.6;0.8;1;1.2;1.4;1.6;1.8;2;2.2;2.4;2.6;2.8;3;3.2;3.4;3.6;3.8
;4;4.2;4.4;4.6;4.8;5;5.2;5.4;5.6;5.8;6;6.2;6.4;6.6;6.8;7;7.2;7.4;7.6;7.8
;8;8.2;8.4;8.6;8.8;9;9.2;9.4;9.6;9.8;10];
w = [0;1;2;3;4;5;6;7;8;9;10];
w1=size(w,1);

% Umidade relativa
%GERAR UM VETOR TÃO REFINADO QUANTO O CASO DAS FIGURAS GERADAS PELA ANN
%TT=[700;710;720;730;740;750;760;770;780;790;800;810;820;830;840;850;860
;870;880;890;900;910;920;930;940;950;960;970;980;990;1000;1010;1020;1030
;1040;1050;1060;1070;1080;1090;1100;1110;1120;1130;1140;1150;1160;1170;1
180;1190;1200];
TT = [700;750;800;850;900;950;1000;1050;1100;1150;1200];
J=size(TT,1);

for k=1:w1
    for j=1:J
        L =(k-1)*J+j;
        T(L)=TT(j);
```

```

        W(L) = w(k);
        beq(:,L) = [ 2;           % mol C fed
                    x+W(L)*2;     % mol H fed
                    y+W(L) ];     % mol O fed

        LL = L;
    end
end

%Temperatura de referência
T1=298;

% Restrições para conservação de elementos
% CO %H2O %CO2 %H2 %CH4 %O2
Aeq = [ 1 0 1 0 1 0; % C balance
        0 2 0 2 4 0; % H balance
        1 1 2 0 0 2]; % O balance

%Lower bound
LB =[1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18];
% Chute inicial
x0 = [0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1];
options1 = optimset('Display','off','Algorithm','sqp');

for L=1:LL
    count = 0;
    tol=1000;
    param = T(L);
    while (tol) > 0.01
        if count > 100
            break;
        end
        [r,fval1,exitflag1]=
fmincon(@(r)func(r,param),x0,[],[],Aeq,beq(:,L),LB,[],[],options1);
        count = count + 1;
        COUNT(L)=count;
        TOL(L)=tol;
    end

    n_H2(L) = abs(r(4));
    n_CO(L) = abs(r(1));
    n_CO2(L) = abs(r(3));
    n_H2O(L) = abs(r(2));
    n_CH4(L) = abs(r(5));
    n_O2(L) = abs(r(6));

    Exitflag1(L) = exitflag1;
    Fval1(L)= fval1;

    ntotal(L)= n_H2(L) + n_CO(L)+ n_CO2(L) + n_CH4(L) + n_H2O(L)+
n_O2(L);
    nsoma(L)= n_H2(L) + n_CO(L) + n_CO2(L) + n_CH4(L) + n_O2(L);
    n_syngas(L) = n_H2(L) + n_CO(L)+n_O2(L);

    x_H2(L)= n_H2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CO(L) = n_CO(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CO2(L)= n_CO2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_O2(L) = n_O2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CH4(L)= n_CH4(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_H2O(L)= n_H2O(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));

```

```

% Calculo Fração Molar de Componentes SECOS
x_s_H2(L) = n_H2(L)/nsoma(L);
x_s_CO(L) = n_CO(L)/nsoma(L);
x_s_CO2(L)= n_CO2(L)/nsoma(L);
x_s_O2(L) = n_O2(L)/nsoma(L);
x_s_CH4(L)= n_CH4(L)/nsoma(L);

    L=L+1;
end

for k=1:w1
    for j=1:J
        n_mol_CO(j,k) = n_CO(k*J-J+j);
        n_mol_H2(j,k) = n_H2(k*J-J+j);
        n_mol_CO2(j,k) = n_CO2(k*J-J+j);
        n_mol_CH4(j,k) = n_CH4(k*J-J+j);
        n_mol_H2O(j,k) = n_H2O(k*J-J+j);
    end
end

%Número de mols de cada elemento com máxima produção de Hidrogênio
max_H2 = max(max(n_mol_H2));
[linha, coluna] = find(n_mol_H2 == max_H2);
max_CO = n_mol_CO(linha,coluna);
max_CO2 = n_mol_CO2(linha,coluna);
max_CH4 = n_mol_CH4(linha,coluna);

%Gráficos
[X,Y] = meshgrid(w,TT);

% figure(1);
% [C,h] = contourf(X,Y,n_mol_H2);
% clabel(C,h);
% title('H2')
% xlabel("Vapor/etanol")
% ylabel("Temperatura [K]")
%
% figure(2);
% [C,h] = contourf(X,Y,n_mol_CO);
% clabel(C,h);
% title('CO')
% xlabel("Vapor/etanol")
% ylabel("Temperatura [K]")
%
% figure(3);
% [C,h] = contourf(X,Y,n_mol_CO2);
% clabel(C,h);
% title('CO2')
% xlabel("Vapor/etanol")
% ylabel("Temperatura [K]")
%
% figure(4);
% [C,h] = contourf(X,Y,n_mol_CH4);
% clabel(C,h);
% title('CH4')
% xlabel("Vapor/etanol")
% ylabel("Temperatura [K]")

for k=1:w1

```

```

        for j=1:J
        end

end

function G = func(nj,T)
% Temperatura da reação
R = 8.314e-3; % kJ/mol K
P = 1; % atm, this is the total pressure in the reactor
Po = 1; % atm, this is the standard state pressure

% Calor de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol (Entalpias)
Hf298 = [
    -110.525    % CO
    -241.818    % H2O
    -393.509    % CO2
     0.0        % H2
    -74.520     % CH4
     0.0        % O2
];

Gf298 = [
    -137.169 % CO
    -228.572 % H2O
    -394.359 % CO2
     0.0    % H2
    -50.460 % CH4
     0.0    % O2
];

% Entropia de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol

Sf298 = (Hf298-Gf298)/298.15;

%      % Energia de Gibbs (CO - H2O - CO2 - H2 - CH4 - O2)
%      %      A      B      C
%      D      E      (em J/mol K)
WB = 1e-3*[28.16    1.675*10^(-3)    0.5372*10^(-5)    -
2.2220*10^(-9)    0.089360    % CO
32.24    0.1923*10^(-3)    1.0550*10^(-5)    -
3.5950*10^(-9)    -0.044300    % H2O
22.26    5.9810*10^(-2)    -3.501*10^(-5)    -
7.4690*10^(-9)    0.002851    % CO2
29.11    -1.916*10^(-3)    0.4003*10^(-5)    -
0.8704*10^(-9)    0    % H2
19.89    5.204*10^(-2)    1.2690*10^(-5)    -
11.010*10^(-9)    -0.080700    % CH4
25.48    1.5200*10^(-2)    -0.7155*10^(-5)
1.3120*10^(-9)    0    % O2
];

%      'CO'      H2O'      'CO2' 'H2'      'CH4' 'O2'};
t = T/298.15;
T_H = [(T-298.15); (T^2-(298.15^2))/2; (T^3-(298.15^3))/3;
(T^4-(298.15^4))/4;0];
T_S = [log(T/298.15); (T-298.15); (T^2-(298.15^2))/2; (T^3-
(298.15^3))/3;0];

H = Hf298 + WB*T_H; % (H - H_298.15) kJ/mol

```



```

S = Sf298 + WB*T_S; % absolute entropy kJ/mol/K

Gjo = H - T*S; % Gibbs energy of each component at 1000 K

% Equações
%      'CO'      H2O'      'CO2' 'H2'      'CH4' 'O2'};
Enj = sum(abs(nj));
G = abs(nj(1)).*((Gjo(1)/(R*T) + log(abs(nj(1))/Enj*P/Po)))...
    + abs(nj(2)).*((Gjo(2)/(R*T) + log(abs(nj(2))/Enj*P/Po)))...
    + abs(nj(3)).*((Gjo(3)/(R*T) + log(abs(nj(3))/Enj*P/Po)))...
    + abs(nj(4)).*((Gjo(4)/(R*T) +
log(abs(nj(4))/Enj*P/Po)))...
    + abs(nj(5)).*((Gjo(5)/(R*T) + log(abs(nj(5))/Enj*P/Po)))...
    + abs(nj(6)).*((Gjo(6)/(R*T) + log(abs(nj(6))/Enj*P/Po)));
end

```

7.2. Código para a Oxidação Parcial do Etanol

```

clc;
close all;
clear all;

% Massa atômica
PMC = 12.011;
PMH = 1.008;
PMO = 15.999;

% Composição mássica (%mássica)
PORCC = 2*PMC/(2*PMC+6*PMH+PMO);
PORCH = 6*PMH/(2*PMC+6*PMH+PMO);
PORCO = PMO/(2*PMC+6*PMH+PMO);

A=[PMH PMO -1;
   PMH 0 -PORCH;
   0 PMO -PORCO];
C=[-PMC;0;0];
B=inv(A)*C;

x=2*B(1);
y=2*B(2);
MM_etanol = 2*B(3);

PM_H2O = 2*PMH+PMO;
PM_ETANOL = 2*PMC+x*PMH+y*PMO;
PM_CO = PMC+PMO;
PM_CO2 = PMC+2*PMO;
PM_H2 = 2*PMH;
PM_CH4 = PMC+4*PMH;
PM_O2 = PMO*2;

% Lambda = ER
%GERAR UM VETOR TÃO REFINADO QUANTO O CASO DAS FIGURAS GERADAS PELA ANN

```

```

%lambda =
[0;0.06;0.12;0.18;0.24;0.3;0.36;0.42;0.48;0.54;0.6;0.66;0.72;0.78;0.84;0
.9;0.96;1.02;1.08;1.14;1.2;1.26;1.32;1.38;1.44;1.5;1.56;1.62;1.68;1.74;1
.8;1.86;1.92;1.98;2.04;2.1;2.16;2.22;2.28;2.34;2.4;2.46;2.52;2.58;2.64;2
.7;2.76;2.82;2.88;2.94;3]
lambda = [0;0.5;1;1.5;2;2.5;3];
l1=size(lambda,1);

% Umidade relativa
%GERAR UM VETOR TÃO REFINADO QUANTO O CASO DAS FIGURAS GERADAS PELA ANN
%TT=[700;710;720;730;740;750;760;770;780;790;800;810;820;830;840;850;860
;870;880;890;900;910;920;930;940;950;960;970;980;990;1000;1010;1020;1030
;1040;1050;1060;1070;1080;1090;1100;1110;1120;1130;1140;1150;1160;1170;1
180;1190;1200];
TT = [700;800;900;1000;1100;1200;1300];
J=size(TT,1);

for k=1:l1
    for j=1:J
        L =(k-1)*J+j;
        T(L)=TT(j);
        LAMBDA(L) = lambda(k);
        beq(:,L) = [ 2;          % mol C fed
                    x;          % mol H fed
                    y+2*LAMBDA(L)]; % mol O fed
        LL = L;
    end
end

%Temperatura de referência
T1=298;

% restrições para conservação de elementos
% CO %H2O %CO2 %H2 %CH4 %O2
Aeq = [ 1  0  1  0  1  0; % C balance
        0  2  0  2  4  0; % H balance
        1  1  2  0  0  2]; % O balance

%Lower bound
LB =[1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18];
% Chute inicial
x0 = [0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1];
options1 = optimset('Display','off','Algorithm','sqp');

for L=1:LL
    count = 0;
    tol=1000;
    param = T(L);
    while (tol) > 0.01
        if count > 100
            break;
        end
        [r,fval1,exitflag1]=
fmincon(@(r)func(r,param),x0,[],[],Aeq,beq(:,L),LB,[],[],options1);
        count = count + 1;
        COUNT(L)=count;
        TOL(L)=tol;
    end
    n_H2(L) = abs(r(4));
end

```

```

        n_CO(L) = abs(r(1));
        n_CO2(L) = abs(r(3));
        n_H2O(L) = abs(r(2));
        n_CH4(L) = abs(r(5));
        n_O2(L) = abs(r(6));

        Exitflag1(L) = exitflag1;
        Fval1(L)= fval1;

        ntotal(L)= n_H2(L) + n_CO(L)+ n_CO2(L) + n_CH4(L) + n_H2O(L)+
n_O2(L);
        nsoma(L)= n_H2(L) + n_CO(L) + n_CO2(L) + n_CH4(L) + n_O2(L);
        n_syngas(L) = n_H2(L) + n_CO(L)+n_O2(L);

        x_H2(L)= n_H2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
        x_CO(L) = n_CO(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
        x_CO2(L)= n_CO2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
        x_O2(L) = n_O2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
        x_CH4(L)= n_CH4(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
        x_H2O(L)= n_H2O(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));

        % Calculo Fração Molar de Componentes SECOS
        x_s_H2(L) = n_H2(L)/nsoma(L);
        x_s_CO(L) = n_CO(L)/nsoma(L);
        x_s_CO2(L)= n_CO2(L)/nsoma(L);
        x_s_O2(L) = n_O2(L)/nsoma(L);
        x_s_CH4(L)= n_CH4(L)/nsoma(L);

        L=L+1;
    end

    for k=1:11
        for j=1:J
            n_mol_CO(j,k) = n_CO(k*J-J+j);
            n_mol_H2(j,k) = n_H2(k*J-J+j);
            n_mol_CO2(j,k) = n_CO2(k*J-J+j);
            n_mol_CH4(j,k) = n_CH4(k*J-J+j);
            n_mol_H2O(j,k) = n_H2O(k*J-J+j);
        end
    end

    %Número de mols de cada elemento com máxima produção de Hidrogênio
    max_H2 = max(max(n_mol_H2));
    [linha, coluna] = find(n_mol_H2 == max_H2);
    max_CO = n_mol_CO(linha,coluna);
    max_CO2 = n_mol_CO2(linha,coluna);
    max_CH4 = n_mol_CH4(linha,coluna);

    %Gráficos
    [X,Y] = meshgrid(lambda,TT);

    figure(1);
    [C,h] = contourf(X,Y,n_mol_H2);
    clabel(C,h);
    title('H2')
    xlabel("Oxigênio/etanol")
    ylabel("Temperatura [K]")

    figure(2);

```

```

[C,h] = contourf(X,Y,n_mol_CO);
clabel(C,h);
title('CO')
xlabel("Oxigênio/etanol")
ylabel("Temperatura [K]")

figure(3);
[C,h] = contourf(X,Y,n_mol_CO2);
clabel(C,h);
title('CO2')
xlabel("Oxigênio/etanol")
ylabel("Temperatura [K]")

figure(4);
[C,h] = contourf(X,Y,n_mol_CH4);
clabel(C,h);
title('CH4')
xlabel("Oxigênio/etanol")
ylabel("Temperatura [K]")

for k=1:11
    for j=1:J
        end
    end

function G = func(nj,T)
    % Temperatura da reação
    R = 8.314e-3; % kJ/mol K
    P = 1; % atm, this is the total pressure in the reactor
    Po = 1; % atm, this is the standard state pressure

    % Calor de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol (Entalpias)
    Hf298 = [
        -110.525    % CO
        -241.818    % H2O
        -393.509    % CO2
         0.0         % H2
        -74.520     % CH4
         0.0         % O2
    ];

    Gf298 = [
        -137.169 % CO
        -228.572 % H2O
        -394.359 % CO2
         0.0     % H2
        -50.460  % CH4
         0.0     % O2
    ];

    % Entropia de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol

    Sf298 = (Hf298-Gf298)/298.15;

    %          % Energia de Gibbs (CO - H2O - CO2 - H2 - CH4 - O2)
    %          %          A          B          C
    %          %          E (em J/mol K)
    D          WB = 1e-3*[28.16    1.675*10^(-3)    0.5372*10^(-5)    -
2.2220*10^(-9)    0.089360    % CO

```

```

3.5950*10^(-9)    32.24    0.1923*10^(-3)    1.0550*10^(-5)    -
-0.044300    % H2O
7.4690*10^(-9)    22.26    5.9810*10^(-2)    -3.501*10^(-5)    -
0.002851    % CO2
29.11    -1.916*10^(-3)    0.4003*10^(-5)    -
0.8704*10^(-9)    0    % H2
19.89    5.204*10^(-2)    1.2690*10^(-5)    -
11.010*10^(-9)    -0.080700    % CH4
25.48    1.5200*10^(-2)    -0.7155*10^(-5)
1.3120*10^(-9)    0    ]; % O2

```

```

%      'CO'      H2O'      'CO2' 'H2'      'CH4' 'O2'};
t = T/298.15;
T_H = [(T-298.15); (T^2-(298.15^2))/2; (T^3-(298.15^3))/3;
(T^4-(298.15^4))/4;0];
T_S = [log(T/298.15); (T-298.15); (T^2-(298.15^2))/2; (T^3-
(298.15^3))/3;0];

H = Hf298 + WB*T_H; % (H - H_298.15) kJ/mol
S = Sf298 + WB*T_S; % absolute entropy kJ/mol/K

Gjo = H - T*S; % Gibbs energy of each component at 1000 K

% Equações
%      'CO'      H2O'      'CO2' 'H2'      'CH4' 'O2'};
Enj = sum(abs(nj));
G = abs(nj(1)).*((Gjo(1)/(R*T) + log(abs(nj(1))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(2)).*((Gjo(2)/(R*T) + log(abs(nj(2))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(3)).*((Gjo(3)/(R*T) + log(abs(nj(3))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(4)).*((Gjo(4)/(R*T) +
log(abs(nj(4))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(5)).*((Gjo(5)/(R*T) + log(abs(nj(5))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(6)).*((Gjo(6)/(R*T) + log(abs(nj(6))/Enj*P/Po)));
end

```

7.3. Código para a Reforma Autotermal

```

clc;
close all;
clear all;

% Massa atômica
PMC = 12.011;
PMH = 1.008;
PMO = 15.999;

% Composição mássica (%mássica)
PORCC = 2*PMC/(2*PMC+6*PMH+PMO);
PORCH = 6*PMH/(2*PMC+6*PMH+PMO);
PORCO = PMO/(2*PMC+6*PMH+PMO);

```

```

A=[PMH PMO -1;
    PMH 0 -PORCH;
    0 PMO -PORCO];
C=[-PMC;0;0];
B=inv(A)*C;

x=2*B(1);
y=2*B(2);
MM_etanol = 2*B(3);

PM_H2O = 2*PMH+PMO;
PM_ETANOL = 2*PMC+x*PMH+y*PMO;
PM_CO = PMC+PMO;
PM_CO2 = PMC+2*PMO;
PM_H2 = 2*PMH;
PM_CH4 = PMC+4*PMH;
PM_O2 = PMO*2;

% Lambda = ER
lambda=0.25;

% Umidade relativa
%GERAR UM VETOR TÃO REFINADO QUANTO O CASO DAS FIGURAS GERADAS PELA ANN
%w =
[0;0.2;0.4;0.6;0.8;1;1.2;1.4;1.6;1.8;2;2.2;2.4;2.6;2.8;3;3.2;3.4;3.6;3.8
;4;4.2;4.4;4.6;4.8;5;5.2;5.4;5.6;5.8;6;6.2;6.4;6.6;6.8;7;7.2;7.4;7.6;7.8
;8;8.2;8.4;8.6;8.8;9;9.2;9.4;9.6;9.8;10];
w = [0;1;2;3;4;5;6;7;8;9;10];
w1=size(w,1);

% Umidade relativa
%GERAR UM VETOR TÃO REFINADO QUANTO O CASO DAS FIGURAS GERADAS PELA ANN
%TT=[700;710;720;730;740;750;760;770;780;790;800;810;820;830;840;850;860
;870;880;890;900;910;920;930;940;950;960;970;980;990;1000;1010;1020;1030
;1040;1050;1060;1070;1080;1090;1100;1110;1120;1130;1140;1150;1160;1170;1
180;1190;1200];
TT = [700;750;800;850;900;950;1000;1050;1100;1150;1200];
J=size(TT,1);

for k=1:w1
    for j=1:J
        L =(k-1)*J+j;
        T(L)=TT(j);
        W(L) = w(k);
        beq(:,L) = [
                        2; % mol C fed
                        2*W(L)+x; % mol H fed
                        y+2*lambda+W(L)]; % mol O fed
        LL = L;
    end
end

%Temperatura de referência
T1=298;

% restrições para conservação de elementos
% CO %H2O %CO2 %H2 %CH4 %O2
Aeq = [ 1 0 1 0 1 0; % C balance
        0 2 0 2 4 0; % H balance
        1 1 2 0 0 2]; % O balance

```

```

%Lower bound
LB =[1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18 1e-18];
% Chute inicial
x0 = [0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1];
options1 = optimset('Display','off','Algorithm','sqp');

for L=1:LL
    count = 0;
    tol=1000;
    param = T(L);
    while (tol) > 0.01
        if count > 100
            break;
        end
        [r,fval1,exitflag1]=
fmincon(@(r)func(r,param),x0,[],[],Aeq,beq(:,L),LB,[],[],options1);
        count = count + 1;
        COUNT(L)=count;
        TOL(L)=tol;
    end
    n_H2(L) = abs(r(4));
    n_CO(L) = abs(r(1));
    n_CO2(L) = abs(r(3));
    n_H2O(L) = abs(r(2));
    n_CH4(L) = abs(r(5));
    n_O2(L) = abs(r(6));

    Exitflag1(L) = exitflag1;
    Fval1(L)= fval1;

    ntotal(L)= n_H2(L) + n_CO(L)+ n_CO2(L) + n_CH4(L) + n_H2O(L)+
n_O2(L);
    nsoma(L)= n_H2(L) + n_CO(L) + n_CO2(L) + n_CH4(L) + n_O2(L);
    n_syngas(L) = n_H2(L) + n_CO(L)+n_O2(L);

    x_H2(L)= n_H2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CO(L) = n_CO(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CO2(L)= n_CO2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_O2(L) = n_O2(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_CH4(L)= n_CH4(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));
    x_H2O(L)= n_H2O(L)/(nsoma(L)+n_H2O(L));

    % Calculo Fração Molar de Componentes SECOS
    x_s_H2(L) = n_H2(L)/nsoma(L);
    x_s_CO(L) = n_CO(L)/nsoma(L);
    x_s_CO2(L)= n_CO2(L)/nsoma(L);
    x_s_O2(L) = n_O2(L)/nsoma(L);
    x_s_CH4(L)= n_CH4(L)/nsoma(L);

    L=L+1;
end

for k=1:w1
    for j=1:J
        n_mol_CO(j,k) = n_CO(k*J-J+j);
        n_mol_H2(j,k) = n_H2(k*J-J+j);
        n_mol_CO2(j,k) = n_CO2(k*J-J+j);
    end
end

```

```

        n_mol_CH4(j,k) = n_CH4(k*J-J+j);
        n_mol_H2O(j,k) = n_H2O(k*J-J+j);
    end
end

%Número de mols de cada elemento com máxima produção de Hidrogênio
max_H2 = max(max(n_mol_H2));
[linha, coluna] = find(n_mol_H2 == max_H2);
max_CO = n_mol_CO(linha,coluna);
max_CO2 = n_mol_CO2(linha,coluna);
max_CH4 = n_mol_CH4(linha,coluna);

%Gráficos
[X,Y] = meshgrid(w,TT);

figure(1);
[C,h] = contourf(X,Y,n_mol_H2);
clabel(C,h);
title('H2')
xlabel("Vapor/etanol")
ylabel("Temperatura [K]")

figure(2);
[C,h] = contourf(X,Y,n_mol_CO);
clabel(C,h);
title('CO')
xlabel("Vapor/etanol")
ylabel("Temperatura [K]")

figure(3);
[C,h] = contourf(X,Y,n_mol_CO2);
clabel(C,h);
title('CO2')
xlabel("Vapor/etanol")
ylabel("Temperatura [K]")

figure(4);
[C,h] = contourf(X,Y,n_mol_CH4);
clabel(C,h);
title('CH4')
xlabel("Vapor/etanol")
ylabel("Temperatura [K]")

for k=1:w1
    for j=1:J
        end
    end

function G = func(nj,T)
    % Temperatura da reação
    R = 8.314e-3; % kJ/mol K
    P = 1; % atm, this is the total pressure in the reactor
    Po = 1; % atm, this is the standard state pressure

    % Calor de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol
    Hf298 = [
        -110.525 % CO
        -241.818 % H2O
        -393.509 % CO2

```



```

0.0 % H2
-74.520 % CH4
0.0 ]; % O2

```

```

Gf298 = [
-137.169 % CO
-228.572 % H2O
-394.359 % CO2
0.0 % H2
-50.460 % CH4
0.0 ]; % O2

```

% Entropia de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol

```
Sf298 = (Hf298-Gf298)/298.15;
```

```

%          % Energia de Gibbs (CO - H2O - CO2 - H2 - CH4 - O2)
%          %          A          B          C
D          E          (em J/mol K)
WB = 1e-3*[28.16      1.675*10^(-3)      0.5372*10^(-5)      -
2.2220*10^(-9)      0.089360      % CO
32.24      0.1923*10^(-3)      1.0550*10^(-5)      -
3.5950*10^(-9)      -0.044300      % H2O
22.26      5.9810*10^(-2)      -3.501*10^(-5)      -
7.4690*10^(-9)      0.002851      % CO2
29.11      -1.916*10^(-3)      0.4003*10^(-5)      -
0.8704*10^(-9)      0      % H2
19.89      5.204*10^(-2)      1.2690*10^(-5)      -
11.010*10^(-9)      -0.080700      % CH4
25.48      1.5200*10^(-2)      -0.7155*10^(-5)
1.3120*10^(-9)      0      ]; % O2

```

```

%          'CO'      H2O'      'CO2' 'H2'      'CH4' 'O2'};
t = T/298.15;
T_H = [(T-298.15); (T^2-(298.15^2))/2; (T^3-(298.15^3))/3;
(T^4-(298.15^4))/4;0];
T_S = [log(T/298.15); (T-298.15); (T^2-(298.15^2))/2; (T^3-
(298.15^3))/3;0];

```

```

H = Hf298 + WB*T_H; % (H - H_298.15) kJ/mol
S = Sf298 + WB*T_S; % absolute entropy kJ/mol/K

```

```
Gjo = H - T*S; % Gibbs energy of each component at 1000 K
```

```

% Equações
%          'CO'      H2O'      'CO2' 'H2'      'CH4' 'O2'};
Enj = sum(abs(nj));
G = abs(nj(1)).*((Gjo(1)/(R*T) + log(abs(nj(1))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(2)).*((Gjo(2)/(R*T) + log(abs(nj(2))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(3)).*((Gjo(3)/(R*T) + log(abs(nj(3))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(4)).*((Gjo(4)/(R*T) +
log(abs(nj(4))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(5)).*((Gjo(5)/(R*T) + log(abs(nj(5))/Enj*P/Po)))...
+ abs(nj(6)).*((Gjo(6)/(R*T) + log(abs(nj(6))/Enj*P/Po)));

```

end

7.4. Código para o cálculo do calor envolvido pela rota de Reforma a Vapor

```
clc

%PCI puro dos produtos [kWh/kg]
%https://www.antoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm
PCI_puro_CO = 2.8;
PCI_puro_H2 = 33.29;
PCI_puro_CH4 = 13.88;
PCI_puro_ETANOL = 7.69;

%PCI puro dos produtos [kWh/mol] - Conversão
PCI_puro_CO = PM_CO*PCI_puro_CO/1000;
PCI_puro_H2 = PM_H2*PCI_puro_H2/1000;
PCI_puro_CH4 = PM_CH4*PCI_puro_CH4/1000;
PCI_puro_ETANOL = PM_ETANOL*PCI_puro_ETANOL/1000;

%PCI dos produtos [kWh/mol]
PCI_CO = n_mol_CO*PCI_puro_CO;
PCI_H2 = n_mol_H2*PCI_puro_H2;
PCI_CH4 = n_mol_CH4*PCI_puro_CH4;
PCI_ETANOL = 1*PCI_puro_ETANOL;

% Calor de Formacao das Especies a 298K em kWh/mol
Hf298_CO = -110.525/3600;
Hf298_H2O_g = -241.818/3600;
Hf298_H2O_l = -285.8/3600;
Hf298_CO2 = -393.509/3600;
Hf298_H2 = 0.0/3600;
Hf298_CH4 = -74.520/3600;
Hf298_O2 = 0.0/3600;
Hf298_ETANOL_l = -277.7/3600;

% Cp dos elementos [kWh/mol K]
% Van Wylen (A) - Pag. 4 e 5
Cp_ETANOL_l = PM_ETANOL*2.46/(3600*1000);
Cp_ETANOL_g = PM_ETANOL*1.427/(3600*1000);
Cp_O2 = PM_O2*0.9216/(3600*1000);
Cp_H2O_l = PM_H2O*4.184/(3600*1000);
Cp_H2 = PM_H2*14.209/(3600*1000);
Cp_CO = PM_CO*1.041/(3600*1000);
Cp_CO2 = PM_CO2*0.842/(3600*1000);
Cp_CH4 = PM_CH4*2.254/(3600*1000);
Cp_H2O_g = PM_H2O*1.872/(3600*1000);

%Temperaturas aplicadas [K]
Tamb = 25+273.15;
T_ebulicao = 100+273.15;
T_eb_etanol = 78.37+273.15;

%Calor latente da água [kWh/mol]
C_lat_H2O_vap = 540*PM_H2O/860421;
C_lat_H2O_cond = -C_lat_H2O_vap;
```

```

C_lat_etanol_vap = 200*PM_ETANOL/860421;

%Calor envolvido na reforma
Q_reforma =
(n_mol_H2*Hf298_H2)+(n_mol_CO2*Hf298_CO2)+(n_mol_CO*Hf298_CO)+(n_mol_CH4
*Hf298_CH4)+(n_mol_H2O*Hf298_H2O_g)-(1*Hf298_ETANOL_l)-(w*Hf298_H2O_g);
%Calor envolvido no aquecimento
Q_aquecimento = (Cp_ETANOL_l.*(T_eb_etanol-Tamb)*1)+(Cp_ETANOL_g.*(TT-
T_eb_etanol)*1)+(Cp_O2.*(TT-
Tamb).*n_mol_O2)+(C_lat_H2O_vap)+(C_lat_etanol_vap)+(Cp_H2O_l.*(T_ebulic
ao-Tamb).*w)+(Cp_H2O_g.*(TT-T_ebulicao).*n_mol_H2O);
%Calor envolvido no resfriamento
Q_resfriamento = (Cp_H2.*(Tamb-TT).*n_mol_H2)+(Cp_CO'*(Tamb-
TT).*n_mol_CO)+(Cp_CO2.*(Tamb-TT).*n_mol_CO2)+(Cp_CH4.*(Tamb-
TT).*n_mol_CH4)+(Cp_H2O_l.*(Tamb-TT).*n_mol_H2O)+(Cp_H2O_g.*(T_ebulicao-
Tamb).*n_mol_H2O)+(C_lat_H2O_cond);

%Calor envolvido (Fig. 6)
Qin = Q_reforma + Q_resfriamento + Q_aquecimento;
%CERTO

% %Volume adimensional (Fig.8)
% V_adim = Qin./PCI_ETANOL;
%CERTO

% Eficiência térmica para todo o sistema (SUN) (Fig.9)
n = (PCI_H2)./(PCI_H2+PCI_CO+PCI_CH4);
%CERTO

% Eficiência térmica para todo o sistema (Florian)
eff = (PCI_H2+PCI_CO+PCI_CH4)./PCI_ETANOL;
%CERTO

%Gráficos
[X,Y] = meshgrid(w,TT);

figure(5);
[C,h] = contourf(X,Y,Q_aquecimento);
clabel(C,h);
title('Calor de Aquecimento');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(6);
[C,h] = contourf(X,Y,Q_reforma);
clabel(C,h);
title('Calor da reforma');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(7);
[C,h] = contourf(X,Y,Q_resfriamento);
clabel(C,h);
title('Calor de Resfriamento');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(8);
[C,h] = contourf(X,Y,Qin);

```

```

clabel(C,h);
title('Calor envolvido');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

% figure(9);
% [C,h] = contourf(X,Y,V_adim);
% clabel(C,h);
% title('Volume adimensional');
% xlabel("Vapor/etanol");
% ylabel("Temperatura [K]");

% figure(10);
% [C,h] = contourf(X,Y,n);
% clabel(C,h);
% title('Eficiência Térmica para todo o sistema (SUN)');
% xlabel("Vapor/etanol");
% ylabel("Temperatura [K]");
%
% figure(11);
% [C,h] = contourf(X,Y,eff);
% clabel(C,h);
% title('Eficiência Térmica para todo o sistema (Florian)');
% xlabel("Vapor/etanol");
% ylabel("Temperatura [K]");

```

7.5. Código para o cálculo do calor envolvido pela rota de Oxidação Parcial

```

clc

%PCI puro dos produtos [kWh/kg]
%https://www.antoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm
PCI_puro_CO = 2.8;
PCI_puro_H2 = 33.29;
PCI_puro_CH4 = 13.88;
PCI_puro_ETANOL = 7.69;

%PCI puro dos produtos [kWh/mol] - Conversão
PCI_puro_CO = PM_CO*PCI_puro_CO/1000;
PCI_puro_H2 = PM_H2*PCI_puro_H2/1000;
PCI_puro_CH4 = PM_CH4*PCI_puro_CH4/1000;
PCI_puro_ETANOL = PM_ETANOL*PCI_puro_ETANOL/1000;

%PCI dos produtos [kWh/mol]
PCI_CO = n_mol_CO*PCI_puro_CO;
PCI_H2 = n_mol_H2*PCI_puro_H2;
PCI_CH4 = n_mol_CH4*PCI_puro_CH4;
PCI_ETANOL = 1*PCI_puro_ETANOL;

% Calor de Formacao das Especies a 298K em kWh/mol
Hf298_CO = -110.525/3600;
Hf298_H2O_g = -241.818/3600;
Hf298_H2O_l = -285.8/3600;
Hf298_CO2 = -393.509/3600;
Hf298_H2 = 0.0/3600;

```

```

Hf298_CH4 = -74.520/3600;
Hf298_O2 = 0.0/3600;
Hf298_ETANOL_l = -277.7/3600;

%% Calor de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol
% Hf298_CO = -110.525;
% Hf298_H2O_g = -241.818;
% Hf298_H2O_l = -285.8;
% Hf298_CO2 = -393.509;
% Hf298_H2 = 0.0;
% Hf298_CH4 = -74.520;
% Hf298_O2 = 0.0;
% Hf298_ETANOL = -277.7;

%Cp dos elementos [kWh/mol K]
%Van Wylen (A) - Pag. 4 e 5
Cp_ETANOL_l = PM_ETANOL*2.46/(3600*1000);
Cp_ETANOL_g = PM_ETANOL*1.427/(3600*1000);
Cp_O2 = PM_O2*0.9216/(3600*1000);
Cp_H2O_l = PM_H2O*4.184/(3600*1000);
Cp_H2 = PM_H2*14.209/(3600*1000);
Cp_CO = PM_CO*1.041/(3600*1000);
Cp_CO2 = PM_CO2*0.842/(3600*1000);
Cp_CH4 = PM_CH4*2.254/(3600*1000);
Cp_H2O_g = PM_H2O*1.872/(3600*1000);

%Temperaturas aplicadas [K]
Tamb = 25+273.15;
T_ebulicao = 100+273.15;
T_eb_etanol = 78.37+273.15;

%Calor latente da água [kWh/mol]
C_lat_H2O_vap = 540*PM_H2O/860421;
C_lat_H2O_cond = -C_lat_H2O_vap;
C_lat_etanol_vap = 200*PM_ETANOL/860421;

%Calor envolvido na reforma
Q_reforma =
3*((n_mol_H2*Hf298_H2)+(n_mol_CO2*Hf298_CO2)+(n_mol_CO*Hf298_CO)+(n_mol_
CH4*Hf298_CH4)+(n_mol_H2O*Hf298_H2O_g)-(1*Hf298_ETANOL_l)-
(lambda*Hf298_O2));
%Calor envolvido no aquecimento
Q_aquecimento = (Cp_ETANOL_g*(TT-
T_eb_etanol)*1)+(Cp_ETANOL_l*(T_eb_etanol-
Tamb)*1)+(C_lat_etanol_vap)+(Cp_O2*(TT-Tamb).*n_mol_O2);
%Calor envolvido no resfriamento
Q_resfriamento = (Cp_H2*(Tamb-TT).*n_mol_H2)+(Cp_CO*(Tamb-
TT).*n_mol_CO)+(Cp_CO2*(Tamb-TT).*n_mol_CO2)+(Cp_CH4*(Tamb-
TT).*n_mol_CH4)+(Cp_H2O_l*(Tamb-TT).*n_mol_H2O)+(Cp_H2O_g*(T_ebulicao-
Tamb).*n_mol_H2O)+(C_lat_H2O_cond);

%Calor envolvido (Fig. 6)
Qin = Q_reforma + Q_resfriamento + Q_aquecimento ;
%CERTO

%Volume adimensional (Fig.8)
V_adim = Qin./PCI_ETANOL;
%CERTO

```

```

% Eficiência térmica para todo o sistema (SUN) (Fig.9)
n = (PCI_H2)./(PCI_H2+PCI_CO+PCI_CH4);
%CERTO

% Eficiência térmica para todo o sistema (Florian)
eff = (PCI_H2+PCI_CO+PCI_CH4)./PCI_ETANOL;
%CERTO

%Gráficos
[X,Y] = meshgrid(lambda,TT);

figure(5);
[C,h] = contourf(X,Y,Q_aquecimento);
clabel(C,h);
title('Calor de Aquecimento');
xlabel("Oxigênio/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(6);
[C,h] = contourf(X,Y,Q_reforma);
clabel(C,h);
title('Calor da reforma');
xlabel("Oxigênio/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(7);
[C,h] = contourf(X,Y,Q_resfriamento);
clabel(C,h);
title('Calor de Resfriamento');
xlabel("Oxigênio/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(8);
[C,h] = contourf(X,Y,Qin);
clabel(C,h);
title('Calor envolvido');
xlabel("Oxigênio/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

% figure(9);
% [C,h] = contourf(X,Y,V_adim);
% clabel(C,h);
% title('Volume adimensional');
% xlabel("Oxigênio/etanol");
% ylabel("Temperatura [K]");

% figure(10);
% [C,h] = contourf(X,Y,n);
% clabel(C,h);
% title('Eficiência Térmica para todo o sistema (SUN)');
% xlabel("Oxigênio/etanol");
% ylabel("Temperatura [K]");
%
% figure(11);
% [C,h] = contourf(X,Y,eff);
% clabel(C,h);
% title('Eficiência Térmica para todo o sistema (Florian)');
% xlabel("Oxigênio/etanol");
% ylabel("Temperatura [K]");

```

7.6. Código para o cálculo do calor envolvido pela rota de Reforma Auto Termal

```
clc

%PCI puro dos produtos [kWh/kg]
%https://www.antoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm
PCI_puro_CO = 2.8;
PCI_puro_H2 = 33.29;
PCI_puro_CH4 = 13.88;
PCI_puro_ETANOL = 7.69;

%PCI puro dos produtos [kWh/mol] - Conversão
PCI_puro_CO = PM_CO*PCI_puro_CO/1000;
PCI_puro_H2 = PM_H2*PCI_puro_H2/1000;
PCI_puro_CH4 = PM_CH4*PCI_puro_CH4/1000;
PCI_puro_ETANOL = PM_ETANOL*PCI_puro_ETANOL/1000;

%PCI dos produtos [kWh/mol]
PCI_CO = n_mol_CO*PCI_puro_CO;
PCI_H2 = n_mol_H2*PCI_puro_H2;
PCI_CH4 = n_mol_CH4*PCI_puro_CH4;
PCI_ETANOL = 1*PCI_puro_ETANOL;

% Calor de Formacao das Especies a 298K em kWh/mol
Hf298_CO = -110.525/3600;
Hf298_H2O_g = -241.818/3600;
Hf298_H2O_l = -285.8/3600;
Hf298_CO2 = -393.509/3600;
Hf298_H2 = 0.0/3600;
Hf298_CH4 = -74.520/3600;
Hf298_O2 = 0.0/3600;
Hf298_ETANOL_l = -277.7/3600;

% % Calor de Formacao das Especies a 298K em kJ/mol
% Hf298_CO = -110.525;
% Hf298_H2O_g = -241.818;
% Hf298_H2O_l = -285.8;
% Hf298_CO2 = -393.509;
% Hf298_H2 = 0.0;
% Hf298_CH4 = -74.520;
% Hf298_O2 = 0.0;
% Hf298_ETANOL = -277.7;

%Cp dos elementos [kWh/mol K]
%Van Wylen (A) - Pag. 4 e 5
Cp_ETANOL_l = PM_ETANOL*2.46/(3600*1000);
Cp_ETANOL_g = PM_ETANOL*1.427/(3600*1000);
Cp_O2 = PM_O2*0.9216/(3600*1000);
Cp_H2O_l = PM_H2O*4.184/(3600*1000);
Cp_H2 = PM_H2*14.209/(3600*1000);
Cp_CO = PM_CO*1.041/(3600*1000);
Cp_CO2 = PM_CO2*0.842/(3600*1000);
```

```

Cp_CH4 = PM_CH4*2.254/(3600*1000);
Cp_H2O_g = PM_H2O*1.872/(3600*1000);

%Temperaturas aplicadas [K]
Tamb = 25+273.15;
T_ebulicao = 100+273.15;
T_eb_etanol = 78.37+273.15;

%Calor latente da água [kWh/mol]
C_lat_H2O_vap = 540*PM_H2O/860421;
C_lat_H2O_cond = -C_lat_H2O_vap;
C_lat_etanol_vap = 200*PM_ETANOL/860421;

%Calor envolvido na reforma
Q_reforma =
(n_mol_H2*Hf298_H2)+(n_mol_CO2*Hf298_CO2)+(n_mol_CO*Hf298_CO)+(n_mol_CH4
*Hf298_CH4)+(n_mol_H2O*Hf298_H2O_g)-(1*Hf298_ETANOL_l)-(w*Hf298_H2O_g)-
(lambda*Hf298_O2);
%Calor envolvido no aquecimento
Q_aquecimento = (Cp_ETANOL_g*(TT-
T_eb_etanol)*1)+(Cp_ETANOL_l*(T_eb_etanol-
Tamb)*1)+(Cp_H2O_l*(T_ebulicao-
Tamb).*w)+(C_lat_H2O_vap)+(C_lat_etanol_vap)+(Cp_H2O_g*(TT-
T_ebulicao).*n_mol_H2O);
%Calor envolvido no resfriamento
Q_resfriamento = (Cp_H2*(Tamb-TT).*n_mol_H2)+(Cp_CO*(Tamb-
TT).*n_mol_CO)+(Cp_CO2*(Tamb-TT).*n_mol_CO2)+(Cp_CH4*(Tamb-
TT).*n_mol_CH4)+(Cp_H2O_l*(Tamb-TT).*n_mol_H2O)+(Cp_H2O_g*(T_ebulicao-
Tamb).*n_mol_H2O)+(C_lat_H2O_cond);

% %Validação
% Delta_H = ((2*Hf298_CO2+4.78*Hf298_H2)-
(1*Hf298_ETANOL+1.78*Hf298_H2O_l+0.61*Hf298_O2))

%Calor envolvido (Fig. 6)
Qin = Q_reforma' + Q_resfriamento + Q_aquecimento ;
%CERTO

%Volume adimensional (Fig.8)
V_adim = Qin./PCI_ETANOL;
%CERTO

% Eficiência térmica para todo o sistema (SUN) (Fig.9)
n = (PCI_H2)./(PCI_H2+PCI_CO+PCI_CH4);
%CERTO

% Eficiência térmica para todo o sistema (Florian)
eff = (PCI_H2+PCI_CO+PCI_CH4)./PCI_ETANOL;
%CERTO

%Gráficos
[X,Y] = meshgrid(w,TT);

figure(5);
[C,h] = contourf(X,Y,Q_aquecimento);
clabel(C,h);
title('Calor de Aquecimento');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

```



```

figure(6);
[C,h] = contourf(X,Y,Q_reforma);
clabel(C,h);
title('Calor da reforma');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(7);
[C,h] = contourf(X,Y,Q_resfriamento);
clabel(C,h);
title('Calor de Resfriamento');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(8);
[C,h] = contourf(X,Y,Qin);
clabel(C,h);
title('Calor envolvido');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

% figure(9);
% [C,h] = contourf(X,Y,V_adim);
% clabel(C,h);
% title('Volume adimensional');
% xlabel("Vapor/etanol");
% ylabel("Temperatura [K]");

% figure(10);
% [C,h] = contourf(X,Y,n);
% clabel(C,h);
% title('Eficiência Térmica para todo o sistema (SUN)');
% xlabel("Vapor/etanol");
% ylabel("Temperatura [K]");
%
% figure(11);
% [C,h] = contourf(X,Y,eff);
% clabel(C,h);
% title('Eficiência Térmica para todo o sistema (Florian)');
% xlabel("Vapor/etanol");
% ylabel("Temperatura [K]");

```

7.7. Código para os cálculos envolvendo a CaC via SR e ATR

```

clc

efic_PEMFC = 0.40;
efic_SOFC = 0.55;

T_PEMFC = 80+273.15; %K
T_SOFC = 800+273.15; %K
T_amb = 25+273.15; %K

Wel_PEMFC = PCI_puro_ETANOL*n_mol_H2*efic_PEMFC;
Wel_SOFC = PCI_puro_ETANOL*n_mol_H2*efic_SOFC;

```

```

%PEMFC
Q_PEMFC = (Hf298_H2O_1)-(n_mol_H2*Hf298_H2)-(Hf298_O2);
Q_aquecimento_PEMFC = Cp_H2*(T_PEMFC-Tamb)+Cp_O2*(T_PEMFC-Tamb);
Q_resfriamento_PEMFC = (Cp_H2O_g*(T_amb-T_PEMFC).*n_mol_H2O);
Qt_PEMFC = Q_PEMFC+Q_aquecimento_PEMFC+Q_resfriamento_PEMFC;

%SOFC
Q_SOFC = (Hf298_H2O_1)-(n_mol_H2*Hf298_H2)-(Hf298_O2);
Q_aquecimento_SOFC = Cp_H2*(T_SOFC-Tamb);
Q_resfriamento_SOFC = (Cp_H2O_l*(Tamb-
T_ebulicao))+(C_lat_H2O_cond)+(Cp_H2O_g*(T_ebulicao-T_SOFC).*n_mol_H2O);
Qt_SOFC = Q_SOFC+Q_aquecimento_SOFC+Q_resfriamento_SOFC;

figure(1);
[C,h] = contourf(X,Y,Wel_PEMFC);
clabel(C,h);
title('Potência elétrica (PEMFC)');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(2);
[C,h] = contourf(X,Y,Wel_SOFC);
clabel(C,h);
title('Potência elétrica (SOFC)');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(3);
[C,h] = contourf(X,Y,Qt_PEMFC);
clabel(C,h);
title('Calor no PEMFC');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(4);
[C,h] = contourf(X,Y,Qt_SOFC);
clabel(C,h);
title('Calor no SOFC');
xlabel("Vapor/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

```

7.8. Código para os cálculos envolvendo a CaC via POX

```

clc

efic_PEMFC = 0.40;
efic_SOFC = 0.55;

T_PEMFC = 80+273.15; %K
T_SOFC = 800+273.15; %K
T_amb = 25+273.15; %K

Wel_PEMFC = PCI_puro_ETANOL*n_mol_H2*efic_PEMFC;
Wel_SOFC = PCI_puro_ETANOL*n_mol_H2*efic_SOFC;

%PEMFC

```

```

Q_PEMFC = (Hf298_H2O_l)-(n_mol_H2*Hf298_H2)-(Hf298_O2);
Q_aquecimento_PEMFC = Cp_H2*(T_PEMFC-Tamb)+Cp_O2*(T_PEMFC-Tamb);
Q_resfriamento_PEMFC = (Cp_H2O_g*(T_amb-T_PEMFC).*n_mol_H2O);
Qt_PEMFC = Q_PEMFC+Q_aquecimento_PEMFC+Q_resfriamento_PEMFC;

%SOFC
Q_SOFC = (Hf298_H2O_l)-(n_mol_H2*Hf298_H2)-(Hf298_O2);
Q_aquecimento_SOFC = Cp_H2*(T_SOFC-Tamb);
Q_resfriamento_SOFC = (Cp_H2O_l*(Tamb-
T_ebulicao))+(C_lat_H2O_cond)+(Cp_H2O_g*(T_ebulicao-T_SOFC).*n_mol_H2O);
Qt_SOFC = Q_SOFC+Q_aquecimento_SOFC+Q_resfriamento_SOFC;

figure(1);
[C,h] = contourf(X,Y,Wel_PEMFC);
clabel(C,h);
title('Potência elétrica (PEMFC)');
xlabel("Oxigênio/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(2);
[C,h] = contourf(X,Y,Wel_SOFC);
clabel(C,h);
title('Potência elétrica (SOFC)');
xlabel("Oxigênio/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(3);
[C,h] = contourf(X,Y,Qt_PEMFC);
clabel(C,h);
title('Calor no PEMFC');
xlabel("Oxigênio/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

figure(4);
[C,h] = contourf(X,Y,Qt_SOFC);
clabel(C,h);
title('Calor no SOFC');
xlabel("Oxigênio/etanol");
ylabel("Temperatura [K]");

```