



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

THIAGO LEANDRO DE SOUZA

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE REAÇÕES DE REFORMA AUTOTÉRMICA VIA
MÉTODO DE MÁXIMIZAÇÃO DE ENTROPIA**

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE REAÇÕES DE REFORMA AUTOTÉRMICA VIA
MÉTODO DE MÁXIMIZAÇÃO DE ENTROPIA**

Thiago Leandro de Souza, M. Sc.

Eng^o Químico, UEM

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, D. Sc.

Co-Orientador: Prof. Dr. Vladimir F. Cabral, D. Sc.

Co-Orientador: Prof. Dr. Christian G. Alonso, D. Sc.

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S729a Souza, Thiago Leandro de
Análise termodinâmica de reações de reforma autotérmica via método de maximização de entropia / Thiago Leandro de Souza. -- Maringá, 2015.
xviii, 180 f. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.
Coorientadores: Prof. Dr. Vladimir F. Cabral, Christian G. Alonso.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

1. Hidrogênio - Produção. 2. Gás de síntese - Produção. 3. Metano - Substrato. 4. Biomassa - Substrato. 5. Etanol - Substrato. 6. Glicerina - Substrato. 7. Glicose - Substrato. 8. Reforma Autotérmica - Reações. 9. Maximização de Entropia - Cálculo de equilíbrio. 10. Otimização (Método matemático). I. Cardozo Filho, Lúcio, orient. II. Cabral, Vladimir Ferreira. coorient. III. Alonso, Christian Gonçalves, coorient. IV. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

CDD 21.ed. 660.2969

GVS-002655

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Thiago Leandro de Souza perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 27 de fevereiro de 2015.

COMISSÃO JULGADORA



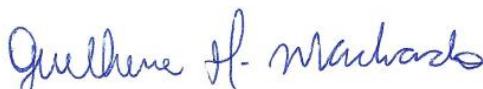
Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral
Coorientador / Presidente



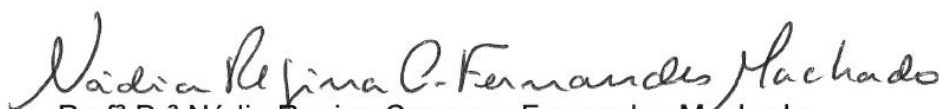
Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso
Coorientador



Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Membro



Prof. Dr. Guilherme Duenhas Machado
Membro



Prof^a Dr^a Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
Membro



Dr. Gerardo Oscar Pisoni
Membro

Dedico este trabalho à Deus, fonte de todo o conhecimento e sabedoria verdadeiros.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por nunca me desamparar, abrindo-me todas as portas, sendo o meu guia mesmo nos momentos mais incertos.

Aos professores Dr. Lúcio Cardozo Filho e Dr. Vladimir Ferreira Cabral, pela grata oportunidade concedida, pelo empenho e dedicação dispensados ao desenvolvimento desta tese, bem como pela amizade e exemplos que permanecerão por toda minha vida.

À Carolina, minha esposa, o meu amor, pela compreensão, pelo cuidado e carinho sempre presentes e pela maior dádiva que tive até hoje, ser pai.

À Letícia, minha filha, por ter dado um novo sentido à minha existência.

À minha mãe Sirley, pelo amor, apoio e incentivo incondicionais.

Ao Sr. Luiz Cláudio, meu pai, por não medir esforços sem os quais eu não chegaria tão longe.

Ao meu sogro e sogra, José Carlos e Sandra, por estarem sempre prontos a me ajudar, vocês são meu segundo pai e minha segunda mãe.

Ao meu irmão Luiz Gustavo e minha irmã Érika, pelos momentos de descontração e por fazerem parte de minha vida.

Ao Guilherme, por seus conselhos e pela amizade incomparável, te considero como um irmão.

À CAPES e ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

À Carla, por seus ensinamentos e amizade, essenciais ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Christian, pelo seu grande auxílio e por sua amizade, sem o qual o presente trabalho não poderia ter êxito.

Aos amigos do grupo de pesquisa, pela cooperação e companhia.

Por fim, a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

“A maravilhosa disposição e harmonia do universo só pode ter tido origem segundo o plano de um Ser que tudo sabe e tudo pode. Isso fica sendo a minha última e mais elevada descoberta.”

Isaac Newton

“Os mais poderosos intelectos da Terra não podem compreender a Deus. Os homens podem estar sempre a pesquisar, sempre a aprender, e ainda há, para além, o infinito.”

Ellen G. White

ANÁLISE TERMODINÂMICA DE REAÇÕES DE REFORMA AUTOTÉRMICA VIA MÉTODO DE MAXIMIZAÇÃO DE ENTROPIA

AUTOR: THIAGO LEANDRO DE SOUZA

ORIENTADOR: PROF. DR. LÚCIO CARDOZO FILHO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. VLADIMIR FERREIRA CABRAL

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. CHRISTIAN GONÇALVES ALONSO

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR.

RESUMO

Muitos são os trabalhos encontrados na literatura que se propõem a realizar uma análise termodinâmica das reações de reforma autotérmica. A maioria destes trabalhos utiliza a minimização da energia livre de Gibbs. Esta metodologia não atende diretamente a condição de termoneutralidade das reações de reforma autotérmica, limitando as condições operacionais avaliadas por estas análises. Neste trabalho são apresentadas análises termodinâmicas de distintos sistemas reacionais autotérmicos por meio do cálculo simultâneo do equilíbrio químico e de fases utilizando a metodologia da maximização da entropia – método que atende diretamente a condição de termoneutralidade. Primeiramente foi realizada uma análise termodinâmica da reforma autotérmica do metano utilizando o modelo do gás ideal para simular o comportamento da fase gasosa. Nesta análise foram investigados os efeitos da pressão, temperatura e composição iniciais na composição e temperatura no equilíbrio do sistema reacional. Também foram determinadas as condições ótimas para a maximização da produção do hidrogênio e as condições favoráveis a produção de gás de síntese. A resolução do problema de programação não-linear, gerado a partir do modelo termodinâmico obtido, foi conduzida por meio do solver CONPT2, baseado no algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), presente no software GAMS 21.6. Além disso, foi realizada uma análise de convexidade do método de maximização de entropia utilizado para o modelo do gás ideal, onde se constatou a indeterminação da convexidade do modelo implementado ao método da maximização da entropia empregado. Foi implementado o algoritmo do enxame de partículas (EP) para o método proposto visando a comprovação dos pontos ótimos calculados pelo algoritmo GRG. Os resultados da utilização do EP proposto para a reforma autotérmica do metano são apresentados e comparados com aqueles obtidos pelo

algoritmo GRG. Em outra etapa foi realizada uma análise termodinâmica de diferentes reações de reforma autotérmica (reforma autotérmica, reforma autotérmica seca e reforma autotérmica com água supercrítica) aplicadas a diferentes substratos (etanol, glicerina e glicose), sendo utilizada a equação de estado de Peng-Robinson para prever o comportamento da fase gasosa. Foram investigados os efeitos das variáveis de processo, temperatura e composição iniciais, na composição e temperatura em condição de equilíbrio destes sistemas reacionais. Uma comparação entre as tecnologias consideradas para cada substrato demonstrou que as reações de reforma autotérmica com água supercrítica e reforma autotérmica simples permitem uma maior produção de hidrogênio, enquanto que as reações de reforma autotérmica seca e reforma autotérmica simples são mais favoráveis a produção de gás síntese. A metodologia empregada mostrou ser a mais adequada para a análise termodinâmica em reações adiabáticas, pois possibilita a obtenção direta da condição de termoneutralidade e da previsão da temperatura final do processo, podendo ser útil no desenvolvimento e otimização de processos que ocorram em condição adiabática, como é o caso das reações de reforma autotérmicas estudadas neste trabalho.

Palavras-chave: Hidrogênio, gás de síntese, metano, biomassa, reações de reforma autotérmica, maximização de entropia, otimização.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF AUTOTHERMAL REFORMING REACTION VIA ENTROPY MAXIMIZATION METHOD

AUTHOR: THIAGO LEANDRO DE SOUZA

SUPERVISOR: PROF. DR. LÚCIO CARDOZO FILHO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. VLADIMIR FERREIRA CABRAL

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. CHRISTIAN GONÇALVES ALONSO

Doctor Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil.

ABSTRACT

There are many studies in the literature that propose to perform a thermodynamic analysis of autothermal reforming reactions. Most of them use the Gibbs free energy minimization. This method does not meet directly the thermalneutral condition of autothermal reactions, limiting operational conditions evaluated in these analyzes. In this work are presented thermodynamic analyzes of different reaction autothermal systems through the simultaneous calculation of chemical and phase equilibrium by using the entropy maximization method – which directly meet the thermalneutral condition. First, a thermodynamic analysis of methane autothermal reforming was performed using the ideal gas model to simulate the gas phase behavior. In this analysis, it were investigated the effects of pressure, initial temperature and composition at the equilibrium composition and temperature of the reaction system. It were also determined the optimum conditions to maximize hydrogen production the feasible conditions for synthesis gas production. The solution of the nonlinear programming problem, generated from the thermodynamic model obtained, was conducted through CONPT2 solver, based on the Generalized Reduced Gradient algorithm (GRG), present in GAMS 21.6 software. Further, it was performed a convexity analysis of entropy maximization method used for the ideal gas model, which demonstrated the uncertainty of the convexity model implemented at the entropy maximization method employee. It was Implemented the particle swarm algorithm (EP) for the proposed method for verification of the optimum points calculated by GRG algorithm. The results of the use of EP proposed for the autothermal reforming of methane are presented and compared with those obtained by the GRG algorithm. In another step, it was performed a thermodynamic analysis of different autothermal reforming reactions (autothermal reforming, dry autothermal reforming, and autothermal reforming with

supercritical water) applied to different substrates (ethanol, glycerin and glucose), using the equation of state of Peng-Robinson to predict the gas phase behavior. It were investigated the effects of process variables, temperature and initial composition on the equilibrium composition and temperature at equilibrium conditions of these reactive systems. A comparison between each technologies considered for each substrate shown that the autothermal reforming using supercritical water and autothermal reforming reactions allow an increased production of hydrogen, while dry autothermal reforming and autothermal reforming reactions are more favorable for the production of synthesis gas. The proposed methodology has proven to be the most suitable for the thermodynamic analysis in adiabatic reactions, it allows obtaining direct thermoneutral condition and the prediction of the final temperature of the process and may be useful in the development and optimization of processes occurring in adiabatic condition, as in the case of autotérmicas reforming reactions studied in this work.

Key-words: Hydrogen, synthesis gas, methane, biomass, autothermal reforming reactions, entropy maximization, optimization.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 3

Figura 3.1: Comparação entre as funções (a) côncava e (b) convexa. _____ 18

Figura 3.2: Conjuntos convexos e não-convexos. _____ 19

CAPÍTULO 4

Figura 4.1: Mols de hidrogênio produzidos por mol de metano alimentado como uma função das razões molares de H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 41

Figura 4.2: Concentração de CO em ppm como uma função da razão molar de H_2O/CH_4 , O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 43

Figura 4.3: Mols de C formados por mol de metano alimentado como uma função das razões molares de H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 45

Figura 4.4: Conversão do CH_4 como uma função das razões molares de alimentação H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas de entrada: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 47

Figura 4.5: Temperatura de equilíbrio como função das razões molares de alimentação H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes temperaturas de entrada a 1 bar. _____ 49

Figura 4.6: Razão temperatura de equilíbrio/temperatura de entrada (TE/TI): (a) como uma função da razão molar de alimentação O_2/CH_4 em diferentes temperaturas de entrada, à uma razão molar de alimentação $H_2O/CH_4=5$; (b) como uma função da razão molar de alimentação H_2O/CH_4 em diferentes razões molares de alimentação O_2/CH_4 , à uma temperatura de entrada de 1000°C. _____ 50

Figura 4.7: Dados ótimos para diferentes razões molares de alimentação H_2O/CH_4 em função da temperatura inicial à 1 bar para os seguintes parâmetros: (a) O_2/CH_4 , (b) H_2/CH_4 , (c) Conversão do CH_4 , (d) Temperatura de equilíbrio. _____ 52

- Figura 4.8: H_2/CH_4 como função da razão O_2/CH_4 em diferentes razões H_2O/CH_4 à pressão de 1 bar e em diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 53
- Figura 4.9: Concentração de CO em ppm como função da razão O_2/CH_4 em diferentes razões H_2O/CH_4 à pressão de 1 bar e temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 54
- Figura 4.10: C/CH₄ como função da razão O_2/CH_4 em diferentes razões H_2O/CH_4 à pressão de 1 bar e em diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 55
- Figura 4.11: Conversão do metano como função da razão O_2/CH_4 em diferentes razões H_2O/CH_4 à pressão de 1 bar e diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 56
- Figura 4.12: Temperatura de equilíbrio como função da razão O_2/CH_4 em diferentes razões H_2O/CH_4 à pressão de 1 bar e diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 58
- Figura 4.13: H_2/CO como função das razões H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 60
- Figura 4.14: $H_2/2CO+3CO_2$ como função das razões H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C. _____ 61
- Figura 4.15: Comparação da conversão do CH₄ obtida experimentalmente por Ayabe et al. (2003) utilizando 10 wt.% Ni/Al₂O₃ com o cálculo do equilíbrio termodinâmico utilizando a metodologia proposta para $H_2O/CH_4 = 2.5$, $O_2/CH_4 = 0.1$ e $N_2/CH_4 = 2.4$. _____ 64
- Figura 4.16: Comparação com os dados calculados obtidos pela metodologia utilizada e os dados experimentais obtidos por Hoang et al. (2006) para os seguintes parâmetros: (a) conversão do CH₄; (b) H_2/CH_4 ; (c) CO_2/CH_4 e (d) temperatura final (equilíbrio). _____ 65
- Figura 4.17: Entropia para o método GRG e enxame de partículas e a robustez do enxame de partículas como função da razão O_2/CH_4 para a pressão de 1 bar, temperatura inicial de 1000°C e razão H_2O/CH_4 : a) 3,5, b) 4, c) 4,5 e d) 5. _____ 67

CAPÍTULO 5

- Figura 5.1: Mols de hidrogênio produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 86

Figura 5.2: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 87

Figura 5.3: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 88

Figura 5.4: Mols de CO produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 90

Figura 5.5: Mols de CO produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 91

Figura 5.6: Mols de CO produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 92

Figura 5.7: Mols de metano produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 93

Figura 5.8: Mols de metano produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 94

Figura 5.9: Mols de metano produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 95

Figura 5.10: Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 96

Figura 5.11: Mols de carbono formados por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 97

Figura 5.12: Mols de carbono formados por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°. (RA) _____ 98

Figura 5.13: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 100

Figura 5.14: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 101

Figura 5.15: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA) _____ 102

Figura 5.16: Mols de hidrogênio produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS) _____ 104

Figura 5.17: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS) _____ 105

Figura 5.18: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS) _____ 106

Figura 5.19: Mols de CO produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS) _____ 107

Figura 5.20: Mols de CO produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS) _____ 108

Figura 5.21: Mols de CO produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS) _____ 109

Figura 5.22: Mols de metano produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS) _____ 110

Figura 5.23: Mols de metano produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS) _____ 111

Figura 5.24: Mols de metano produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)_____ 112

Figura 5.25: Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)_____ 113

Figura 5.26: Mols de carbono formados por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)_____ 114

Figura 5.27: Mols de carbono formados por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)_____ 115

Figura 5.28: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $CO_2/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)_____ 116

Figura 5.29: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $CO_2/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)_____ 117

Figura 5.30: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $CO_2/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)_____ 118

Figura 5.31: Mols de hidrogênio produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 120

Figura 5.32: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 121

Figura 5.33: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 122

Figura 5.34: Mols de CO produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 123

Figura 5.35: Mols de CO produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 124

Figura 5.36: Mols de CO produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 125

Figura 5.37: Mols de metano produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 126

Figura 5.38: Mols de metano produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 127

Figura 5.39: Mols de metano produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 128

Figura 5.40: Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 129

Figura 5.41: Mols de carbono formados por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 130

Figura 5.42: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 131

Figura 5.43: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 132

Figura 5.44: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS) _____ 133

Figura 5.45: Comparação entre a formação de hidrogênio e gás de síntese nas condições de máxima produção de hidrogênio para os processos de RA, RAS e RAAS para o etanol, glicerina e glicose. _____ 134

Figura 5.46: Produção máxima de hidrogênio e gás de síntese como função da temperatura inicial para cada processo de reforma (RA, RAS e RAAS) e cada substrato: a) etanol, b) glicerina, c) glicose. _____ 136

Figura 5.47: Produção máxima de hidrogênio como função da razão molar de alimentação de H_2O /substrato para a RAAS do etanol, glicerina e glicose. _____ 137

Figura 5. 48: Produção máxima de gás de síntese para a razão molar de $H_2/CO = 2$ como função da temperatura de entrada para cada processo de reforma (RA, RAS e RAAS) e cada substrato: a) etanol, b) glicerina, c) glicose. _____ 138

APÊNDICE E

Figura E. 1: Fluxograma da implementação do enxame de partículas. _____ 167

APÊNDICE H

Figura H. 1: Fluxograma da estratégia de cálculo do EQF via maximização da entropia utilizando a EdE de Peng-Robinson. _____ 180

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados nos experimentos numéricos com EP _____ 66

APÊNDICE B

Tabela B. 1: Dados termodinâmicos (POLING et al., 2000; REID et al., 1987; REID et al., 1977; LIU et al., 2010) _____ 155

APÊNDICE F

Tabela F.1: Entalpia padrão de formação, energia de Gibbs padrão de formação, temperatura crítica, pressão crítica e fator acentrico (DIPPR database, 2000) dos compostos considerados nos cálculos do equilíbrio químico e de fases _____ 170

Tabela F.2: Constantes da equação da capacidade calorífica, erro relativo percentual máximo e referência utilizada para os dados experimentais e estimados da literatura (DIPPR, 2000) _____ 173

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO	1
1.1.	OBJETIVO E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	3
1.2.	REFERÊNCIAS	5
CAPÍTULO 2	EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	8
2.1.	CONDIÇÕES NECESSÁRIAS PARA O EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	8
2.2.	CONDIÇÕES SUFICIENTES PARA O EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO - ESTABILIDADE	11
2.3.	MÉTODO DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA	13
2.4.	REFERÊNCIAS	15
CAPÍTULO 3	MODELAGEM MATEMÁTICA E OTIMIZAÇÃO	16
3.1.	PROBLEMAS DE PROGRAMAÇÃO NÃO LINEAR	16
3.2.	CONVEXIDADE	17
3.2.1.	Funções Côncavas e Convexas	17
3.2.2.	Região Convexa	19
3.3.	MULTIPLICADORES DE LAGRANGE E AS CONDIÇÕES DE KARUSH, KUHN E TUCKER	20
3.4.	MÉTODO DO GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO (GRG)	21
3.4.1.	Desenvolvimento do Método GRG	22
3.4.2.	As Relações entre o Gradiente Reduzido e as Condições de Karush-Kuhn-Tucker	25
3.5.	MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO DE ENXAME DE PARTÍCULAS (EP)	26
3.5.1.	Desenvolvimento do Algoritmo do Enxame de Partículas	26
3.6.	REFERÊNCIAS	31
CAPÍTULO 4	ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO VIA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA	33
4.1.	INTRODUÇÃO	33
4.2.	METODOLOGIA	37
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.3.1.	Produção de Hidrogênio	40
4.3.2.	Formação de Monóxido de Carbono	42
4.3.3.	Formação de Coque	44
4.3.4.	Conversão do Metano	46
4.3.5.	Temperatura de Equilíbrio	48
4.3.6.	Condições ótimas de produção de hidrogênio	50
4.3.7.	Efeito da presença de inerte	52
4.3.8.	Produção de gás de síntese	58
4.3.9.	Comparação com dados experimentais da literatura	61
4.3.10.	Simulações utilizando o enxame de partículas	65
4.4.	CONCLUSÕES	67

4.5. REFERÊNCIAS.....	70
CAPÍTULO 5 ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA AUTOTÉRMICA, REFORMA AUTOTÉRMICA SECA E REFORMA AUTOTÉRMICA COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO ETANOL, GLICERINA E GLICOSE USANDO O MÉTODO DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA.....	78
5.1. INTRODUÇÃO	79
5.2. METODOLOGIA	82
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
5.3.1. Reforma Autotérmica	84
5.3.1.1. <i>Produção de hidrogênio</i>	85
5.3.1.2. <i>Formação de CO</i>	89
5.3.1.3. <i>Formação de metano</i>	92
5.3.1.4. <i>Formação de Coque</i>	95
5.3.1.5. <i>Temperatura de Equilíbrio</i>	99
5.3.2. Reforma Autotérmica Seca	102
5.3.2.1. <i>Produção de hidrogênio</i>	103
5.3.2.2. <i>Formação de CO</i>	106
5.3.2.3. <i>Formação de metano</i>	109
5.3.2.4. <i>Formação de Coque</i>	112
5.3.2.5. <i>Temperatura de Equilíbrio</i>	115
5.3.3. Reforma Autotérmica com Água Supercrítica.....	118
5.3.3.1. <i>Produção de hidrogênio</i>	119
5.3.3.2. <i>Formação de CO</i>	122
5.3.3.3. <i>Formação de metano</i>	125
5.3.3.4. <i>Formação de Coque</i>	128
5.3.3.5. <i>Temperatura de Equilíbrio</i>	130
5.3.4. <i>Comparação entre os sistemas reacionais estudados</i>	133
5.4. CONCLUSÕES	139
5.5. REFERÊNCIAS.....	141
CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES.....	149
APÊNDICE A. DETALHES NA FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO MÉTODO DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA.....	151
APÊNDICE B. DADOS TERMODINÂMICOS DO CAPÍTULO 4	155
APÊNDICE C. CONDIÇÕES SOBRE AS QUAIS UMA RA SE DESENVOLVE	157
APÊNDICE D. ANÁLISE DE CONVEXIDADE	159
APÊNDICE E. ALGORITMO PARA CÁLCULO DO EQF UTILIZANDO O MÉTODO DE ENXAME DE PARTÍCULAS (EP)	164
APÊNDICE F. DADOS TERMODINÂMICOS DO CAPÍTULO 5	170

APÊNDICE G. MODELAGEM MATEMÁTICA: EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.....	175
APÊNDICE H. ESTRATÉGIA PARA A RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE PROGRAMAÇÃO NÃO-LINEAR:	179

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

“O primeiro passo para a sabedoria é reconhecer que somos ignorantes”

Sócrates (470-399 a.C.)

O cálculo do equilíbrio químico e de fases de sistemas reacionais multifásicos é importante para a predição das fases de separação e de suas composições em muitas operações e processos químicos, como, por exemplo, em reatores químicos e colunas de destilação. Existem diversos trabalhos encontrados na literatura que apresentam inúmeras metodologias matemáticas para a realização destes cálculos (MCDONALD & FLOUDAS, 1995; RANGAIAH, 2001; SOUZA, *et al.*, 2004; STRADI *et al.*, 1998; TESSIER *et al.*, 2000; TOPLISS *et al.*, 1988; UNG & DOHERTY, 1995; WYCZESANY, 2007; XU *et al.*, 2005; ZHU *et al.*, 2000). Em relação ao equilíbrio químico e de fases em sistemas reacionais, do ponto de vista da formulação e resolução do problema, estes métodos podem ser divididos em dois grupos distintos: (a) métodos estequiométricos e (b) métodos não estequiométricos.

O primeiro grupo é baseado principalmente na estequiometria das reações envolvidas utilizando as constantes de equilíbrio quando ocorrem reações químicas. Neste método é necessário um profundo conhecimento dos mecanismos de reações bem como das equações empíricas que representam os mesmos. Por fim, estes métodos consistem na resolução de um sistema de equações obtido a partir das condições de equilíbrio químico e de fases, dos balanços de massa e das equações que representam os mecanismos de reações.

O outro grupo se baseia principalmente nos critérios de equilíbrio e estabilidade e não há necessidade do conhecimento dos mecanismos de reação, tão somente dos possíveis compostos presentes no sistema reacional. O método mais empregado neste grupo é a minimização da energia livre de Gibbs. Segundo o critério de estabilidade, o equilíbrio químico e de fases de um sistema sobre temperatura e pressão constantes é encontrado no ponto onde a energia livre de Gibbs total do sistema é mínima, esta solução corresponde ao equilíbrio estável do sistema (BURGOS-SOLÓRZANO *et al.*, 2004; CASTIER *et al.*, 1989; GAUNTAUM & SEIDER, 1979; IGLESIAS-SILVA *et al.*, 2003; JALALI & SEADER, 1999; LEE *et al.*, 1999; NICHITA *et al.*, 2002; SOUZA *et al.*, 2006; SRINIVAS & RANGAIAH, 2007).

Entretanto, o equilíbrio químico e de fases também pode ser formulado como um problema de otimização para diferentes conjuntos de restrições. Por exemplo, sobre

condições de volume e energia interna constantes, o equilíbrio corresponde ao ponto onde a entropia total do sistema é máxima (CASTIER, 2009). O mesmo acontece em condições de pressão e entalpia constantes, ou seja, o equilíbrio também pode ser encontrado no ponto onde a entropia total é máxima (CALLEN, 1985; KONDEPUDI & PRIOGOGINE, 1998). Esta última formulação é muito interessante, pois permite avaliar sistemas onde ocorrem reações exotérmicas, pois pode ajudar na determinação da ocorrência de pontos quentes em reatores onde essas reações são conduzidas. Baseado neste princípio, problemas de cálculo do equilíbrio químico e de fases podem ser formulados e resolvidos como problemas de otimização.

A aplicação de métodos determinísticos de otimização ao cálculo do equilíbrio químico e de fases tem sido extensivamente utilizada no método da minimização da energia de Gibbs. Entretanto, esta técnica pode levar a algumas complicações, como problemas de convergência e a necessidade da utilização de boas estimativas iniciais, devido ao caráter altamente não-linear e a não-convexidade apresentada pelos problemas assim formulados, os quais podem produzir múltiplos ótimos locais. Neste sentido é interessante conduzir uma análise da convexidade destes problemas com a finalidade de compreender sua natureza e buscar estratégias mais compatíveis (MCDONALD & FLOUDAS, 1997).

Os problemas convexos tem como grande vantagem apresentarem somente um ponto ótimo, seja um ponto de mínimo ou um ponto de máximo, dependendo da natureza do problema de otimização, sendo este também o ótimo global. Para os problemas convexos, as condições necessárias de otimalidade (condições de Karush-Kuhn-Tucker) também fornecem o ótimo global. Mesmo a utilização de algoritmos para o cálculo de ótimos locais podem também garantir que o ótimo global seja encontrado, sejam quais forem as estimativas iniciais (BAZARRA *et al.*, 2006).

O uso de um modelo convexo limita a abrangência dos problemas que podem ser estudados. São poucas as equações de estado aplicadas ao método da minimização da energia livre de Gibbs que geram um problema de otimização convexo. A mistura de gases ideais, a solução ideal para a fase líquida (WHITE, 1958) e o modelo de Wilson (MCDONALD & FLOUDAS, 1995; MCDONALD & FLOUDAS, 1997) são exemplos de modelos onde o problema de otimização gerado é convexo. Embora a hipótese do gás ideal e soluções ideais possam ser utilizados no cálculo do equilíbrio químico e de fases para sistemas nos quais a não-idealidade é demonstrada como sendo moderada, sua convexidade somente é garantida para o método da minimização da energia livre de Gibbs. No método da maximização da entropia a não idealidade do sistema é aumentada, não

sendo garantida a convexidade do problema mesmo para os modelos termodinâmicos convexos. Rossi *et al.* (2011) demonstram que ao considerar a capacidade calorífica como sendo constante, o modelo é convexo na maximização da entropia à pressão e entalpia constantes, entretanto, isto vale somente para este caso.

Métodos de otimização determinísticos são baseados no gradiente da função objetivo. Embora sejam eficientes, apresentam características fundamentalmente locais, ou seja, tem dificuldade em identificar soluções ótimas globais, uma vez que dependem do ponto partida. De forma geral, estes métodos são mais eficazes para problemas convexos.

Já os métodos de otimização não-determinísticos, também chamados de probabilísticos ou estocásticos, usam somente a avaliação da função objetivo e induzem dados e parâmetros estocásticos no processo de otimização. Dentre estes, os algoritmos baseados no comportamento de populações, como os algoritmos genéticos e o algoritmo do enxame de partículas, ganham destaque por sua reconhecida robustez. Mas a principal deficiência desses métodos é a necessidade de um elevado número de avaliações da função objetivo durante o processo de busca, o que eleva muito o tempo computacional.

1.1. OBJETIVO E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho é a aplicação de métodos de otimização global para o cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneo de sistemas reacionais de reforma autotérmica, incluindo as reações de reforma autotérmica seca e reforma autotérmica com água supercrítica, em condição termoneutra de operação.

O presente trabalho foi organizado em capítulos, sendo este o capítulo de número 1 em que é apresentada a problemática discutida. Os Capítulos 2 e 3 abordam aspectos teóricos gerais relacionados ao tema, sendo o primeiro relacionado ao equilíbrio termodinâmico e à formulação do problema de otimização a partir do método da maximização da entropia utilizada neste trabalho, e o último concernente aos aspectos gerais da otimização e mais atentamente aos métodos de otimização do gradiente reduzido generalizado (determinístico) e do enxame de partículas (estocástico). Os resultados são exibidos nos Capítulos 4 e 5 na forma de artigos. No Capítulo 4 é apresentada uma análise termodinâmica da reforma autotérmica do metano utilizando o modelo do gás ideal para simular o comportamento da fase gasosa. Já no Capítulo 5 uma análise termodinâmica da reforma autotérmica, autotérmica seca e autotérmica utilizando água supercrítica para o etanol, glicerina e glicose, partindo da equação de estado de Peng-Robinson para simular

o comportamento da fase gasosa. As conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros são apresentados no Capítulo 6.

Os Apêndices A-E são referentes ao artigo do Capítulo 4 enquanto os que os Apêndices F-H são referentes ao artigo do Capítulo 5. No Apêndice A a modelagem matemática do método da maximização da entropia é apresentada com maiores detalhes, no Apêndice B estão os parâmetros termodinâmicos utilizados no artigo do Capítulo 4, no Apêndice C são discutidas as condições em que a reforma autotérmica ocorrem, no Apêndice D é apresentada uma análise de convexidade do problema de maximização de entropia para o modelo do gás ideal e no Apêndice E é exibido com mais detalhes a forma como foi implementado o algoritmo de enxame de partículas aplicado ao cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneo para o método de maximização de entropia. O Apêndice F apresenta os parâmetros termodinâmicos utilizados no artigo do Capítulo 5, no Apêndice G é apresentada de forma mais detalhada a modelagem matemática do método da maximização da entropia utilizando a equação de estado de Peng-Robinson e no Apêndice H é apresentada de forma geral a estratégia utilizada para o cálculo do equilíbrio químico e de fase segundo o método da maximização da entropia a partir da equação de estado de Peng-Robinson.

Vale ressaltar que durante o desenvolvimento desta tese foram publicados os seguintes trabalhos:

SOUZA, T. L.; ROSSI, C. C. R. S.; ALONSO, C. G.; GUIRARDELLO, R.; CABRAL, V. F.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SPECCHIA, S.; ZABALOY, M. S.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of autothermal reforming of methane via entropy maximization: Hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, 8257-8270, 2014.

SOUZA, T. L.; ROSSI, C. C. R. S.; ALONSO, C. G.; GUIRARDELLO, R.; CABRAL, V. F.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SPECCHIA, S.; ZABALOY, M. S.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of autothermal reforming of methane via entropy maximization: Hydrogen production. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2014, Florianópolis/SC.

SOUZA, T. L.; SILVA, V. S. T.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of synthesis gas production from autothermal reforming of methane. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2014, Florianópolis/SC.

1.2. REFERÊNCIAS

BAZARRA, M. S.; SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M. *Nonlinear Programming: Theory and Algorithms*. 3th ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006

BURGOS-SOLÓRZANO, G. I.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Validated computing approach for high-pressure chemical and multiphase equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, v. 219, p. 245-255, 2004.

CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. 2th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1985.

CASTIER, M.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems. *Chemical Engineering Science*, v. 44, p. 237-248, 1989.

CASTIER, M. Solution of the isochoric-isoenergetic flash problem by direct entropy maximization. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, p. 7-17, 2009.

GAUNTAUM, R. & SEIDER, W. D. Computation of phase and chemical equilibrium: Part I. *AIChE Journal*, v. 25, p. 991-999, 1979.

IGLESIAS-SILVA, G. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; EUBANK, P. T.; HOLSTE, J. C.; HALL, K. R. An algebraic method that includes Gibbs minimization for performing phase equilibrium calculations for any number of components or phases. *Fluid Phase Equilibria*, v. 210, p. 229-245, 2003.

JALALI, F. & SEADER, J. D. Homotopy continuation method in multi-phase multi-reaction equilibrium systems. *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, p. 1319-1331, 1999.

KONDEPUDI, D. & PRIOGOGINE, I. *Modern thermodynamics: From heat engines to dissipative structures*, John Wiley & Sons Inc. New York, 1998.

LEE, Y. P.; RANGAIAH, G. P.; LUUS, R. Phase and chemical equilibrium calculations by direct search optimization. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, p. 1183-1191, 1999.

MCDONALD, C. M. & FLOUDAS, C. A. Global optimization and analysis for Gibbs free energy function using UNIFAC, Wilson e ASOG equations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, p. 1674-1687, 1995.

MCDONALD, C. M. & FLOUDAS, C. A. GLOPEQ: A new computational tool for the phase and chemical equilibrium problem. *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, p. 1-23, 1997.

NICHITA, D. V.; GOMEZ, S.; LUNA, E. Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a goal optimization method. *Computers & Chemical Engineering*, v. 26, p. 1703-1724, 2002.

RANGAIAH, G. P. Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 187, p. 83-109, 2001.

ROSSI, C. C. R. S.; BEREZUK, M. E.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. *Computers & Chemical Engineering*, v. 35, p. 1226-1237, 2011.

SOUZA, A. T.; CARDOZO-FILHO, L. WOLFF, F.; GUIRARDELLO, R. Application of interval analysis for Gibbs and Helmholtz free energy global minimization in phase stability analysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 23, p. 117-124, 2006.

SOUZA, A. T.; CORAZZA, M. L.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Phase equilibrium measurements for the system clove (*Eugenia caryophyllus*) oil + CO₂. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 49, p. 352-356, 2004.

SRINIVAS, M. & RANGAIAH, G. P. A study of differential evolution and tabu search for benchmark, phase equilibrium and phase stability problems. *Computer & Chemical Engineering*, v. 31, p. 760-772, 2007.

STRADI, B. A.; KOHN, J. P.; STADTHERR, M. A.; BRENNECKE, J. F. Phase behavior of the reactants, products and catalysis involved in the allylic epoxidation of trans-2-hexen-1-ol to (2R,3R)-(+)-3-propyloxiranemethanol in high pressure carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 12, p. 109-122, 1998.

TESSIER, S. R.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable phase stability analysis for excess Gibbs energy models. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 1785-1796, 2000.

TOPLISS, R. J.; DIMITRLIS, D.; PRAUSNITZ, J. M. Computational aspects of non-cubic equation of state for phase-equilibrium calculations. Effect of density dependent mixing rules. *Computers & Chemical Engineering*, v. 12, p. 483-489, 1988.

UNG, S. & DOHERTY, M. F. Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. *Chemical Engineering Science*, v. 50, p. 23-48, 1995.

WHITE, W. B.; Johnson, S. M.; Danzig, G. B. Chemical equilibrium in complex mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, v. 28, p. 751-755, 1958.

WYCZESANY, A. Modeling of simultaneous chemical and phase equilibria in esterefication of acetic acid with ethanol en high-pressure carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 5437-5445, 2007.

XU, G.; HAYNES, W. D.; STADTHERR, M. A. Reliable phase stability analysis for asymmetric models. *Fluid Phase Equilibria*, v. 235, p. 152-165, 2005.

ZHU, Y.; WEN, H.; XU, Z. Global stability analysis and phase equilibrium calculations at high pressure using the enhanced simulated annealing algorithm. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 3451-3459, 2000

CAPÍTULO 2 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

“A termodinâmica é um assunto cômico. Na primeira vez que você estuda, você não compreende nada. Na segunda vez, você pensa que compreende... à exceção de um ou dois pequenos pontos. Na terceira vez, você sabe que não a compreende mas, à essa altura, isto não incomoda mais.”
Arnold Sommerfeld (1868-1951)

O equilíbrio é um conceito idealizado, pois tudo no universo está aparentemente mudando em alguma escala de tempo. O conceito é útil quando as mudanças que ocorrem na escala de tempo não são importantes para o observador (O'CONNELL & HAILE, 2005). Um sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico quando há um balanceamento entre todas as forças presentes e não existem interações térmicas tal que não haja qualquer tendência de uma mudança de estado. Porém estas restrições não se aplicam somente às interações que ocorrem nos limites do sistema, mas também às interações que ocorrem entre as partes que compõem o sistema. No equilíbrio as propriedades macroscópicas não mudam com o tempo ou com a posição macroscópica em uma porção uniforme do sistema, visto que o sistema pode ser formado por diversos subsistemas. Apesar da familiaridade entre as condições de equilíbrio e as condições do estado estacionário, estas se diferem. No estado estacionário, os fluxos de massa e energia são constantes com o tempo, enquanto que no equilíbrio estes fluxos não são meramente constantes, mas são nulos.

2.1. CONDIÇÕES NECESSÁRIAS PARA O EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Supondo um sistema multifásico isolado com π fases e m componentes em equilíbrio. Sabendo que em um sistema em equilíbrio não ocorrem trocas de energia entre as vizinhanças, logo somente podem ocorrer trocas de energia entre as fases que compõem o mesmo, ou seja:

$$dU^t = 0 \quad (2.1)$$

Devido à propriedade conservativa da energia interna, segundo a 1ª Lei da Termodinâmica, a energia interna total do sistema pode ser obtida pela soma das parcelas que a compõe, o que leva à equação (2.2).

$$dU^t = d(nU) = d(nU)^\alpha + d(nU)^\beta + \dots + d(nU)^\pi = \sum_{j=\alpha}^{\pi} d(nU)^j \quad (2.2)$$

Segundo van Ness e Abbott (1982), para um sistema que permite o fluxo de massa em sua interface, a energia interna total é dada pela seguinte relação termodinâmica fundamental:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (2.3)$$

Desta forma, a energia interna de cada fase do sistema é dada por:

$$\begin{aligned} d(nU)^\alpha &= T^\alpha d(nS)^\alpha - P^\alpha d(nV)^\alpha + \sum_{i=1}^m \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \\ d(nU)^\beta &= T^\beta d(nS)^\beta - P^\beta d(nV)^\beta + \sum_{i=1}^m \mu_i^\beta dn_i^\beta \\ &\vdots \\ d(nU)^\pi &= T^\pi d(nS)^\pi - P^\pi d(nV)^\pi + \sum_{i=1}^m \mu_i^\pi dn_i^\pi \end{aligned} \quad (2.4)$$

Aplicando a Eq. (2.2), tem-se que a energia interna dada por:

$$dU^t = \sum_{j=\alpha}^{\pi} T^j d(nS)^j - \sum_{j=\alpha}^{\pi} P^j d(nV)^j + \sum_{j=\alpha}^{\pi} \sum_{i=1}^m \mu_i^j dn_i^j \quad (2.5)$$

que ao serem expandidos os somatórios de cada fase e componente se torna:

$$\begin{aligned} dU^t &= T^\alpha d(nS)^\alpha - P^\alpha d(nV)^\alpha + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \dots + \mu_m^\alpha dn_m^\alpha + \\ &T^\beta d(nS)^\beta - P^\beta d(nV)^\beta + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta + \dots + \mu_m^\beta dn_m^\beta + \\ &\vdots \\ &T^\pi d(nS)^\pi - P^\pi d(nV)^\pi + \mu_1^\pi dn_1^\pi + \mu_2^\pi dn_2^\pi + \dots + \mu_m^\pi dn_m^\pi \end{aligned} \quad (2.6)$$

Como o sistema é isolado, ou seja, o fluxo de massa e de energia entre o sistema e as vizinhanças é nulo, têm-se as seguintes restrições:

$$dU^t = d(nU)^\alpha + d(nU)^\beta + \dots + d(nU)^\pi = 0 \quad (2.7)$$

$$dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta + \dots + dn_i^\pi = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (2.8)$$

Pela segunda Lei da termodinâmica tem-se que $dS^t \geq 0$. Considerando que todos os processos que possam ocorrer no interior do sistema sejam reversíveis, a entropia total do sistema se torna conservativa, $dS^t = 0$, o que leva a seguinte restrição:

$$dS^t = d(nS)^\alpha + d(nS)^\beta + \dots + d(nS)^\pi = 0 \quad (2.9)$$

Ao isolar cada uma das respectivas propriedades das equações (2.7) a (2.9) para uma determinada fase correspondente, tomando-se para tanto a fase α , e assim substituí-las na Eq. (2.6), obtém-se:

$$\begin{aligned} dU^t = & (T^\beta - T^\alpha)d(nS)^\beta - (P^\beta - P^\alpha)d(nV)^\beta + (\mu_1^\beta - \mu_1^\alpha)dn_1^\beta + \dots + (\mu_m^\beta - \mu_m^\alpha)dn_m^\beta + \\ & (T^\gamma - T^\alpha)d(nS)^\gamma - (P^\gamma - P^\alpha)d(nV)^\gamma + (\mu_1^\gamma - \mu_1^\alpha)dn_1^\gamma + \dots + (\mu_m^\gamma - \mu_m^\alpha)dn_m^\gamma + \\ & \vdots \\ & (T^\pi - T^\alpha)d(nS)^\pi - (P^\pi - P^\alpha)d(nV)^\pi + (\mu_1^\pi - \mu_1^\alpha)dn_1^\pi + \dots + (\mu_m^\pi - \mu_m^\alpha)dn_m^\pi \end{aligned} \quad (2.10)$$

Como apresentado anteriormente, uma das condições para o equilíbrio é $dU^t=0$. Os termos $(nS)^j$, $(nV)^j$ e n_m^j são termos independentes, não sendo assim possível admitir a solução trivial para a Eq. (2.10), que seria atribuir um valor nulo para estes termos. Isto implica em:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (2.11)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (2.12)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.13)$$

Assim sendo, em um sistema isolado, multicomponente, multifásico e em equilíbrio termodinâmico não existem transferências de calor entre as fases, pois segundo a Eq. (2.11) as temperaturas em cada fase do sistema são constantes e iguais (equilíbrio térmico). Também não existem forças motrizes que possam mover qualquer componente preferencialmente de uma fase para outra, devido à igualdade do potencial químico apresentado na Eq. (2.13). Segundo a Eq. (2.12) todas as fases do sistema encontram-se sujeitas a mesma pressão, encontrando-se em equilíbrio mecânico, de forma a não haver a possibilidade de qualquer mudança de natureza cinemática no interior do sistema, ou seja, não há fluxo de matéria entre as fases.

Estas condições apresentadas pelas equações (2.11) a (2.13) – equilíbrio térmico, equilíbrio mecânico e equilíbrio químico, respectivamente – são condições necessárias para o equilíbrio termodinâmico, porém não são suficientes.

2.2. CONDIÇÕES SUFICIENTES PARA O EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO - ESTABILIDADE

Considerando agora um sistema multifásico, multicomponente e fechado que esteja em um estado de não-equilíbrio, porém com temperatura e pressão uniformes, não necessariamente constantes. As mudanças que ocorrem neste sistema o levam mais próximo de um estado de equilíbrio, entretanto, necessariamente por meio de processos irreversíveis. Supondo que a vizinhança deste sistema esteja sempre em equilíbrio térmico e mecânico, as transferências de calor e trabalho de expansão ocorrem de forma reversível. Sob tais circunstâncias, a variação da entropia da vizinhança é dada por:

$$dS^v = \frac{dQ^v}{T^v} = -\frac{dQ}{T} \quad (2.14)$$

A partir da segunda Lei da termodinâmica, tem-se:

$$dS^v + dS^t \geq 0 \quad (2.15)$$

Ao combinar as Eq. (2.14) e (2.15) é obtida a seguinte inequação:

$$dQ \leq TdS^t \quad (2.16)$$

A primeira Lei da termodinâmica fornece:

$$dU^t = dQ + dW = dQ - PdV^t \quad (2.17)$$

Rearranjando esta última equação e combinando com a inequação (2.16), se obtém:

$$dU^t + PdV^t - TdS^t \leq 0 \quad (2.18)$$

Esta relação deve ser satisfeita para mudanças de estado de qualquer sistema fechado com T e P uniformes. Esta desigualdade se aplica para qualquer mudança incremental no sistema entre estados de não-equilíbrio e dita a direção da mudança que leva para o equilíbrio. Ou seja, esta relação revela a condição necessária para se atingir o estado de equilíbrio termodinâmico do sistema.

Entretanto esta relação é muito geral e necessita de algumas simplificações para sua utilização prática. Uma forma restrita desta relação que é muito utilizada em análises termodinâmicas se aplica a processos cuja temperatura e pressão são constantes, ou conhecidas no estado de equilíbrio. Neste caso, a relação da inequação (2.18) se torna:

$$dU_{T,P}^t + d(PV^t)_{T,P} - d(TS^t)_{T,P} \leq 0 \quad (2.19)$$

Da definição da energia livre de Gibbs tem-se:

$$G^t = H^t - TS^t = U^t + PV^t - TS^t \quad (2.20)$$

Desta forma, agrupando as derivadas da inequação (2.19) e substituindo a Eq. (2.20), obtém-se:

$$(dG^t)_{T,P} \leq 0 \quad (2.21)$$

Portanto, para um sistema fechado, as mudanças que ocorrem a T e P constantes em direção ao estado de equilíbrio são aquelas que causam uma diminuição da energia de Gibbs total desse sistema.

Este é o critério de equilíbrio adotado para a formulação do método de minimização da energia livre de Gibbs para o cálculo do equilíbrio químico e de fases aplicável a um sistema multifásico, multicomponente, isotérmico e isobárico.

No entanto existem processos que não ocorrem necessariamente em condições de T e P constantes. No caso de reações de reforma autotérmica, estas são preferencialmente conduzidas adiabaticamente, a uma determinada pressão. Para este caso tem-se a seguinte relação a partir da inequação (2.18):

$$dU_{H,P}^t + PdV_{H,P}^t - TdS_{H,P}^t \leq 0 \quad (2.22)$$

Segundo a definição de entalpia:

$$U^t = H^t - PV^t \quad (2.23)$$

Derivando a Eq. (2.23) para P e H constantes, tem-se:

$$dU_{H,P}^t = -PdV_{H,P}^t \quad (2.24)$$

Assim, a relação da inequação (2.22) se torna:

$$dS_{H,P}^t \geq 0 \quad (2.25)$$

Desta forma, o estado de equilíbrio de um sistema fechado, isentálpico à pressão constante é aquele no qual a entropia total é máxima. Esta portanto, é a base para a

formulação do método da maximização da entropia para o cálculo do equilíbrio termodinâmico.

A relação encontrada na Eq. (2.25) é, por sua vez, o critério de equilíbrio adotado na formulação do método da maximização da entropia utilizado no cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneo para um sistema multifásico, multicomponente, isentálpico e isobárico. Esta é a formulação adotada neste trabalho, sendo, desta forma, detalhado na seção seguinte o cálculo do equilíbrio químico e de fases segundo este método.

2.3. MÉTODO DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

O equilíbrio químico e de fases de um sistema reativo fechado à pressão e entalpia constantes, com uma dada composição inicial, pode ser obtido pela maximização da entropia total do sistema em relação à n_{ij} e T , cuja função é dada por:

$$S^t = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \cdot \bar{S}_{ij}(n_{ij}, T, P) \quad (2.26)$$

satisfazendo as seguintes restrições:

- a) Não negatividade do número de mols:

$$n_{ij} \geq 0, i = 1, \dots, NC; j = 1, \dots, NF \quad (2.27)$$

- b) Conservação de massa, dado pelo balanço de massa elementar:

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} a_{ki} \cdot n_{ij} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} a_{ki} \cdot n_{ij}^0 = b_k, \quad k = 1, \dots, NE \quad (2.28)$$

Além destas restrições, o sistema deve atender às condições de entalpia e pressão constantes. Propriedades físicas geralmente são dadas como funções da composição, pressão, e temperatura, devido a isto a condição isobárica imposta é facilmente obtida. Porém, para se manter a entalpia do sistema constante, (uma função também da composição, pressão e temperatura) uma restrição adicional deve ser satisfeita:

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \cdot \bar{H}_{ij} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij}^0 \cdot \bar{H}_{ij}^0 = H^t \quad (2.29)$$

A obtenção das propriedades termodinâmicas envolvidas no cálculo do equilíbrio químico e de fases (\bar{S}_{ij} , e \bar{H}_{ij}) depende das equações de estados adotadas para cada fase considerada como sendo presente no sistema reacional. Desta forma, os detalhes da

formulação matemática para o cálculo destas propriedades nos estudos de caso realizados se encontram nos capítulos 4 e 5, nos quais são apresentados os resultados obtidos neste trabalho.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Arábicos

a_{ki}	número de átomos do elemento k no componente i
b_k	número total de átomos do elemento k no sistema
G^t	energia de Gibbs total
\bar{H}_{ij}	entalpia parcial molar do componente i na fase j
\bar{H}_{ij}^0	entalpia parcial molar do componente i na fase j na condição inicial
H^t	entalpia total
m	número total de componentes
n	número de mols
n_i^j	número de mols do componente i na fase j
n_{ij}	número de mols do componente i na fase j
n_{ij}^0	número de mols do componente i na fase j na condição inicial
NC	número de componentes no sistema
NF	número de fases potenciais no sistema
NE	número de elementos no sistema
P	pressão total do sistema
P^j	pressão da fase j
Q	calor transferido com relação ao sistema
Q^v	calor transferido com relação às vizinhanças
S	entropia molar
\bar{S}_{ij}	entropia parcial molar do componente i na fase j
S^t	entropia total
S^v	entropia nas vizinhanças
T	temperatura
T^j	temperatura da fase j
T^v	temperatura das vizinhanças
U	energia interna molar
U^t	energia interna total

V	volume molar
V^t	Volume total
W	trabalho com relação ao sistema

Símbolos Gregos

α	fase hipotética
β	fase hipotética
γ	fase hipotética
π	número total de fases, fase hipotética
μ_i	potencial químico molar do componente i
μ_i^j	potencial químico molar do componente i na fase j

Subscritos / Sobrescritos

0	valor inicial ou de entrada
i	i -ésimo componente
j	j -ésima fase do sistema
k	k -ésimo elemento do componente
t	valor total
v	vizinhanças

2.4. REFERÊNCIAS

O'CONNELL, J. P. & HAILE, J. M. *Thermodynamics: Fundamentals for Applications*. Cambridge University Press, New York, 2005.

VAN NESS, H. C. & ABBOTT, M. M. *Classical Thermodynamic of Nonelectrolyte Solutions: With Applications to Phase Equilibria*. MacGraw Hill, New York, 1982.

CAPÍTULO 3 MODELAGEM MATEMÁTICA E OTIMIZAÇÃO

“Não existem métodos fáceis para resolver problemas difíceis”

René Descartes

O advento dos computadores de alta velocidade tem aumentado consideravelmente a habilidade de aplicação de processos iterativos para a solução de problemas, tanto lineares quanto não-lineares (BAZARRA *et al.*, 2006). Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos básicos de otimização relevantes para o desenvolvimento de problemas de programação não-linear. Além disso, serão apresentados aspectos gerais do método do Gradiente Reduzido Generalizado, base do solver utilizado, e do método do enxame de partículas.

3.1. PROBLEMAS DE PROGRAMAÇÃO NÃO LINEAR

Um problema de programação não linear é apresentado de forma geral da seguinte maneira (EDGAR *et al.*, 2001):

$$\text{Minimizar} \quad f(X) \quad X = (x_1, \dots, x_n) \quad (3.1)$$

$$\text{Sujeito a:} \quad h_j(X) = b_j \quad j = (1, \dots, m) \quad (3.2)$$

$$g_k(X) \leq c_k \quad k = (1, \dots, l) \quad (3.3)$$

Nesta declaração, f , h_j e g_k são funções definidas do vetor X , sendo este composto por variáveis contínuas. O problema acima deve ser resolvido para os valores das variáveis do vetor X que satisfaçam as restrições h_j e g_k enquanto minimiza a função f .

A função f é usualmente chamada de função objetivo. Cada uma das restrições $h_j(X) = b_j$ é chamada de restrição de igualdade, e cada uma das restrições $g_k(X) \leq c_k$ é chamada de uma restrição de desigualdade. Alguns casos não apresentam nenhuma restrição, consistem apenas da função objetivo, estes são denominados problemas de otimização irrestritos.

Para que um problema de programação matemática seja caracterizado como de programação não-linear, este deve apresentar uma função não-linear, seja a função objetivo ou pelo menos uma das suas restrições.

O espaço delimitado pelas restrições é denominado de região viável ou região factível. Desta forma, o vetor X que pertence a esta região é chamado de solução factível ou viável do problema. Portanto a resolução do problema de programação não-linear consiste em encontrar a solução viável X^* tal que $f(X) \geq f(X^*)$ para cada solução factível. Esta solução X^* é chamada de solução ótima para o problema, que neste caso se trata de uma minimização, ou seja, um ponto de mínimo. Uma das condições mais importantes da otimização consiste na convexidade da região factível, o que será vista na próxima seção.

É necessário ressaltar que um problema de programação não-linear pode ser estabelecido como um problema de maximização, e as restrições de desigualdade podem ser escritas na forma $g_k(X) \geq c_k$.

3.2. CONVEXIDADE

O conceito de convexidade é de grande importância no estudo de problemas de otimização (BAZARRA *et al.*, 2006), pois a determinação da convexidade ou concavidade auxilia a estabelecer se uma solução ótima local é também a solução ótima global, a melhor dentre todas as soluções.

3.2.1. Funções Côncavas e Convexas

Uma função f é chamada de côncava em uma determinada região R se, para quaisquer valores diferentes de x , x_a e x_b contidos na região R , deve ser mantido a seguinte relação (BOYD & VANDENBERGHE, 2004; GRIVA *et al.*, 2009; RAO, 2009):

$$f[\theta x_a + (1 - \theta)x_b] \geq \theta f(x_a) + (1 - \theta)f(x_b) \quad (3.4)$$

em que θ é um escalar entre 0 e 1. Esta definição diz que o segmento de reta que conecta os pontos $(x_a, f(x_a))$ e $(x_b, f(x_b))$ de uma função côncava se encontra sob ou abaixo do gráfico da função, como pode ser visto na Figura 3.1(a). A função f será estritamente côncava se a inequação for mantida em (3.4).

De forma análoga, uma função f é dita convexa numa determinada região R , se o segmento de reta que conecta dois pontos quaisquer da função se encontra sobre ou acima do gráfico da função, segundo é ilustrado na Figura 3.1(b). Assim, uma função convexa segue a seguinte definição (GRIVA *et al.*, 2009; RAO, 2009):

$$f[\theta x_a + (1 - \theta)x_b] \leq \theta f(x_a) + (1 - \theta)f(x_b) \quad (3.5)$$

E da mesma forma, a função f será estritamente convexa se a inequação em (3.5) for mantida.

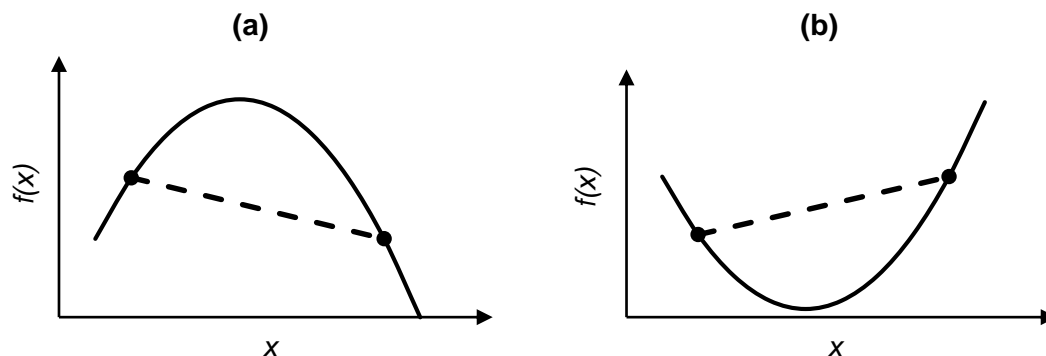


Figura 3.1: Comparação entre as funções (a) côncava e (b) convexa.

As equações até aqui apresentadas não são convenientes para testar a concavidade ou a convexidade de uma função. Para tanto se faz o uso da derivada segunda da função $f(X)$, ou de $\nabla^2 f(X)$ se X é um vetor. $\nabla^2 f(X)$ é chamado de matriz Hessiana de $f(X)$, frequentemente denotada por $H(X)$, sendo a matriz simétrica das derivadas segundas de $f(X)$ (GRIVA *et al.*, 2009; RAO, 2009). Tomando como exemplo uma função $f(X)$ de duas variáveis, diga-se x_1 e x_2 , segundo Griva *et al.* (2009) têm-se:

$$H(X) = \nabla^2 f(X) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f(X)}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f(X)}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 f(X)}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f(X)}{\partial x_2^2} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Se o valor da derivada segunda de $f(X)$ em um intervalo é menor ou igual a zero, então esta função é dita côncava neste intervalo. Caso contrário, se o valor da derivada segunda de $f(X)$ em um intervalo é maior ou igual à zero, então esta função é dita convexa.

Estes conceitos de concavidade e convexidade também podem ser aplicados a uma função de mais de uma variável. Para qualquer função objetivo a matriz Hessiana $H(X)$ deve ser avaliada para determinar a natureza de $f(X)$. Neste sentido, segundo Edgar *et al.* (2001) algumas definições de tipos de matrizes são úteis:

- 1- $H(X)$ é positiva definida se e somente se $X^T H(X) X > 0$ para todo $X \neq 0$.
- 2- $H(X)$ é negativa definida se e somente se $X^T H(X) X < 0$ para todo $X \neq 0$.
- 3- $H(X)$ é positiva semi-definida se e somente se $X^T H(X) X \geq 0$ para todo $X \neq 0$.
- 4- $H(X)$ é negativa semi-definida se e somente se $X^T H(X) X \leq 0$ para todo $X \neq 0$.
- 5- $H(X)$ é indefinida se $X^T H(X) X$ é < 0 para algum X e > 0 para outro X .

3.2.2. Região Convexa

O conceito de região convexa é extremamente útil em problemas de otimização envolvendo restrições. Uma região é considerada convexa se todos os pontos do segmento de reta que une quaisquer dois pontos desta região estiverem contidos na mesma (RAO, 2009), isto pode ser claramente visualizado na Figura 3.2. Se uma região é completamente limitada por funções côncavas para o caso em que todo $g_k(X) \geq c_k$, então as funções formam uma região convexa fechada. Se uma região é completamente limitada por funções convexas para o caso em que todo $g_k(X) \leq c_k$, então as funções também formam uma região convexa fechada.

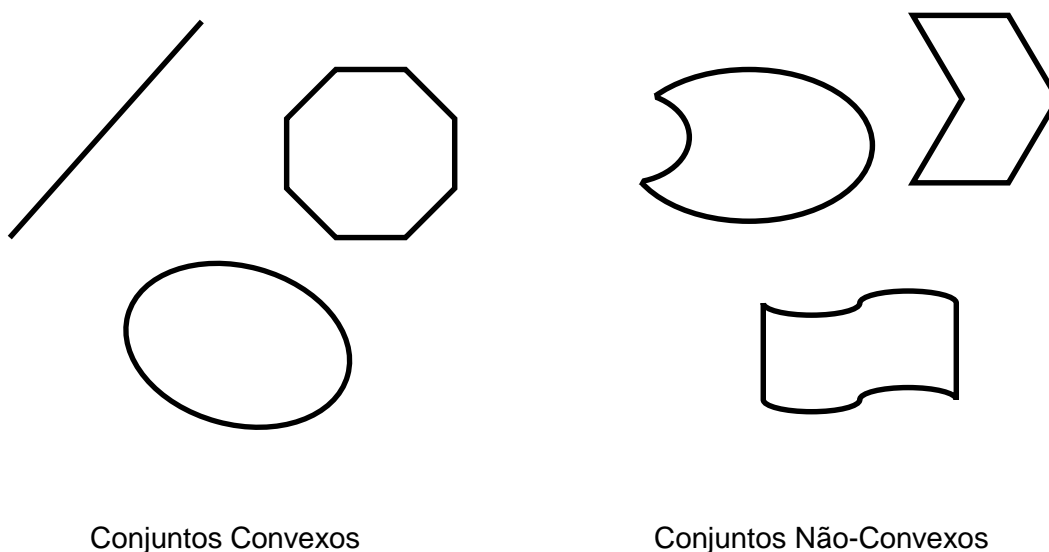


Figura 3. 2: Conjuntos convexos e não-convexos.

Segundo Griva *et al.* (2009), caso um problema de minimização de programação não-linear possua uma função objetivo estritamente convexa definida em uma região factível também convexa, a convergência para um ótimo global é assegurada, sendo esta coincidente com a solução ótima local. Porém, se a função objetivo for convexa não definida ou indefinida, a solução pode convergir para um ótimo local, mas a convergência para um ótimo global não é assegurada.

3.3. MULTIPLICADORES DE LAGRANGE E AS CONDIÇÕES DE KARUSH, KUHN E TUCKER

Para que uma solução seja considerada ótima para um problema de programação não-linear, ela deverá satisfazer um conjunto de condições atribuídas a Karush, Kuhn e Tucker (KARUSH, 1939; KUHN & TUCKER, 1951). Tais condições são também conhecidas por condições de KKT.

Para o desenvolvimento de tais condições considere o problema de programação não-linear com restrições de igualdade e desigualdade anteriormente apresentado pelas equações (3.1) a (3.3).

O problema é determinar o ponto ótimo X^* que gere um mínimo relativo da $f(X)$ e satisfaça simultaneamente as restrições impostas pelas equações (3.2) e (3.3). É óbvio que a região viável é reduzida pela presença destas restrições.

Lagrange propôs uma solução para problemas de otimização com restrições de igualdade gerando um novo problema irrestrito, a partir do primeiro, pela associação das restrições à função objetivo através dos chamados multiplicadores de Lagrange, que são associados às equações restritivas. A nova função objetivo é então chamada de Lagrangeana.

O teorema de Karush-Kuhn-Tucker (KKT) fornece um conjunto de condições necessárias para tratar de problemas com restrições de desigualdade, utilizando dos mesmos multiplicadores propostos por Lagrange, chegando da mesma forma a um novo problema irrestrito, cuja solução ótima coincide com a solução ótima do problema original.

Desta forma o problema de programação não linear se transforma na seguinte função Lagrangeana:

$$L(X, \lambda, \mu) = f(X) + \sum_{k=1}^m [\lambda_j (h_j(X) - b_i)] + \sum_{k=1}^l [\mu_k (g_k(X) - c_k)] \quad (3.7)$$

Segundo Rao (2009), para encontrar a solução ótima do novo problema irrestrito, o mesmo deve atender às seguintes condições necessárias:

1. Dependência linear dos gradientes:

$$\nabla L(X^*, \lambda^*, \mu^*) = \nabla f(X^*) + \sum_{j=1}^m [\lambda_j^* \nabla (h_j(X^*) - b_i)] + \sum_{k=1}^l [\mu_k^* \nabla (g_k(X^*) - c_k)] = 0 \quad (3.8)$$

onde λ_j^* são os multiplicadores de Lagrange e μ_k^* os multiplicadores de Kuhn-Tucker.

2. Viabilidade das restrições:

$$h_j(X^*) - b_i = 0 \quad (3.9)$$

$$g_k(X^*) - c_k \leq 0 \quad (3.10)$$

3. Condições de complementaridade:

$$\mu_k(g_k(X) - c_k) = 0 \quad (3.11)$$

$$\mu_k \geq 0 \quad (3.12)$$

Estas são condições necessárias para se encontrar o mínimo relativo de $f(X)$, porém não são suficientes para garantir um mínimo relativo. Embora, para problemas de programação convexas as condições KKT são necessárias e suficientes (RAO, 2009).

Pode se notar que para um problema de maximização, se as restrições forem do tipo $g_k(X) \geq 0$, $\mu_k \leq 0$ em (3.12). Por outro lado, se o problema for de maximização com restrições na forma $g_k(X) \geq 0$, $\mu_k \geq 0$, conforme a equação (3.12) (RAO, 2009).

As condições de KKT desempenham um importante papel na otimização. Em poucos casos especiais é possível solucionar as condições KKT analiticamente. De forma geral, muitos algoritmos para a otimização convexa são conhecidos ou podem ser implementados como métodos para solucionar as condições KKT.

3.4. MÉTODO DO GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO (GRG)

O método do gradiente reduzido é um método determinístico que foi desenvolvido por Wolfe (1963) para solucionar problemas de programação não-linear com restrições lineares. Este método foi mais tarde estendido por Abadie e Carpentier (1969) permitindo a resolução de problemas com restrições não-lineares, originando os métodos de gradiente reduzido generalizado (GRG). Nesta seção serão discutidos os conceitos fundamentais do GRG e descrito o algoritmo básico deste método segundo Lasdon *et al.*(1974).

3.4.1. Desenvolvimento do Método GRG

Considere o seguinte problema de programação não-linear (PNL):

$$\text{Minimizar} \quad f(X) \quad (3.13)$$

$$\text{Sujeito a:} \quad h_j(X) = 0 \quad j = (1, \dots, m) \quad (3.14)$$

$$I_i \leq X \leq S_i \quad i = (1, \dots, n) \quad (3.15)$$

onde X é um vetor n -dimensional que contém as variáveis do problema e I_i e S_i são os limites inferiores e superiores assumidos por estas variáveis, respectivamente. É assumido que $m < n$, pois, na maioria dos casos $m \geq n$ implica em um problema impossível ou com uma única solução.

Note que a representação do problema de PNL na forma (3.13) a (3.15) é completamente geral, desde que as restrições de desigualdade podem sempre ser transformadas em igualdades, como em (3.14), pela introdução de variáveis de folga. O vetor X contém como componentes ambas as variáveis naturais do problema e estas variáveis de folga.

A ideia fundamental do GRG é dividir as variáveis do problema entre m variáveis básicas, dependentes, por meio das equações expressas em (3.14), e $m - n$ variáveis não-básicas, independentes. Sendo y o vetor das variáveis básicas e x o vetor das variáveis não-básicas, portanto o vetor X é dividido da seguinte forma:

$$X = (x, y) \quad (3.16)$$

e as equações em (3.14) podem ser escritas como:

$$h_j(y, x) = 0 \quad (3.17)$$

Sendo a função f e as restrições h_j diferenciáveis. Para que a equação (3.17) tenha uma solução $y(x)$ para todos os x em torno de um determinado ponto viável \bar{x} , é suficiente que a matriz $n \times m$ formada por $\partial h / \partial y$, avaliada no ponto viável \bar{x} , seja não singular.

Desta forma, a função objetivo pode ser expressa somente em função de x :

$$F(x) = f(y(x), x) \quad (3.18)$$

e o problema de PNL com restrições é reduzido a um problema de PNL somente com limites superiores e inferiores, como apresentado nas equações (3.19) e (3.20).

$$\text{Minimizar} \quad F(x) \quad (3.19)$$

$$\text{Sujeito a:} \quad I_{NB} \leq x \leq S_{NB} \quad (3.20)$$

onde I_{NB} e S_{NB} são os limites para x .

Tais problemas podem ser solucionados pela simples modificação de algoritmos para problemas de minimização sem restrições.

Para o problema reduzido (3.19) e (3.20) atingir um resultado ótimo, é necessário que x seja livre para variar em torno do ponto \bar{x} , respeitando os limites impostos em (3.20). Porém os limites das variáveis básicas também devem ser satisfeitos, se algum componentes de \bar{y} estiver em seus limites então mesmo uma pequena mudança em x de \bar{x} pode causar alguma violação dos limites. Desta forma em qualquer ponto X satisfazendo (3.14) e (3.15), existe uma partição de X em m variáveis básicas y e $n-m$ variáveis não-básicas x de tal forma que:

$$l_B \leq y \leq u_B \quad (3.21)$$

onde l_B e u_B são os limites do vetor y e

$$B = \partial h / \partial y \quad (3.22)$$

Iniciando a resolução do problema reduzido, (3.19) e (3.20), a partir de um ponto viável \bar{X} com variáveis básicas \bar{y} e não-básicas \bar{x} . A partir de (3.18) devem ser conhecidos os valores das variáveis básicas $y(x)$. É claro que, exceto para casos lineares e poucos casos não lineares, a função $y(x)$ não pode ser determinada em uma forma explícita. Embora $y(x)$ possa ser calculado para qualquer x segundo um método iterativo que resolva as equações (3.17). Nesse sentido um procedimento para a solução do problema reduzido se inicia de $X_0 \equiv \bar{X}$, assim o algoritmo de resolução segue da seguinte forma:

- (0) Ajustar $r = 0$.
- (1) Substituir x_r em (3.14) e determinar os valores correspondentes de y por meio de um método iterativo para solucionar equações não-lineares.
- (2) Determinar a direção do movimento, d_r , para as variáveis não-básicas x
- (3) Escolher o tamanho do passo v_r da seguinte maneira:

$$x_{r+1} = x_r + v_r d_r$$

Esta escolha é geralmente realizada pela solução de um problema de busca dimensional minimizando $F(x_r + v_r d_r)$, de tal forma que $x_r + v_r d_r$ satisfaça

as restrições em x . Esta busca dimensional irá requerer a repetição das aplicações do passo (1) para avaliar F para vários valores de v_r .

- (4) Testar o ponto atual $X_r = (y_r, x_r)$ para a otimalidade. Se não for o ótimo, ajustar $r = r + 1$ e retornar para (1).

Se, no passo (1), o valor de um ou mais componentes de y_r excederem seus limites, o procedimento iterativo deve ser interrompido e deve ser feita uma mudança de base. Por exemplo, assumindo que somente uma variável básica viole um limite, então esta variável deve ser feita não-básica, e alguma variável de x que não esteja no seu limite deve ser feita básica. Depois disto deve ser feita uma mudança da base, obtendo uma nova função $y(x)$, uma nova função $F(x)$ e um novo problema reduzido.

O GRG pode ser implementado sem utilizar as derivadas de f ou de h_j . Neste caso devem ser utilizados métodos para a solução de equações não-lineares e para a minimização de funções não-lineares, sujeitas a limites, que não utilizam derivadas. Porém, os algoritmos GRG que se utilizam das derivadas têm sua eficiência melhor compreendida, e seu uso em problemas de grande porte é melhor estabelecido.

Na minimização de F usando derivadas, deve ser obtida uma formula para ∇F , o gradiente reduzido de f em relação às variáveis não-básicas x . A função objetivo reduzida F é diferenciável se f e h forem, e se $\partial h/\partial y$ for não-singular, desta forma a função implícita $y(x)$ é também diferenciável. A partir de (3.18) tem-se:

$$\partial F/\partial x_i = \partial f/\partial x_i + (\partial f/\partial y)^T \partial y/\partial x_i \quad (3.23)$$

Sabendo que $h_j(y(x), x) = 0, j = 1, \dots, m$ para todo x , então:

$$\partial h_j/\partial x_i = 0 = (\partial h_j/\partial y)^T \partial y/\partial x_i + \partial h_j/\partial x_i, j = 1, \dots, m$$

ou na forma matricial:

$$(\partial h/\partial y) \partial y/\partial x_i + \partial h/\partial x_i = 0$$

Desde que $\partial h/\partial y$ é não-singular em \bar{X} , é possível obter a seguinte equação:

$$\partial y/\partial x_i = -(\partial h/\partial y)^{-1} \partial h/\partial x_i \equiv B^{-1} \partial h/\partial x_i \quad (3.24)$$

Substituindo (3.24) em (5.23), obtém-se:

$$\partial F/\partial x_i = \partial f/\partial x_i - (\partial f/\partial y)^T B^{-1} \partial h/\partial x_i \quad (3.25)$$

Fazendo

$$\pi = -(\partial f / \partial y)^T B^{-1} \quad (3.26)$$

Como será demonstrado posteriormente, o vetor m -dimensional π é um vetor multiplicador de Lagrange para as restrições em h . Usando (3.26), os componentes de ∇F são:

$$\partial F / \partial x_i = \partial f / \partial x_i + \pi \partial h / \partial x_i \quad (3.27)$$

3.4.2. As Relações entre o Gradiente Reduzido e as Condições de Karush-Kuhn-Tucker

Se X^* é o ótimo para (3.13) a (3.15), e se os gradientes de todas as restrições vinculadas a X^* são independentes, então as condições KKT se sustentam em X^* . Para escrever isto, deixe π ser o vetor dos multiplicadores de Lagrange para as equações (3.14), e α e β serem os multiplicadores para os limites inferiores e superiores, respectivamente. A função Lagrangeana para (3.13) a (3.15) é

$$L = f + \pi h + \alpha(l - X) + \beta(X - S)$$

As condições de Karush Kuhn-Tucker, escritas em termos de y e x , são:

$$\partial L / \partial y = \partial f / \partial y + \pi B - \alpha_y + \beta_y = 0 \quad (3.28)$$

$$\partial L / \partial x = \partial f / \partial x + \pi \partial h / \partial x - \alpha_x + \beta_x = 0 \quad (3.29)$$

$$\alpha \geq 0 \text{ e } \beta \geq 0 \quad (3.30)$$

$$\alpha(l - X) = \beta(X - u) = 0 \text{ e } \beta \geq 0 \quad (3.31)$$

onde α_y e β_y são sub-vetores de α e β correspondentes as variáveis básicas y , e de forma similar, α_x e β_x são sub-vetores correspondentes às variáveis não-básicas x . Se X^* é o ótimo, existem vetores π^* , α^* e β^* que, juntos com X^* , satisfazem (3.28) a (3.31). Desde que y^* esteja estritamente entre seus limites, a condição expressa em (3.30) implica em:

$$\alpha_y = \beta_y = 0$$

Então a condição (3.28) implica em:

$$\pi = -(\partial f / \partial y)^T B^{-1}$$

Portanto o vetor π em (3.26) é o vetor multiplicador para as igualdades em (3.14). Então (3.29) pode ser escrito como:

$$\partial f / \partial x + \pi \partial h / \partial x = \alpha_x - \beta_x \quad (3.32)$$

O lado esquerdo da equação (3.32) é simplesmente o gradiente reduzido, ∇F . Para relacionar a equação (3.32) ao problema reduzido (3.19) e (3.20), se x_i esta estritamente entre seus limites então $\alpha_{x_i} = \beta_{x_i} = 0$, a partir da equação (3.31), portanto:

$$\partial F / \partial x_i = 0 \quad (3.33)$$

Se x_i está no limite inferior então $\beta_{x_i} = 0$, desta forma:

$$\partial F / \partial x_i = \alpha_{x_i} \geq 0 \quad (3.34)$$

enquanto que, se x_i está no limite superior, $\alpha_{x_i} = 0$, então:

$$\partial F / \partial x_i = \beta_{x_i} \leq 0 \quad (3.35)$$

Mas as equações de (3.33) a (3.35) são justamente as condições ótimas para o problema reduzido (3.19) a (3.20). Desta forma, as condições KKT para (3.13) a (3.15) podem ser vistas como condições ótimas para o problema reduzido (3.19) a (3.20), e π na equação do gradiente reduzido é o vetor dos multiplicadores de Lagrange. Este vetor é útil para a análise de sensibilidade, e o GRG o fornece como dado extra em seus cálculos.

3.5. MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO DE ENXAME DE PARTÍCULAS (EP)

O enxame de partículas (EP) é um método estocástico de otimização inspirado na simulação do comportamento gregário encontrado em diversas espécies na natureza proposto inicialmente por Eberhart e Kennedy (1995). Este método tem gerado considerável interesse nos círculos de otimização, e se popularizou como um otimizador global devido à sua eficiência e custo computacional relativamente baixo. Nesta seção serão discutidos aspectos gerais do EP e apresentado o algoritmo geral desta metodologia.

3.5.1. Desenvolvimento do Algoritmo do Enxame de Partículas

O método de otimização por enxame de partículas pertence à classe dos algoritmos que se baseiam na inteligência intrínseca observada em enxames. O comportamento do grupo é influenciado pela experiência individual acumulada por cada indivíduo bem como pelo resultado da experiência acumulada pelo enxame, ou seja, cada indivíduo utiliza-se

de seu próprio conhecimento e da experiência do grupo para obter o melhor resultado possível.

No algoritmo cada partícula é um candidato à solução do problema que corresponde a um ponto no espaço de busca. Estas partículas tem associadas a elas uma velocidade e uma posição no espaço de busca. O algoritmo parte de uma população inicial, que é geralmente gerada aleatoriamente no domínio de busca, e suas posições são atualizadas a partir da velocidade de cada indivíduo, que pode também ser inicializada aleatoriamente. A posição e a velocidade das partículas são atualizadas segundo equações que caracterizam o comportamento das mesmas.

A atualização da velocidade é, em sua forma original, influenciada por três termos: o termo de inércia, o termo cognitivo e o termo social. O primeiro está associado à influência da própria velocidade da partícula em seu movimento. O termo de cognição está relacionado à melhor posição alcançada pela partícula em seu movimento, enquanto o termo social se relaciona à influência da melhor posição registrada pelo enxame como um todo sobre o movimento da partícula.

As equações (3.36) e (3.37) apresentam as formas de atualização da velocidade e da posição das partículas, respectivamente, proposta originalmente por Eberhart e Kennedy (1995).

$$v_i^{k+1} = v_i^k + c_1 r_1 (x_{m,i}^k - x_i^k) + c_2 r_2 (x_g^k - x_i^k) \quad (3.36)$$

$$x_i^{k+1} = x_i^k + v_i^k \quad (3.37)$$

sendo k o número da iteração, x_i^{k+1} a posição da i -ésima partícula na iteração $k + 1$, v_i^{k+1} é o vetor velocidade da i -ésima partícula na iteração $k + 1$, $x_{m,i}^k$ é a posição da i -ésima partícula com o melhor valor da função objetivo até então calculada, e x_g^k é a posição da partícula com o melhor valor da função objetivo entre todas as partículas até então calculada. Os parâmetros c_1 e c_2 são números reais positivos conhecidos respectivamente como parâmetros cognitivo e social, enquanto que r_1 e r_2 são números randômicos com distribuição normal no intervalo $[0, 1]$.

A fórmula de atualização da equação (3.36) adiciona ao vetor velocidade uma combinação estocástica das direções para a melhor posição da i -ésima partícula e a melhor posição da partícula entre todas as partículas. A mudança de velocidade das partículas modifica a posição das mesmas fazendo-as moverem-se através do espaço do problema. Ao longo de sucessivas iterações, como resultado da decisão individual e influência social, o enxame de partículas acaba convergindo para uma solução ótima.

Shi e Eberhart (1998) propuseram uma importante modificação do algoritmo. Esta modificação se constituiu na introdução do peso de inércia (ω), como um parâmetro do termo de inércia, a utilização deste é observada na equação (3.38).

$$v_i^{k+1} = \omega v_i^k + c_1 r_1 (x_{m,i}^k - x_i^k) + c_2 r_2 (x_g^k - x_i^k) \quad (3.38)$$

Esse parâmetro pondera a influência da velocidade atual da partícula sobre o seu próprio movimento, tendo como principal efeito promover um balanceamento entre o caráter local e global da busca. Altos valores do peso de inércia tornam o enxame mais exploratório, enquanto que pequenos valores favorecem a busca mais localizada, aumentando a velocidade de convergência das partículas.

O critério de parada do algoritmo deve ser prático e deve garantir uma terminação apropriada. Uma possibilidade é a parada quando a norma do vetor das velocidades for suficientemente pequeno para todas as partículas. É possível provar, assumindo algumas prerrogativas e para alguns parâmetros do algoritmo, que o valor esperado para a norma do vetor das velocidades tende a zero para todas as partículas (SHI & EBERHART, 1998). Portanto, os autores propuseram diminuir linearmente o valor do peso de inércia ao longo das iterações do algoritmo durante a busca.

As equações apresentadas até então apresentam a forma clássica da utilização do método de otimização de enxame de partículas. Esta abordagem clássica foi a utilizada inicialmente neste trabalho. Maiores detalhes da implementação do algoritmo no cálculo do equilíbrio químico e de fases são apresentados no Apêndice E do capítulo 4, onde são apresentadas as estratégias de cálculo.

ABREVIÇÕES

KKT	Karush, Kuhn e Tucker
GRG	método do gradiente reduzido generalizado
EP	método do enxame de partículas
PNL	programação não-linear

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Arábicos

B	vetor auxiliar representa a derivada parcial da função h em relação y
b_j	constante na restrição de igualdade j

c_k	constante na restrição de desigualdade k
d_r	vetor direção do movimento para as variáveis não-básicas na iteração r
f	função objetivo
F	função objetivo reduzida
g_k	função de restrição de desigualdade k
H	matriz hessiana
h_j	função de restrição de igualdade j
I_i	limite inferior do elemento j do vetor X
I_{NB}	vetor limite inferior das variáveis não-básicas
l	número de funções de restrição de desigualdade
L	função Lagrangeana
l_B	vetor limite inferior das variáveis básicas
m	número de funções de restrição de igualdade
n	número de elementos do vetor X
S_{NB}	vetor limite superior das variáveis não-básicas
S_i	limite superior do elemento i do vetor X
u_B	vetor limite superior das variáveis básicas
v_r	vetor tamanho do passo na iteração r
x	vetor das variáveis não-básicas de X
\bar{x}	vetor da solução viável das variáveis não-básicas
x_1	determinada variável pertencente ao vetor X
x_2	determinada variável pertencente ao vetor X
x_a	valor qualquer contido na região viável
x_b	valor qualquer contido na região viável
x_r	vetor da solução viável das variáveis não-básicas na iteração r
X	vetor
X^*	vetor da solução viável ótima
\bar{X}	vetor da solução viável
X_0	ponto de partida da solução
X_r	solução viável na iteração r
y	vetor das variáveis básicas de X
\bar{y}	vetor da solução viável das variáveis básicas

Símbolos Gregos

α	vetor multiplicador para o limite inferior
β	vetor multiplicador para o limite superior

θ	um escalar
λ	vetor dos multiplicadores de Lagrange
λ_j	multiplicador de Lagrange referente à restrição de igualdade j
λ^*	vetor dos multiplicadores de Lagrange da solução ótima
λ_j^*	multiplicador de Lagrange referente à restrição de igualdade j ótimo
μ	vetor dos multiplicadores de Kuhn-Tucker
μ^*	vetor dos multiplicadores de Kuhn-Tucker da solução ótima
μ_k	multiplicador de Kuhn-Tucker referente à restrição de desigualdade k
μ_k^*	multiplicador de Kuhn-Tucker referente à restrição de desigualdade k ótimo
π	vetor multiplicador de Lagrange

Subscritos / Sobrescritos

0	valor inicial
B	básica
i	i -ésimo elemento do vetor X
j	j -ésimo elemento
k	k -ésimo elemento
NB	não-básica
r	r -ésimo elemento de iteração
*	valor ótimo

LISTA DE SÍMBOLOS PARA O MÉTODO DO ENXAME DE PARTÍCULAS¹

Símbolos Arábicos

c_1	parâmetro cognitivo
c_2	parâmetro social
r_1	número randômico
r_2	número randômico
v_i^k	vetor velocidade da partícula i na iteração k
x_i^k	posição da partícula i na iteração k
$x_{m,i}^k$	melhor posição da partícula i encontrada até a iteração k
x_g^k	melhor posição entre todas as partículas até a iteração k

¹ O método do enxame de partículas (seção 3.5.1) recebe uma lista de símbolos própria para que não haja confusão entre símbolos comuns a outras seções, mas de diferentes significados.

Símbolos Gregos

ω peso de inércia

Subscritos / Sobrescritos

i i-ésima partícula

k k-ésima iteração

m valor da melhor posição de uma partícula

m valor da melhor posição do enxame de partículas

3.6. REFERÊNCIAS

ABADIE, J. & CARPENTIER, J. Generalization of the Wolfe Reduced Gradient Method to the Case of Nonlinear Constraints. In: Fletcher, R. *Optimization*. Academy Press, London e New York, p. 37-47, 1969.

BAZARRA, M. S. SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M. *Nonlinear Programming: Theory and Algorithms*. 3th ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.

BOYD, S. & VANDENBERGHE, L. *Convex Optimization*. 1st ed. Cambridge University Press, Cambridge. 2004.

EBERHART, R. & KENNEDY, J. Particle Swarm Optimization. *Proceedings IEEE International Conference on Neural Networks*, p. 1942-1948, 1995.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. *Optimization of Chemical Processes*. 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 2001.

GRIVA, I.; NASH, S. G.; SOFER, A. *Linear and Nonlinear Optimization*. 2nd ed. Society for industrial and Applied Mathematics, Fairfax, 2009.

KARUSH, W. *Minima of Functions of Several Variables with Inequalities as Side Constraints*. M.Sc. Dissertation. Dept. of Mathematics, Univ. of Chicago, Chicago, Illinois, 1939.

KUHN, H. W.; TUCKER, A. W. Nonlinear Programming. *Proceedings of 2nd Berkeley Symposium*. Berkeley: University of California Press. pp. 481-492, 1951.

LASDON, L. S.; FOX, R. L.; RATNER, M. W. Nonlinear optimization using the generalized reduced gradient method. *Revue française d'automatique, d'informatique et de recherche*, v. 3, p.73–103, 1974.

RAO, S. S. *Engineering Optimization: Theory and Practice*, 4th ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.

SHI, Y. & EBERHART, R. C. Parameter selection in particle swarm optimization. In: *Evolutionary Programming VII: Proceedings of the EP98*, New York: Springer-Verlag, 1998.

WOLFE, P. Methods of Nonlinear Programming. In: Graves, R. L. & Wolfe, P. *Recent Advances in Mathematical Programming*. MacGraw-Hill, New York, p. 67-86, 1963.

CAPÍTULO 4 ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO VIA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

Lei de Murphy:

“Um atalho é sempre a distância mais longa entre dois pontos”

RESUMO

Neste trabalho foi realizada uma análise termodinâmica da reforma autotérmica (RA) do metano. Cálculos de equilíbrio empregando a maximização da entropia foram realizados em uma ampla faixa das razões molares de alimentação oxigênio para metano (O_2/CH_4), vapor d'água para metano (H_2O/CH_4), temperatura inicial (TI), e a pressão do sistema (P). Os principais parâmetros calculados foram o rendimento de hidrogênio, formação de monóxido de carbono, conversão do metano, formação de coque e temperatura de equilíbrio. Além disso, foram calculadas as razões molares de alimentação ótima de oxigênio para metano que maximiza a produção de hidrogênio, a $P = 1$ bar. O problema de programação não-linear aplicado ao cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneo foi implementado no programa GAMS[®], usando o solver CONOPT2. A quantidade de hidrogênio máxima obtida foi na ordem de 3 mols de hidrogênio por mol de metano alimentado a $TI = 1000^\circ C$, $P = 1$ bar, $H_2O/CH_4 = 5$ e $O_2/CH_4 = 0,18$. Dados experimentais estão de acordo com os resultados obtidos por meio desta metodologia (AYABE *et al.*, 2003; HOANG *et al.*, 2006).

Palavras-chave: Reforma autotérmica do metano, hidrogênio, maximização da entropia, otimização.

4.1. INTRODUÇÃO

Apesar do crescimento global do uso de energias renováveis, em torno de 18% de 2010 para 2011, (BP, 2012), isto ainda representa uma pequena fatia (em torno de 8%) do consumo de energia no mundo. Os combustíveis fósseis ainda dominam o consumo de energias primárias com 87% de participação no ano de 2011 (BP, 2012).

Considerando a depreciação das reservas fósseis, o contínuo crescimento na demanda energética mundial e o impacto ambiental associado, há atualmente uma profunda necessidade de mudança da matriz energética atual, baseada principalmente em

combustíveis fósseis não renováveis, para uma matriz limpa e sustentável, baseada em combustíveis renováveis. Neste sentido há um crescente aumento do interesse no desenvolvimento de fontes de energia alternativas renováveis capazes de suprir a demanda de energia atual (IEA, 2012).

Dentre as fontes alternativas de energia, o hidrogênio tem um grande potencial como um novo carregador de energia. O hidrogênio torna possível o uso mais eficiente da energia e não emite poluentes em seu uso final. Ainda mais, o hidrogênio pode ser obtido tanto a partir de combustíveis fósseis quanto de fontes renováveis. Recentemente, significantes esforços tem sido realizados no desenvolvimento e pesquisa em hidrogênio (PETRACHI *et al.*, 2005; SPECCHIA *et al.*, 2006; SPECCHIA *et al.*, 2007).

Entretanto, a transição para uma sociedade baseada em hidrogênio é limitada pelo grande investimento requerido na criação da infraestrutura necessária para a distribuição e armazenamento, devendo assim ocorrer em um processo gradual e contínuo em longo prazo. Desta forma parece mais razoável utilizar a infraestrutura já existente de distribuição e armazenamento de metano e de combustíveis líquidos para que estes sejam convertidos em geradores de hidrogênio em pequena escala (SIMEONE *et al.*, 2008a; SIMEONE *et al.*, 2008b). Isto pode reduzir os problemas de distribuição e armazenamento facilitando a transição para uma sociedade baseada no hidrogênio.

A reforma com vapor d'água (RV) do metano é a forma primária de produção de hidrogênio utilizada pela indústria (LAOSIRIPOJANA & ASSABUMRUNGRA, 2005; HOU & KUGHES, 2001; BASINI, 2005). O processo de RV gera hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese ou "syngas") a partir do vapor d'água e metano. O gás de síntese é um importante reagente utilizado em indústrias químicas, petroquímicas e refinarias na produção de metanol, amônia, e outros hidrocarbonetos de maior valor agregado (SOUZA & SCHMAL, 2005; GAO *et al.*, 2008; HALABI *et al.*, 2008). O processo global é altamente endotérmico e a reação procede com o aumento do número total de moléculas (BASINI, 2005). A RV é conduzida à altas temperaturas, *i.e.*, numa faixa entre 850 à 900°C (BASINI, 2005; CHANG *et al.*, 2010), e a altas pressões (15-40 atm) (CHANG *et al.*, 2010). Estas condições aumentam os custos de fabricação do "syngas" e torna a RV inapropriada para a geração de hidrogênio em pequena escala (CHANG *et al.*, 2010; AKBARI, 2011; PINO *et al.*, 2002; PINO *et al.*, 2003).

Um meio alternativo de obtenção do gás de síntese é a oxidação parcial (OP) do metano. A OP é realizada pela alimentação de metano e oxigênio sub-estequiométrica, na ausência de água, em um reator (SPECCHIA *et al.*, 2007; SPECCHIA *et al.*, 2011a; SPECCHIA *et al.*, 2011b). O principal mecanismo reacional envolve dois passos

consecutivos: (i) combustão altamente exotérmica de parte do metano, que converte o combustível em H_2O e CO_2 , seguida pela (ii) reforma com vapor d'água (endotérmica) e reforma seca do metano não convertido, juntamente com o deslocamento água-gás, produzindo “*syngas*” (PRETTE *et al.*, 1946; HORN *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2007). A principal vantagem da OP é a de não requerer uma provisão externa da energia, por causa da grande produção de calor devido as reações exotérmicas iniciais na etapa (i). Embora, entre as principais tecnologias para a produção de “*syngas*”, a OP leva a produtos reacionais que tem uma baixa razão molar de hidrogênio para monóxido (H_2/CO) (DIAS & ASSAF, 2004).

Por outro lado, durante o processo de OP grandes gradientes de temperatura são desenvolvidos, com o risco de formação de pontos quentes no interior do reator. Esta limitação tem reduzido a difusão da OP no meio industrial.

Outra tecnologia proposta é a reforma autotérmica (RA) do metano, que combina a OP e a RV. em um mesmo reator. De acordo com Takeguchi *et al.* (2003), a RA do metano é um processo de reforma adiabático, *i.e.*, termicamente auto-sustentável (HALABI *et al.*, 2008; CHANG *et al.*, 2010; TAKEGUCHI *et al.*, 2003; HAGH, 2004; RABE *et al.*, 2007). Embora o termo RA tem sido recentemente usado com o significado da combinação das reações de OP e RV, independente do processo ser conduzido sobre condições adiabáticas ou sobre condições em que ocorram trocas de calor. Nos cálculos realizados neste trabalho, RA significa a combinação das reações de OP e RV em condições estritamente adiabáticas, que também é identificada aqui como condição termoneutra.

O processo de RA é termicamente neutro, porque a OP fornece a energia necessária para a RV. A ausência de suprimento de energia externa leva a uma maior eficiência energética. Além disto, a RA pode melhorar o controle da temperatura (SOUZA & SCHMAL, 2005). A RA permite a produção do “*syngas*” com uma ampla faixa da razão de H_2/CO . Isto é alcançado por meio da simples manipulação das concentrações relativas de vapor d'água e oxigênio (SOUZA & SCHMAL, 2005; SANTOS *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2000; LIU *et al.*, 2002). Por estas razões a RA é reconhecida como a melhor escolha para a obtenção de hidrogênio (HALABI *et al.*, 2008; VAGIA & LEMONIDOU, 2008). Embora reatores de RA podem apresentar pontos quentes pronunciados, que podem ser superadas pela distribuição da alimentação de oxigênio ao longo do comprimento do reator (RODRIGUEZ *et al.*, 2010).

Até o momento os trabalhos de análise termodinâmica de reações de reforma autotérmica tem sido conduzidas pelo método de minimização da energia livre de Gibbs (VAGIA & LEMONIDOU, 2008; CHEN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2009). O

método de minimização da energia livre de Gibbs é utilizado para se encontrar o equilíbrio termodinâmico de um sistema reativo fechado, de uma dada composição inicial e pressão e temperatura conhecidas. Porém uma reação de RA não ocorre em condições de pressão e temperatura constantes em um reator adiabático contínuo. Em tal reator, a informação conhecida sobre a corrente final é a entalpia ao invés da temperatura. O Apêndice C mostra que as variáveis que deveriam ser mantidas constantes são a entalpia e a pressão do sistema, durante os cálculos, através de uma única otimização direta, da condição de equilíbrio para uma reação de RA (sobre condições estritamente adiabáticas). Para entalpia e pressão conhecidas a variável apropriada para ser otimizada é a entropia do sistema, que deve ser maximizada (MICHELSEN, 1999).

A computação apropriada das condições da corrente de saída que correspondem a operação termoneutra, usando o método da minimização da energia livre de Gibbs, requer várias minimizações. A temperatura da corrente de saída é suposta, a minimização é realizada, e então é testado se a entalpia da corrente de saída é igual a entalpia da corrente de entrada. Este processo não é direto, como é o método da maximização da entropia.

Poucos trabalhos tem reportado o uso do método de maximização da entropia (CASTIER, 2009; ROSSI *et al.*, 2011; FREITAS & GUIRARDELLO, 2012). No trabalho de Castier (2009), a entropia é maximizada, mas sobre condições de volume, energia interna e quantidade total de componentes constantes para um sistema não-reativo. No trabalho de Rossi e colaboradores (2011), a RA não é considerada entre os estudo de caso. Já Freitas e Guirardello (2012) conduziram uma análise termodinâmica da reforma oxidativa do metano, usando a minimização de Gibbs para determinar a composição de equilíbrio e a maximização da entropia somente para determinar as temperaturas de equilíbrio. Porém, o método da maximização da entropia fornece a completa informação do estado equilíbrio em pressões e entalpias conhecidas, *i.e.*, este método não é limitado à determinação da temperatura de equilíbrio. Pelo contrário, ele também fornece a composição de equilíbrio. Portanto a maximização da entropia é o único método direto necessário para a análise termodinâmica de reações de RA conduzidos em reatores contínuos. A natureza direta do método da maximização da entropia torna possível o estudo rápido de um grande número de casos.

O propósito deste trabalho é conduzir uma análise termodinâmica direta da RA do metano, no contexto da produção de hidrogênio, empregando o método da maximização da entropia em condições de pressão e entalpia conhecidas, para determinar as composições e as temperaturas de equilíbrio. O efeito das variáveis de processo tais como pressão, temperatura de entrada e as razões molares de alimentação de reagentes na

temperatura e composição de equilíbrio do sistema reativo foi investigado em uma ampla faixa de condições.

4.2. METODOLOGIA

O equilíbrio químico e de fases de um sistema reativo (multicomponente) isobárico e isentálpico fechado, para uma dada composição de entrada, pode ser obtida pela maximização da entropia total do sistema em relação à n_{ij} e T . A entropia total é dada pela equação (4.1):

$$S^t = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \cdot \bar{S}_{ij}(n_{ij}, T) \quad (4.1)$$

onde S^t é a entropia total, NC é o número de componentes no sistema, NF é o número de fases, n_{ij} é o número de mols do componente i na fase j , \bar{S}_{ij} é a entropia parcial molar do componente i na fase j e T é a temperatura absoluta. A dependência com a pressão da entropia parcial molar não é considerada explicitamente na equação (4.1) pois a maximização da entropia é conduzida em condição de pressão constante.

A entropia deve ser maximizada sujeita as seguintes restrições:

- Não negatividade do número de mols:

$$n_{ij} \geq 0, i = 1, \dots, NC; j = 1, \dots, NF \quad (4.2)$$

-Conservação de massa, dado pelo balanço de massa elementar:

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} a_{mi} \cdot n_{ij} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} a_{mi} \cdot n_{ij}^0 = b_m, \quad m = 1, \dots, NE \quad (4.3)$$

em que a_{mi} é o número de átomos do tipo m na molécula do componente i , n_i^0 é o número de mols total do componente i na corrente de entrada, b_m é o número de mols total de átomos do tipo i , e NE é o número de tipos de átomos presentes no sistema.

As restrições (4.2) e (4.3) são também consideradas no método da minimização de Gibbs. Além das restrições (4.2) e (4.3), o sistema reacional deve satisfazer as condições de entalpia e pressão constantes. As propriedades físicas de uma fase homogênea são geralmente dadas como funções da composição, pressão e temperatura. Neste caso, a condição isobárica é facilmente imposta. Entretanto, para manter a entalpia do sistema

constante (sendo a entalpia, de forma geral, também uma função da pressão, temperatura e composição) uma restrição adicional deve ser satisfeita, *i.e.*,

- Conservação de entalpia:

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \cdot \bar{H}_{ij} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij}^0 \cdot \bar{H}_{ij}^0 = H^t \quad (4.4)$$

onde \bar{H}_{ij} é a entalpia parcial molar do componente i na fase j , \bar{H}_i^0 é a entalpia parcial molar do componente i na corrente de alimentação, e H^t é a entalpia total na corrente de entrada, que, de acordo com a equação (4.4), é igual a entalpia do sistema durante a transição para o equilíbrio. Note que, na equação (4.4), a corrente de entrada é assumida como estando em um único estado de fase.

A otimização também requer que as seguintes restrições também sejam satisfeitas:

- Não-negatividade da temperatura em escala absoluta:

$$T \geq 0 \quad (4.5)$$

Uma vez que o sistema reativo se encontra em alta temperatura, a formação de uma fase líquida pode ser desconsiderada, e pode ser assumido o comportamento de um gás ideal da fase gasosa. Neste trabalho, foi considerada a possível presença dos seguintes componentes: metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor d'água, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e carbono sólido (GAO *et al.*, 2009; NURUNNABI *et al.*, 2006; CHOUDHARY *et al.*, 2001). A fase sólida foi considerada como sendo composta somente por carbono grafite puro (uma forma do carbono sólido). Mais detalhes sobre a formulação matemática do problema de otimização estão disponíveis no Apêndice A.

Em todos os cálculos o número de mols dos componentes na fase gasosa (n_{ig}), o número de mols de carbono na fase sólida, e temperatura foram definidas como variáveis de otimização, enquanto que a composição e temperatura de entrada, pressão do sistema e propriedades termodinâmicas (como a entalpia padrão de formação, energia de Gibbs de formação, constantes da equação para o cálculo da capacidade calorífica), foram definidos como parâmetros.

O equilíbrio químico e de fases simultâneo calculado por meio do método de maximização da entropia é um problema de programação não-linear (PNL). Os cálculos

foram realizados usando o software GAMS 21.6 (General Algebraic Modeling System), com a opção de solver CONOPT2. O solver CONOPT2 utiliza a abordagem do método do gradiente generalizado reduzido (GRG). Um computador core i3 (4,00 GB, 2,40 GHz) foi utilizado para realizar todas as simulações. Em todos os casos o tempo computacional foi inferior a 1 segundo para uma única maximização da entropia.

Note que logo acima da equação (4.1) foi mencionado a consideração de um sistema fechado. Entretanto, o resultado da maximização da entropia é diretamente aplicável à corrente de saída de um reator adiabático contínuo (veja o Apêndice C).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma análise termodinâmica baseada na maximização da entropia foi realizada para investigar os efeitos da pressão, temperatura de entrada, razão molar de vapor d'água-metano ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$), razão molar de oxigênio-metano (O_2/CH_4) na produção de hidrogênio a partir da reforma autotérmica do metano. As faixas das razões molares O_2/CH_4 e $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ variaram de 0,0 a 0,5 e de 0,25 a 5, respectivamente. A faixa da temperatura de entrada analisada foi de 400 – 1000°C, e para a pressão de 1 – 50 bar.

Esta região de estudo foi determinada considerando trabalhos experimentais e teóricos anteriores encontrados na literatura a respeito da RA do metano (AKBARI *et al.*, 2011; AYABE *et al.*, 2003; SIMEONE *et al.*, 2008a; SIMEONE *et al.*, 2008b; SANTOS *et al.*, 2010; REESE *et al.*, 2010; CHANG *et al.*, 2010; DIAS & ASSAF, 2004; ESCRITORI *et al.*, 2009; HALABI *et al.*, 2008; HOANG *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2010; DANTAS *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2008), exceto para a razão O_2/CH_4 . Valores da razão O_2/CH_4 maiores, de fato, implicam em temperaturas de equilíbrio maiores. O valor máximo da razão O_2/CH_4 é limitado pela temperatura máxima aplicável às equações utilizada para o cálculo da capacidade calorífica (C_p) dos componentes do sistema reacional. Desta forma, razões molares de O_2/CH_4 maiores que 0,5 resultam em temperaturas de equilíbrio maiores que tal limite, o que implica na falta de significado físico no equilíbrio computado.

Todas as propriedades físicas e termodinâmicas requeridas para os cálculos foram obtidas da literatura (DIPPR, 2000; POLING *et al.*, 2000; REID *et al.*, 1987; REID *et al.*, 1977) e são apresentadas no Apêndice B. A temperatura de referência (T_r) foi de 25°C.

Foram realizados cálculos de equilíbrio sobre as mesmas condições encontradas nas referências (AYABE *et al.*, 2003) e (HOANG *et al.*, 2006), que predisseram propriamente as tendências experimentais encontradas em tais referências.

4.3.1. Produção de Hidrogênio

A Figura 4.1 mostra a quantidade de hidrogênio obtido (número de mols de H_2 no equilíbrio/ número de mols de CH_4 na entrada) em diferentes pressões e temperaturas de entrada como função das razões de H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 . Note que “temperatura de entrada”, neste trabalho, é um sinônimo da “temperatura da corrente de alimentação do reator adiabático de alimentação contínua em estado estacionário”. Pode ser visto na Figura 4.1 que a quantidade de hidrogênio diminui com o aumento da pressão. Entretanto, a altas temperaturas de entrada e altas razões de O_2/CH_4 a produção de hidrogênio se torna independente da pressão, como pode ser observado claramente na Figura 4.1(d). Além disso, altas razões de H_2O/CH_4 geralmente implicam em maiores quantidades de hidrogênio no equilíbrio: vapor d’água é um provedor de átomos de hidrogênio. Pela comparação dos gráficos na Figura 4.1, fica claro que maiores temperaturas de entrada favorecem a produção de hidrogênio.

Um olhar mais atento à Figura 4.1 leva a conclusão de que para aumentar a produção de hidrogênio é necessário ajustar apropriadamente ambas as razões de O_2/CH_4 e a temperatura de entrada. Por exemplo, pode ser observado que a produção máxima de hidrogênio a uma temperatura de entrada de $400^\circ C$ e pressão de 1 bar [Figura 4.1(a)] ocorre na maior razão molar de O_2/CH_4 ; por outro lado, a uma temperatura de entrada de $1000^\circ C$ e 1 bar de pressão [Figura 4.1(d)], a produção máxima de hidrogênio é alcançada à uma razão molar de O_2/CH_4 de aproximadamente 0,2.

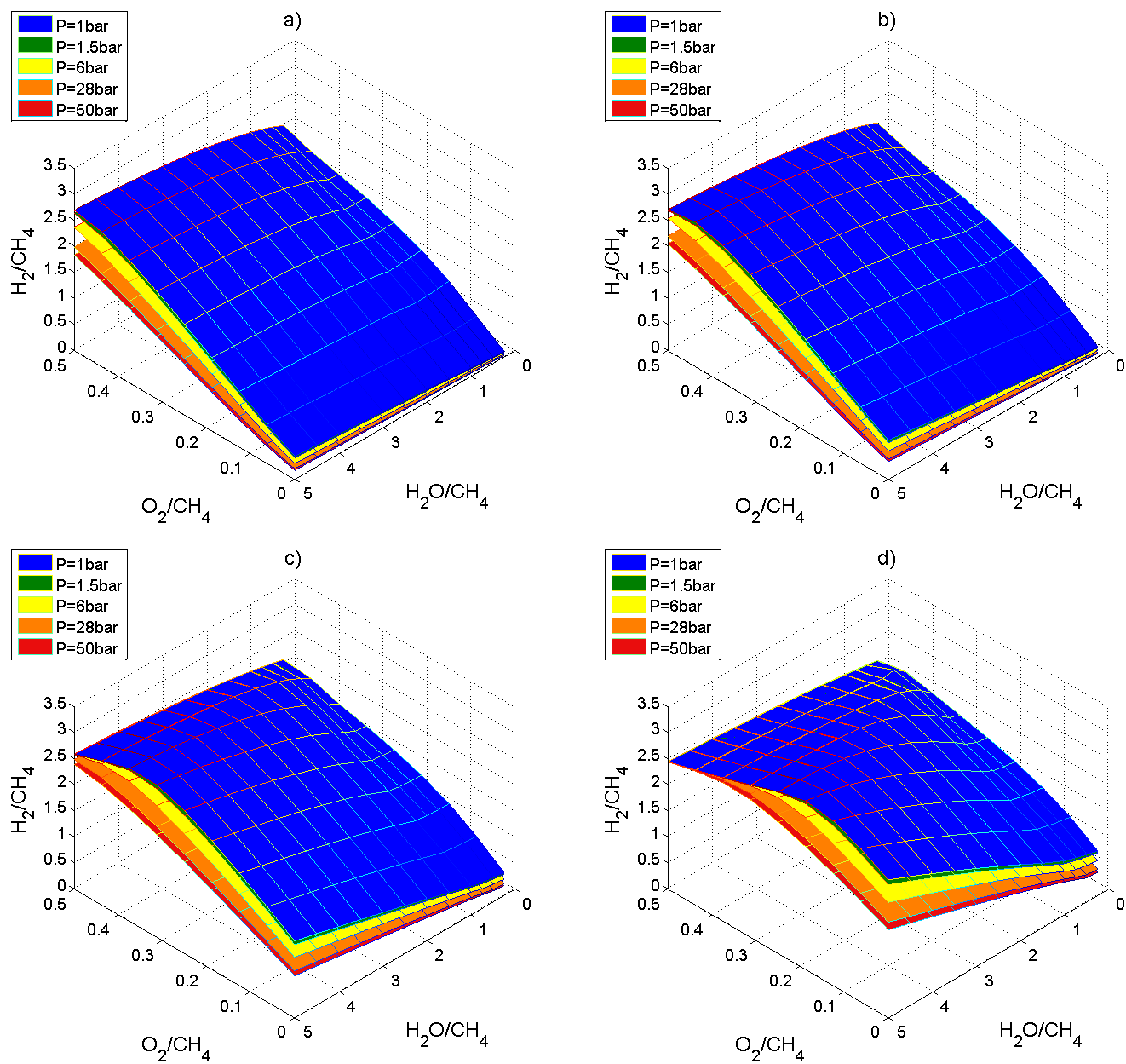


Figura 4.1: Mols de hidrogênio produzidos por mol de metano alimentado como uma função das razões molares de H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C.

4.3.2. Formação de Monóxido de Carbono

A presença de monóxido de carbono na corrente rica em hidrogênio a ser usada em células combustíveis do tipo PEMFCs é um problema crítico. É bem conhecido, de fato, que PEMFCs a baixas temperaturas sofrem de envenenamento por monóxido de carbono em concentrações que excedam 10 ppm (LIU *et al.*, 2010; SPECCHIA *et al.*, 2011a). Portanto a concentração de monóxido de carbono é um importante parâmetro para ser avaliado na produção de hidrogênio a partir de reações de reforma em que o hidrogênio é usado para alimentar uma célula combustível do tipo PEMFCs.

A Figura 4.2 mostra a concentração de monóxido de carbono na corrente gasosa dos produtos como uma função da razão molar de O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 na corrente de entrada, em várias pressões e temperaturas de entrada. De acordo com estes gráficos a formação de CO é fortemente influenciada pelas razões molares de H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 .

A formação de CO não tem uma relação bem definida com a pressão, como pode ser observado na Figura 4.2. Os perfis de cada superfície de pressão constante não seguem exatamente a mesma tendência. Existem regiões nas quais as superfícies se sobrepõem, principalmente para pressões acima de 28 bar. A maneira na qual as superfícies se sobrepõem depende da temperatura de entrada. Apesar disto, a menor concentração de CO, em torno de 16 ppm, é encontrada na condição maior pressão (50 bar), temperatura de entrada de 400°C, $H_2O/CH_4=5$ e $O_2/CH_4=0$. Este limite mínimo no conteúdo de CO aumenta com a redução da pressão: para a pressão de 1 bar a menor concentração de CO é em torno de 58 ppm para a mesma temperatura de entrada e condições das razões de H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 . Estas condições não favorecem a produção de hidrogênio. (veja a Figura 4.1) e, mesmo sendo impostas, resultam em um teor de CO no equilíbrio que ainda excede o limite máximo permitido para uma célula combustível do tipo PEMFCs. Portanto é necessário usar processos de purificação na corrente de saída para atingir concentrações de CO aceitáveis na produção de hidrogênio a partir da reforma autotérmica do metano, se o hidrogênio a ser utilizado exige uma alta pureza.

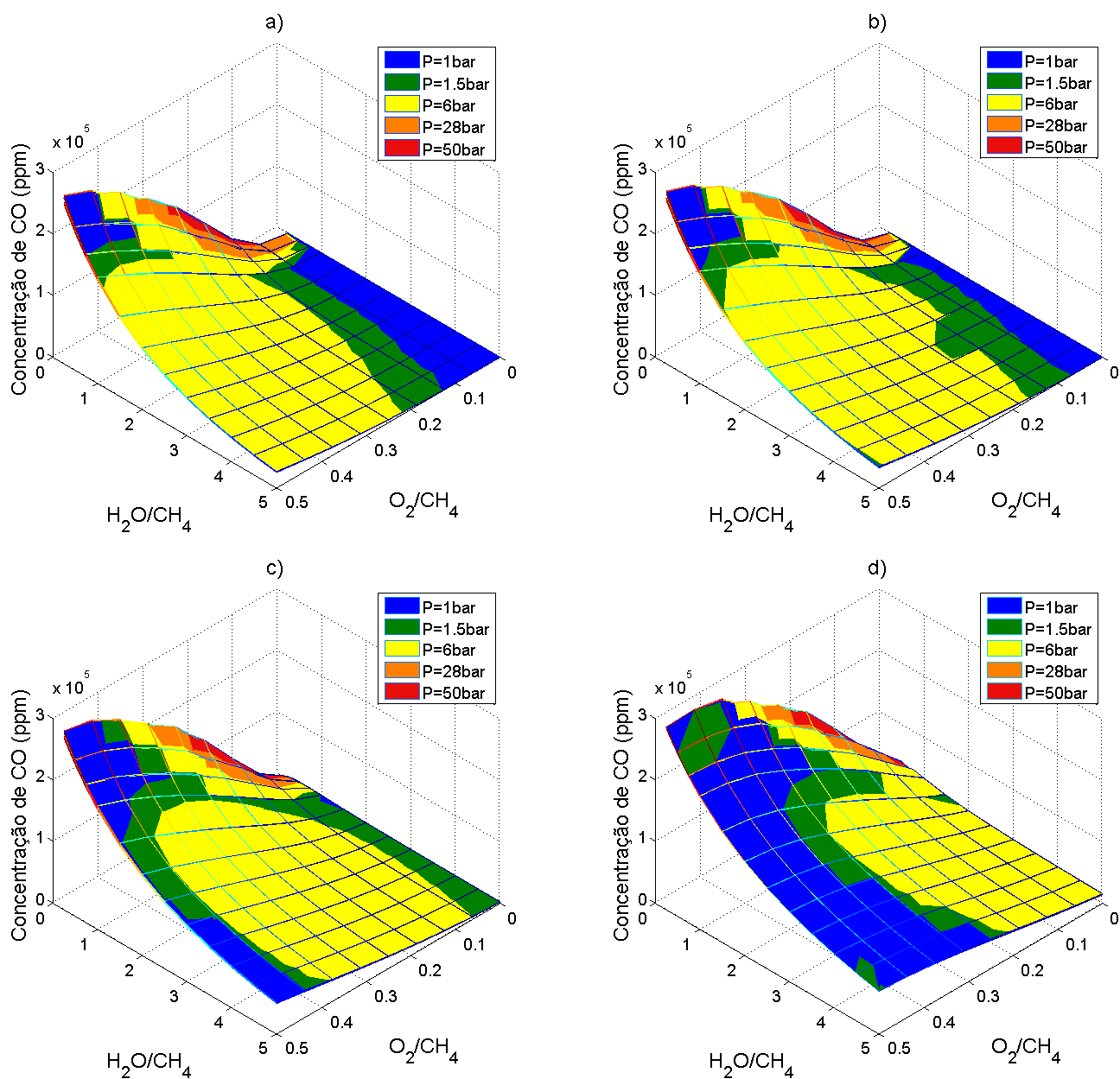


Figura 4.2: Concentração de CO em ppm como uma função da razão molar de H_2O/CH_4 , O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C.

4.3.3. Formação de Coque

O coque é um produto reacional indesejável na reforma catalítica, uma vez que o carbono sólido pode levar à desativação do catalisador (SPECCHIA *et al.*, 2006; HALABI *et al.*, 2008; ESCRITORI *et al.*, 2009; RUIZ *et al.*, 2008; ADHIKARI *et al.*, 2007). A formação de carbono é examinada na Figura 4.3 que mostra a razão molar C/CH₄ (número de mols de carbono no equilíbrio/número de mols de metano na entrada) como uma função das razões molares de O₂/CH₄ e H₂O/CH₄, em diferentes temperaturas de entrada e pressões. De acordo com os gráficos apresentados nesta figura, a formação de carbono é fortemente influenciada pelas razões de O₂/CH₄ e H₂O/CH₄. O aumento destes parâmetros podem inibir a formação de carbono. O aumento da pressão também tem um efeito inibidor na formação do coque. Na Figura 4.3(d) (temperatura de entrada de 1000°C), na região definida por uma razão de O₂/CH₄ entre 0 e 0,35 e uma razão de H₂O/CH₄ entre 0 a 1,5, ocorre a formação de carbono. Por outro lado, independente da razão de O₂/CH₄, quando a razão de H₂O/CH₄ é maior que 2 a formação de carbono é inibida. O mesmo ocorre para uma razão maior que 0,375, independente da razão de H₂O/CH₄. Portanto, a formação de coque pode ser facilmente evitado pelo ajuste apropriado das razões de O₂/CH₄ e H₂O/CH₄ na corrente de entrada.

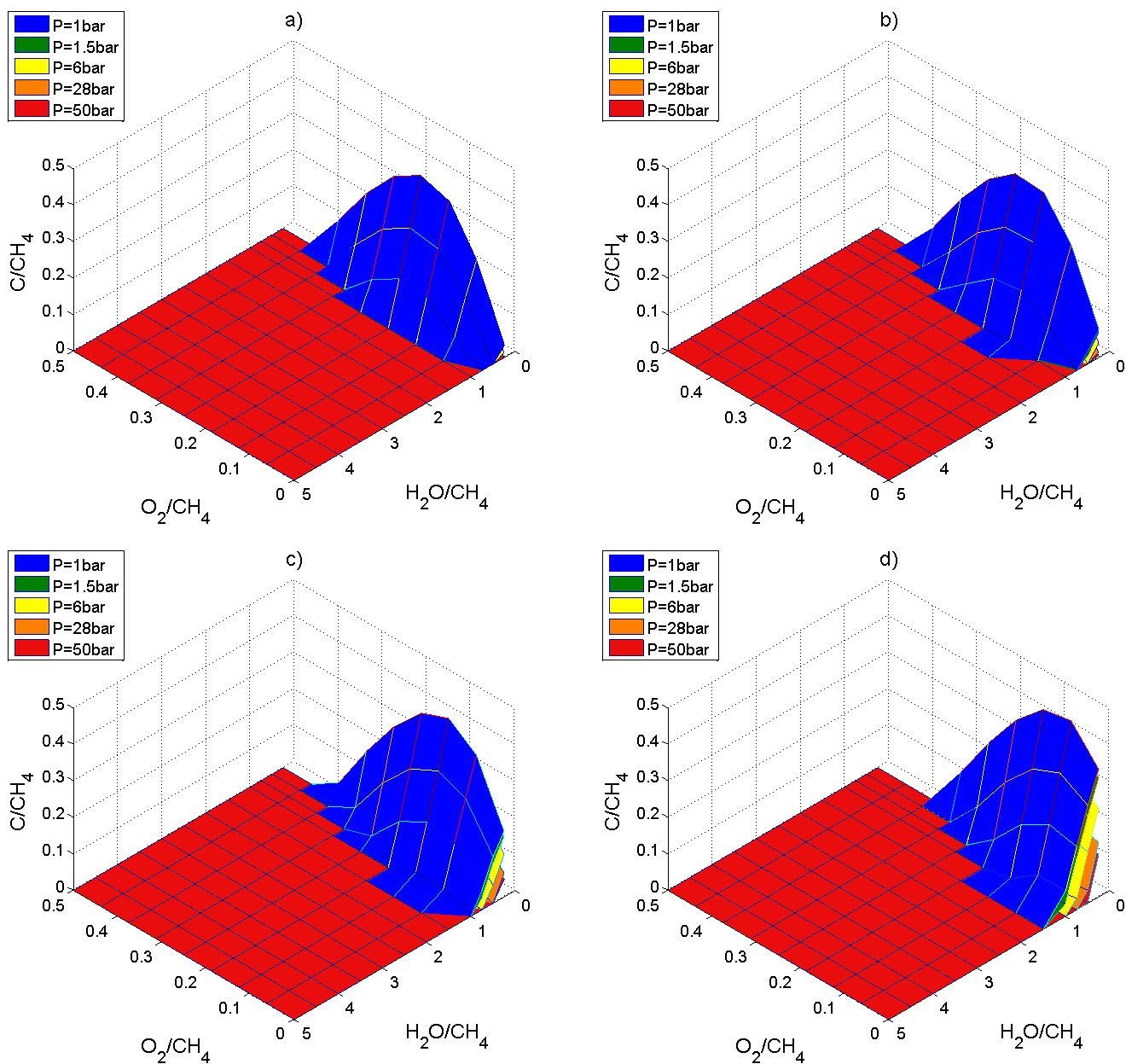


Figura 4.3: Mols de C formados por mol de metano alimentado como uma função das razões molares de H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais: a) 400°C , b) 500°C , c) 700°C e d) 1000°C .

4.3.4. Conversão do Metano

A conversão do metano é um parâmetro que mostra a eficiência da reação, indicando a viabilidade do processo. Este parâmetro é calculado como segue:

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{n_{CH_4,entrada} - n_{CH_4,saída}}{n_{CH_4,entrada}} \times 100 \quad (4.6)$$

A Figura 4.4 mostra a conversão do metano como uma função das razões molares de O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais. Primeiramente, pode-se observar que o aumento da pressão é desfavorável ao aumento da conversão do metano. Logo a menor pressão de estudo, *i.e.*, 1 bar, fornece maiores valores da conversão do CH_4 . Uma comparação entre os gráficos na Figura 4.4 mostra que o aumento na temperatura inicial é extremamente favorável ao aumento da conversão do metano. Além disso, a conversão do metano aumenta abruptamente com o aumento da razão de O_2/CH_4 , até atingir um patamar máximo [veja a Figura 4.4(d)], em torno de 100%.

Considerando a razão molar de H_2O/CH_4 , existe um valor específico no qual há uma inversão no comportamento da conversão do metano. Por exemplo, na Figura 4.4(c) (temperatura de entrada de $700^\circ C$) à 1 bar de pressão, a conversão de metano decresce com o aumento da razão H_2O/CH_4 até o valor de 1. Acima deste valor a conversão do metano aumenta com o aumento da razão H_2O/CH_4 . Também pode ser observado que o ponto de inversão do comportamento aumenta com o aumento da temperatura de entrada.

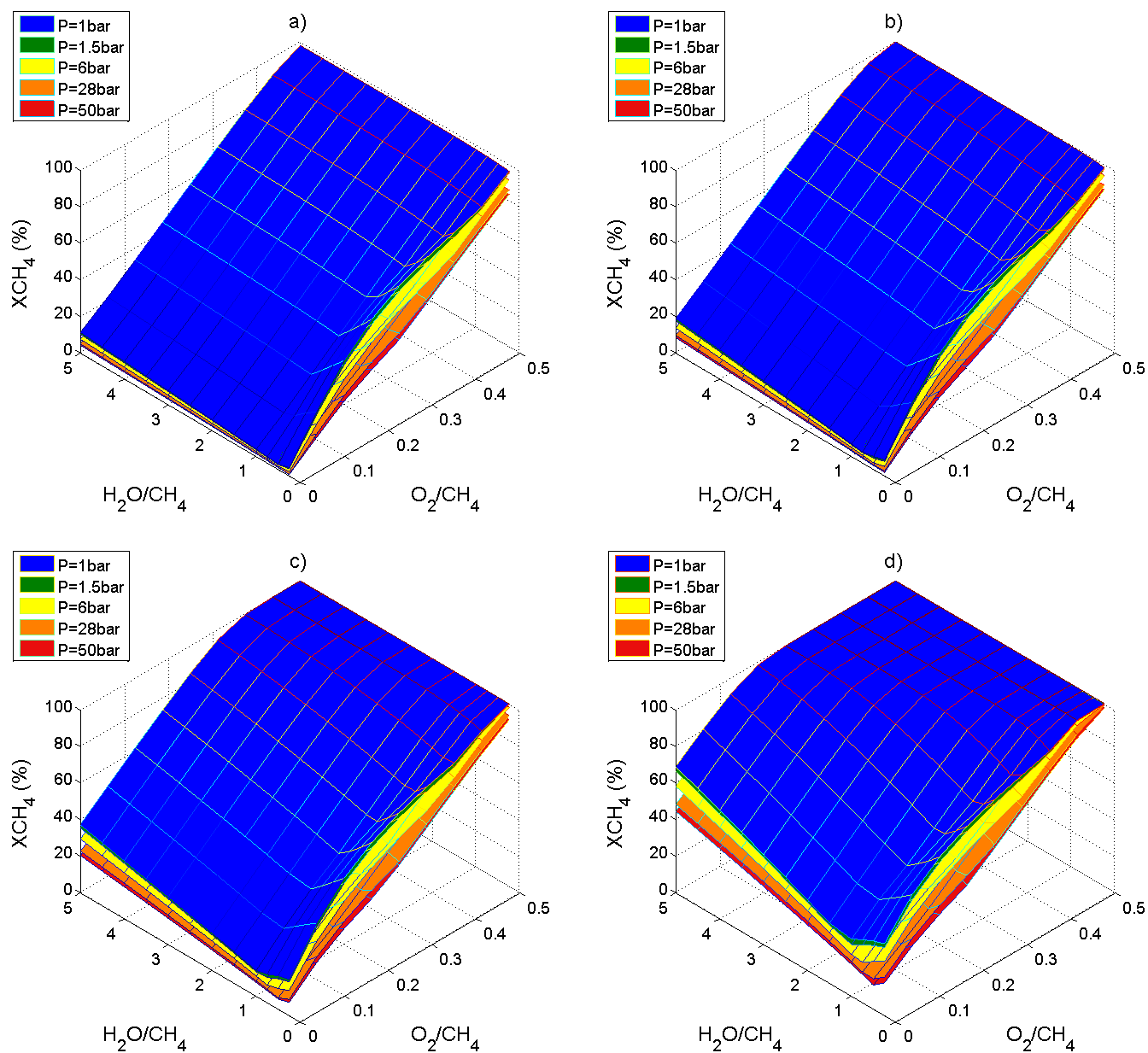


Figura 4.4: Conversão do CH₄ como uma função das razões molares de alimentação H₂O/CH₄ e O₂/CH₄ em diferentes pressões e temperaturas de entrada: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C.

4.3.5. Temperatura de Equilíbrio

De acordo com a literatura, na RA reações exotérmicas e endotérmicas ocorrem sequencialmente, *i.e.*, no interior do reator a zona de oxidação precede a zona de reforma a vapor. Tais zonas estão localizadas em seções longitudinais diferentes do reator catalítico. Portanto, processos de reforma autotérmica não ocorrem à temperaturas constante (SIMEONE *et al.*, 2008a; SIMEONE *et al.*, 2008b), *i.e.*, o sistema não pode ser considerado como estando sobre condições isotérmicas; ou melhor, o processo deve ser considerado adiabático. Desta forma, em um processo de RA, o sistema atinge uma temperatura máxima no estágio reacional inicial (oxidação) devido à predominância de reações exotérmicas, e então sofre uma redução de temperatura em função da predominância de reações endotérmicas (RV) no estágio final (SIMEONE *et al.*, 2008a; SIMEONE *et al.*, 2008b; Ruiz *et al.* 2008). Portanto, a corrente de saída tem uma temperatura menor que a temperatura máxima no interior do reator. Uma análise termodinâmica baseada na maximização da entropia permite a predição direta da temperatura da corrente de saída no processo de RA do metano conduzida sobre condições termoneutras (adiabáticas).

Geralmente, a alta produção de hidrogênio é favorecida à baixas pressões. Desta forma, a análise da temperatura de equilíbrio na RA do metano foi realizada somente para a pressão de 1 bar, permitindo uma análise mais detalhada. A Figura 4.5 mostra a temperatura de equilíbrio como uma função das razões molares de O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 em diferentes temperaturas iniciais, mantendo a pressão constante em 1 bar. Para uma melhor compreensão dos resultados das Figura 4.5, a Figura 4.6 foi adicionada para demonstrar, de forma mais detalhada, a influência da temperatura de entrada (TI), e das razões molares de O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 na razão TE/TI (temperatura de equilíbrio/temperatura de entrada). A Figura 4.6(a) mostra a razão de TE/TI como uma função da razão O_2/CH_4 para diferentes temperaturas de entrada, a uma razão de H_2O/CH_4 constante, *i.e.*, $H_2O/CH_4=5$. A Figura 4.6(b), ao invés, mostra a razão TE/TI como uma função da razão H_2O/CH_4 para diferentes razões de O_2/CH_4 , à uma temperatura de entrada de $1000^\circ C$. A partir das Figuras 4.5 e 4.6, a temperatura de equilíbrio é fortemente influenciada pela razão de O_2/CH_4 . A razão TE/TI aumenta com a quantidade de oxigênio alimentado [Figura 4.6(a)]. Isso já era esperado, uma vez que o oxigênio alimenta a reação de oxidação responsável pelo aumento da temperatura. Por outro lado, a razão H_2O/CH_4 tem uma pequena influência na temperatura de equilíbrio, como é claramente visível na Figura 4.6(b). Embora a temperatura de equilíbrio aumente com a temperatura de entrada, como esperado, (Figura 4.5), a razão TE/TI decresce com o aumento da TI, como mostrado na Figura 4.6(a). A

palavra “isotérma” na Figura 4.6(a) e (b) significa que TI é igual a TE , e não necessariamente implica em um perfil de temperatura constante ao longo do reator.

A Figura 4.6 mostra regiões onde existe uma predominância das reações exotérmicas ou das reações endotérmicas. Quando $TE/TI > 1$ há uma predominância das reações exotérmicas sobre as reações endotérmicas, assim a mistura reativa na saída do reator atinge uma temperatura maior se comparada com a temperatura na entrada. Neste caso as reações endotérmicas são completamente sustentadas energeticamente pelas reações exotérmicas, que fornecem uma energia extra que causa o aumento da temperatura do sistema, desde que, por causa da restrição adiabática, nenhum calor pode ser trocado com as vizinhanças. A condição em que $TE/TI > 1$ ocorre principalmente para altos valores da razão O_2/CH_4 e baixas temperaturas de entrada [veja a Figura 4.6(a)]. Entretanto, quando $TE/TI < 1$ as reações endotérmicas predominam, desta forma há uma redução na temperatura de equilíbrio do sistema, que ocorre principalmente em condições de temperaturas de entrada e razões O_2/CH_4 baixas [Figura 4.6(a)]. Quando $TE/TI = 1$, as reações endotérmicas e exotérmicas são balanceadas energeticamente, desta forma a temperatura da corrente de saída (equilíbrio) se iguala a temperatura de entrada. As condições em que isto ocorre foram indicadas na Figura 4.6 por meio da legenda como sendo “isoterma”. Entretanto deve-se destacar que a palavra “isoterma” na Figura 4.6 não implica em um perfil de temperatura constante ao longo do reator.

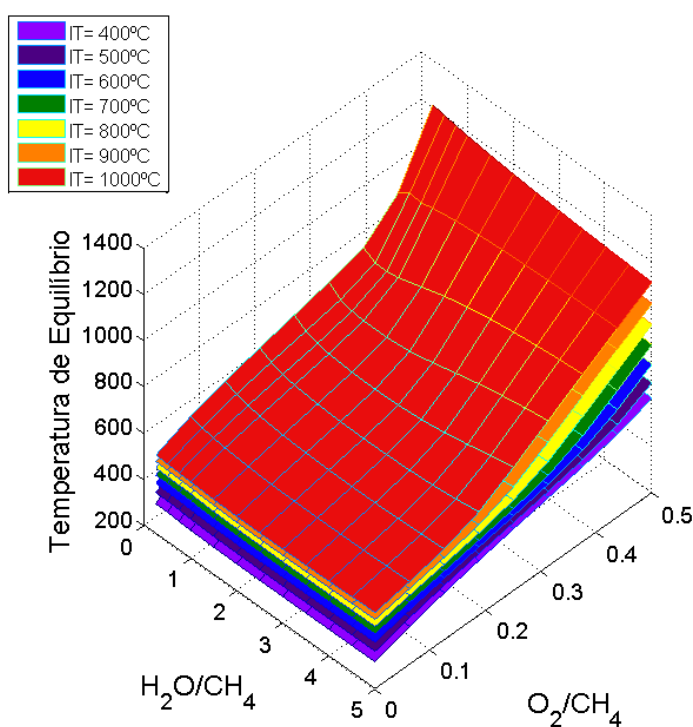


Figura 4.5: Temperatura de equilíbrio como função das razões molares de alimentação H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes temperaturas de entrada a 1 bar.

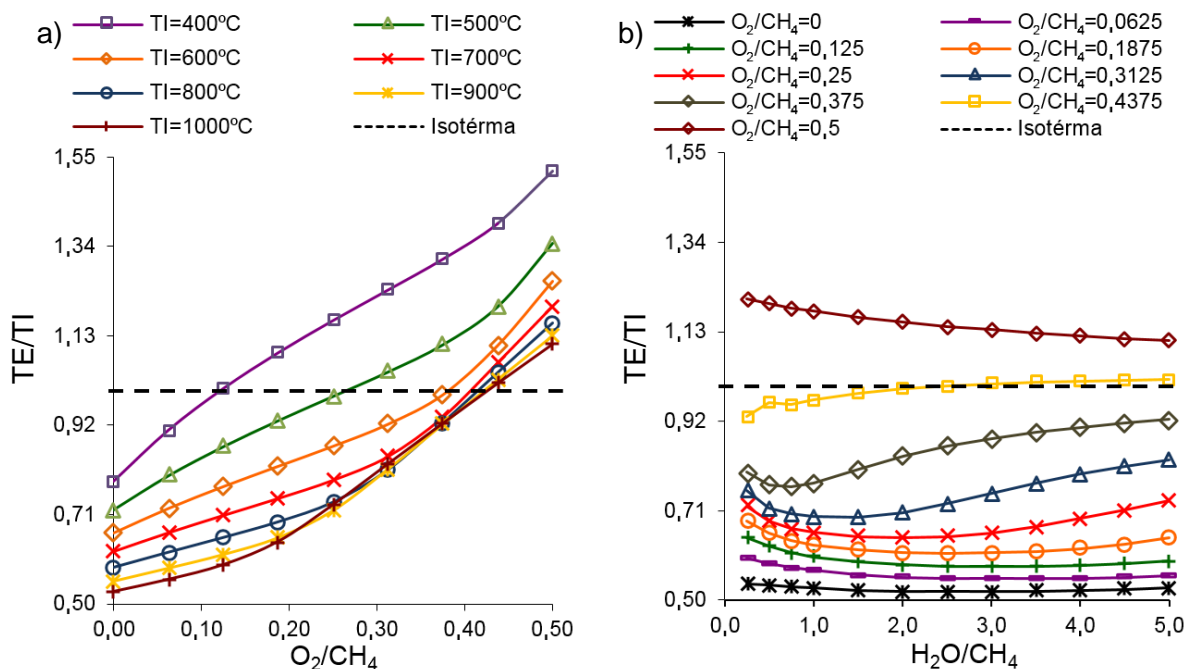


Figura 4.6: Razão temperatura de equilíbrio/temperatura de entrada (TE/TI): (a) como uma função da razão molar de alimentação O_2/CH_4 em diferentes temperaturas de entrada, à uma razão molar de alimentação $H_2O/CH_4=5$; (b) como uma função da razão molar de alimentação H_2O/CH_4 em diferentes razões molares de alimentação O_2/CH_4 , à uma temperatura de entrada de $1000^\circ C$.

4.3.6. Condições ótimas de produção de hidrogênio

As razões de alimentação de reagentes (O_2/CH_4 e H_2O/CH_4), temperatura de entrada (TI) e pressão do sistema (P) são as condições operacionais da reforma autotérmica do metano. Desta forma, estes parâmetros devem ser otimizados para maximizar a produção de hidrogênio. Embora, como foi mostrado na seção 4.3.1, o aumento da TI , o aumento da razão H_2O/CH_4 e a redução da P favorecem a produção de hidrogênio. Assim, TI e H_2O/CH_4 devem ser ajustados em seus limites superiores e P em seu limite inferior. Todos os limites devem levar em conta os limites operacionais do equipamento utilizado para a realização da reação. A razão molar H_2/CH_4 exibe um máximo com relação a razão molar de O_2/CH_4 . Por exemplo, na Figura 4.1(d), à $TI = 1000^\circ C$, $P = 1$ bar e $H_2O/CH_4 = 5$, a produção máxima de hidrogênio é encontrada para uma razão de O_2/CH_4 de aproximadamente 0,2. Portanto, a razão O_2/CH_4 é o parâmetro a ser otimizado. Para obter os valores ótimos de O_2/CH_4 para maximizar a produção de H_2 é necessário fixar os valores dos parâmetros restantes (H_2O/CH_4 , TI e P). Empregando um método estocástico iterativo de busca direta, deixando como variável livre a razão de O_2/CH_4 , o equilíbrio químico e de fases simultâneo é calculado em cada iteração. O processo iterativo termina quando a variação da razão molar de H_2/CH_4 é menor que $1E-8$. A Figura 4.7(a)

mostra os valores ótimos da razão O_2/CH_4 para a máxima produção de hidrogênio como uma função da T_I para diferentes valores da razão de H_2O/CH_4 . As Figuras 4.7 (b)-(d), mostram, respectivamente, os valores das razões molares de H_2/CH_4 e CO/CH_4 , e a temperatura no equilíbrio correspondentes às condições ótimas reportadas na Figura 4.7(a). Para todos os resultados deste conjunto de otimizações foi observado que a conversão do metano se estabeleceu em torno de uma faixa muito restrita, *i.e.*, entre 97,3% e 98,4%. Por esta razão, nenhum gráfico foi incluído para a conversão do metano como foi realizado para os demais parâmetros avaliados. Pontos “isotérmicos” ($T_E=T_I$), indicados na Figura 4.7 pelo símbolo “+” [Figuras(a)-(c)] ou por uma linha pontilhada [Figura 4.7(d)], e pela palavra “isoterma” em tais gráficos, foram obtidos a partir de uma regressão linear para cada curva de H_2O/CH_4 constante na Figura 4.7(d).

A maximização da entropia sobre condições de pressão e entalpia constantes implica que todos os pontos de equilíbrio calculados representam processos reativos termoneutros (adiabáticos), requerendo a realização de uma única otimização. O método da minimização da energia livre de Gibbs, que obtém os pontos de equilíbrio em condições de pressão e temperatura constantes, torna possível calcular, de uma forma direta, somente os pontos em que $T_E=T_I$, *e.g.*, os pontos indicados como sendo “isotérmicos” na Figura 4.6. Entende-se “de uma forma direta” a realização de uma “única otimização”. Na verdade, o método da minimização de Gibbs também pode ser utilizado para obter todos os pontos, *e.g.*, contidos na Figura 4.6. Entretanto, para a maioria dos pontos, *i.e.*, para aqueles não indicados como sendo “isotérmicos” na Figura 4.6, o cálculo de um único ponto de equilíbrio requereria a aplicação do método de minimização de Gibbs diversas vezes, *i.e.*, a utilização de um método iterativo. Neste sentido nós dizemos que, para um reator adiabático operado em regime estacionário, o método da maximização da entropia obtém diretamente o equilíbrio químico e de fases, enquanto que o método de minimização de Gibbs não. Em contraste, a maximização de entropia não seria direta (requereria várias otimizações) se um ponto de equilíbrio isotérmico isolado (sem a necessidade de impor a condição adiabática) devesse ser calculado. Em tal caso, o método da minimização de Gibbs requereria a condução de uma única otimização, e seria mais conveniente que o método de maximização de entropia. O tempo computacional de uma única otimização da maximização da entropia é similar aquele para a minimização de Gibbs (menor que um segundo em nossa experiência, *i.e.*, usando um computador intel® core i3, 4,00 GB de ram e 2,40 GHz).

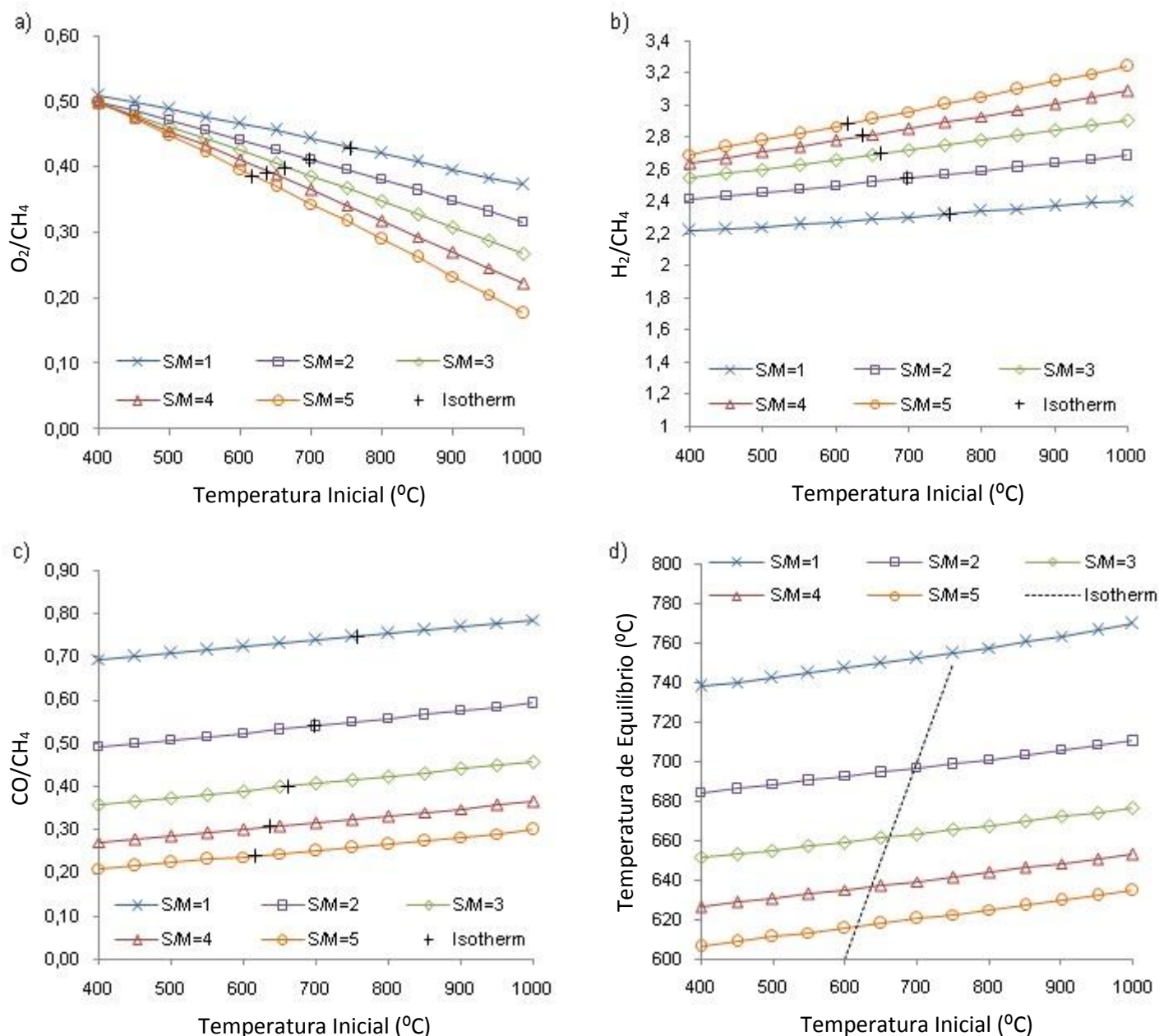


Figura 4.7: Dados ótimos para diferentes razões molares de alimentação H_2O/CH_4 em função da temperatura inicial à 1 bar para os seguintes parâmetros: (a) O_2/CH_4 , (b) H_2/CH_4 , (c) Conversão do CH_4 , (d) Temperatura de equilíbrio.

4.3.7. Efeito da presença de inerte

Foi estudada a influência de inerte pela utilização de ar em substituição ao oxigênio puro. Foram realizados os mesmos cálculos de equilíbrio para a pressão de 1 bar, mantendo as composições de oxigênio, e os demais componentes (vapor d'água e metano), adicionando o nitrogênio na proporção encontrada no ar atmosférico. A partir dos resultados destes cálculos foram gerados gráficos comparativos dos parâmetros avaliados anteriormente.

O primeiro parâmetro avaliado foi a quantidade de hidrogênio produzida. A Figura 4.8 compara os resultados para a utilização de oxigênio puro e ar. Como é ilustrado, a produção de hidrogênio é ligeiramente maior quando se é utilizado ar em altas temperaturas iniciais e ligeiramente menor em baixas temperaturas iniciais, se comparado com o resultado obtido quando utilizado oxigênio puro. Também pode ser visto que as condições para a máxima produção de hidrogênio quando utilizado ar são ligeiramente diferentes se comparadas quando utilizado oxigênio puro, ocorrendo em uma menor razão O_2/CH_4 . Entretanto, estas diferenças não são muito significativas, não havendo nenhuma desvantagem na utilização de ar em detrimento à utilização de oxigênio puro.

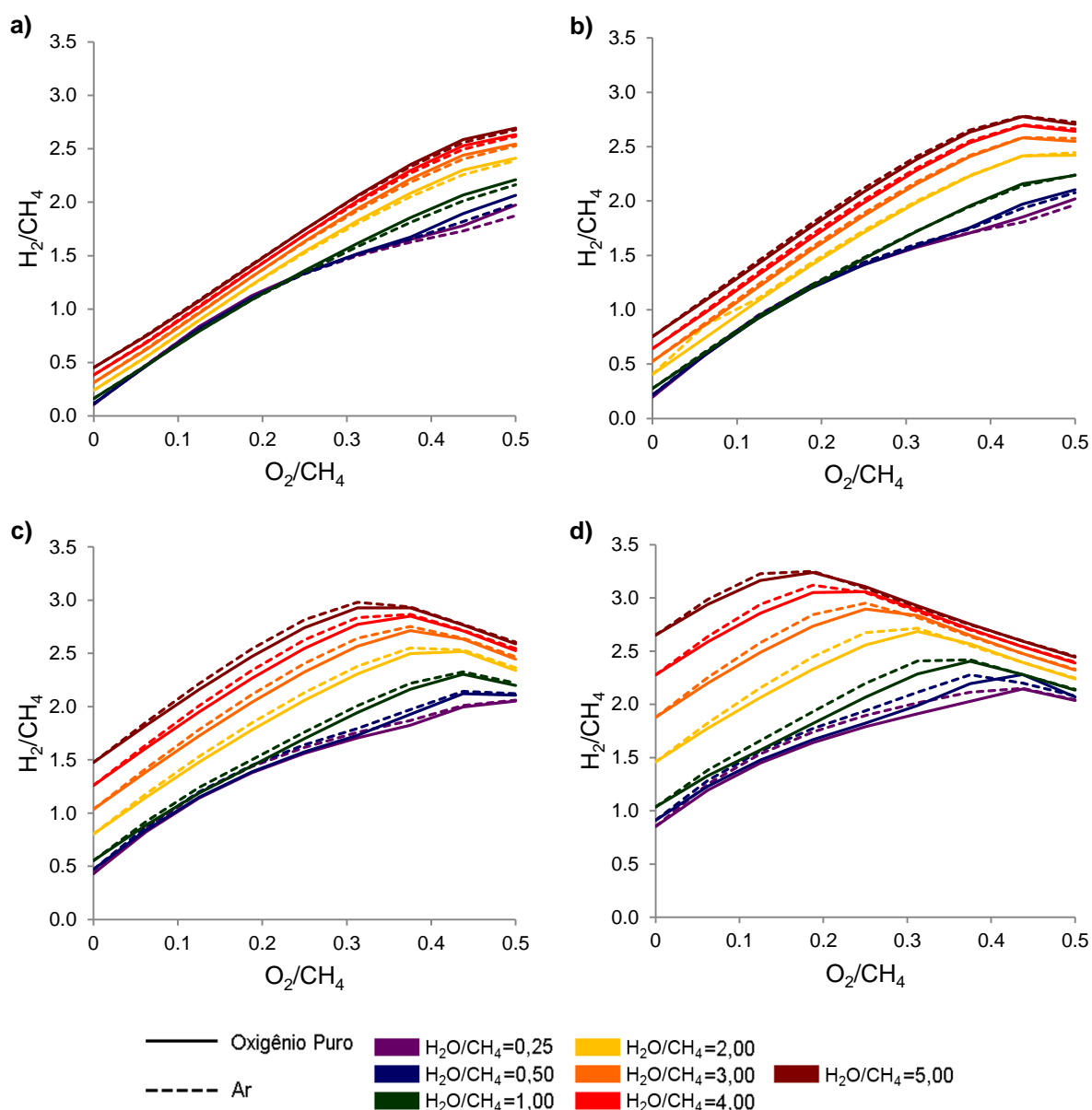


Figura 4.8: H_2/CH_4 como função da razão O_2/CH_4 em diferentes razões H_2O/CH_4 à pressão de 1 bar e em diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C.

A concentração do monóxido de carbono é avaliada na Figura 4.9. É notável a redução da formação de monóxido de carbono na presença do inerte para as maiores razões de O_2/CH_4 . Porém, esta redução é menos significativa para as maiores razões de H_2O/CH_4 , condição na qual há uma maior produção de hidrogênio. Comparando-se os gráficos da Figura 4.8 nota-se que a temperatura inicial pouco influencia na diferença encontrada entre a utilização de ar ou oxigênio puro na formação de CO.

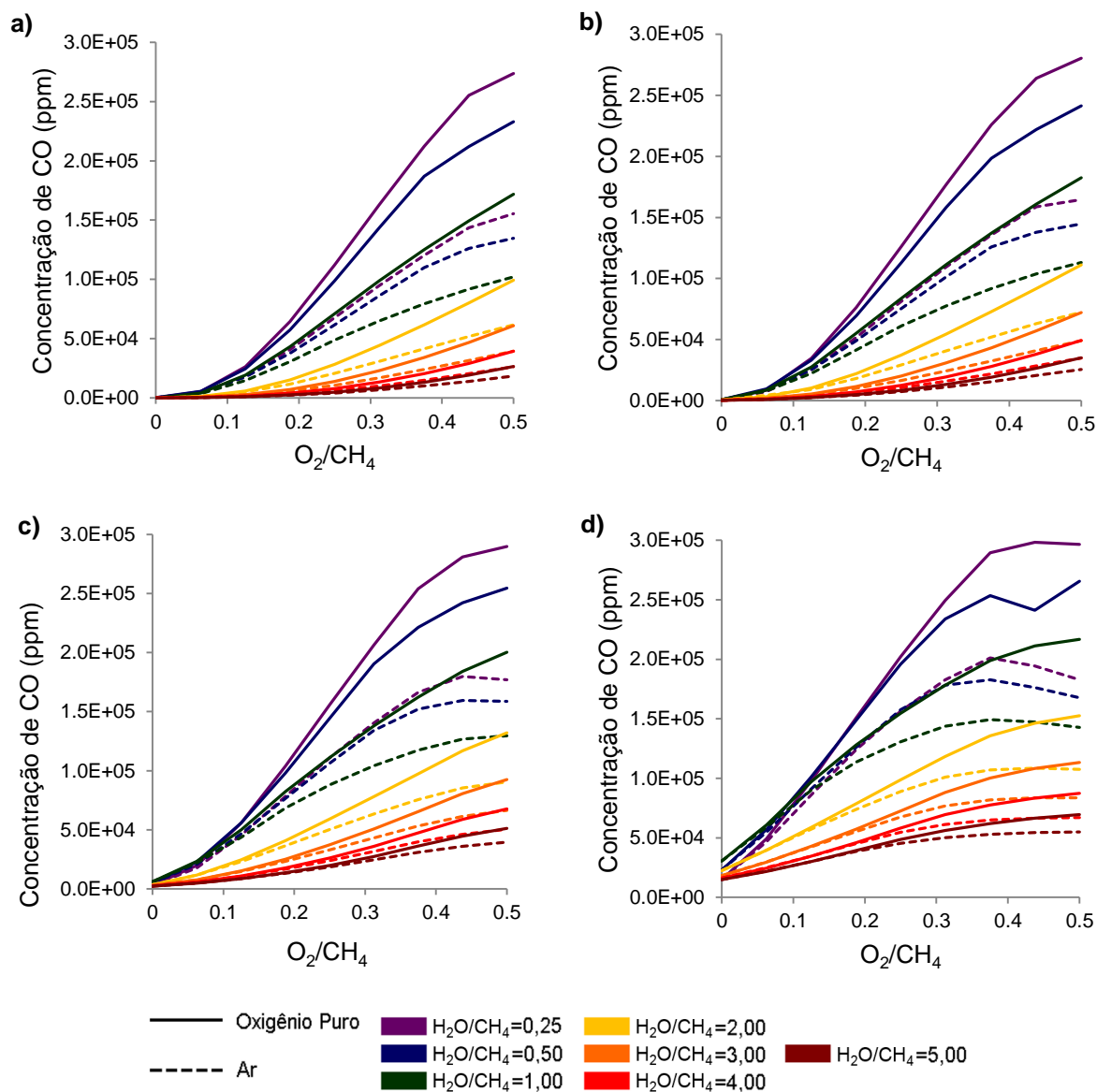


Figura 4.9: Concentração de CO em ppm como função da razão O_2/CH_4 em diferentes razões H_2O/CH_4 à pressão de 1 bar e temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C.

Já na Figura 4.10 é observado que há uma maior formação de carbono quando ar é utilizado. Porém, esta diferença é reduzida conforme é aumentada a temperatura inicial de reação e esta formação de carbono na utilização de ar também ocorre nas menores razões de H_2O/CH_4 , região em que a produção de hidrogênio é desfavorecida. Assim a formação de coque, do ponto de vista termodinâmico, pode ser inibida quando utilizado ar nas mesmas condições avaliadas na utilização de oxigênio puro.

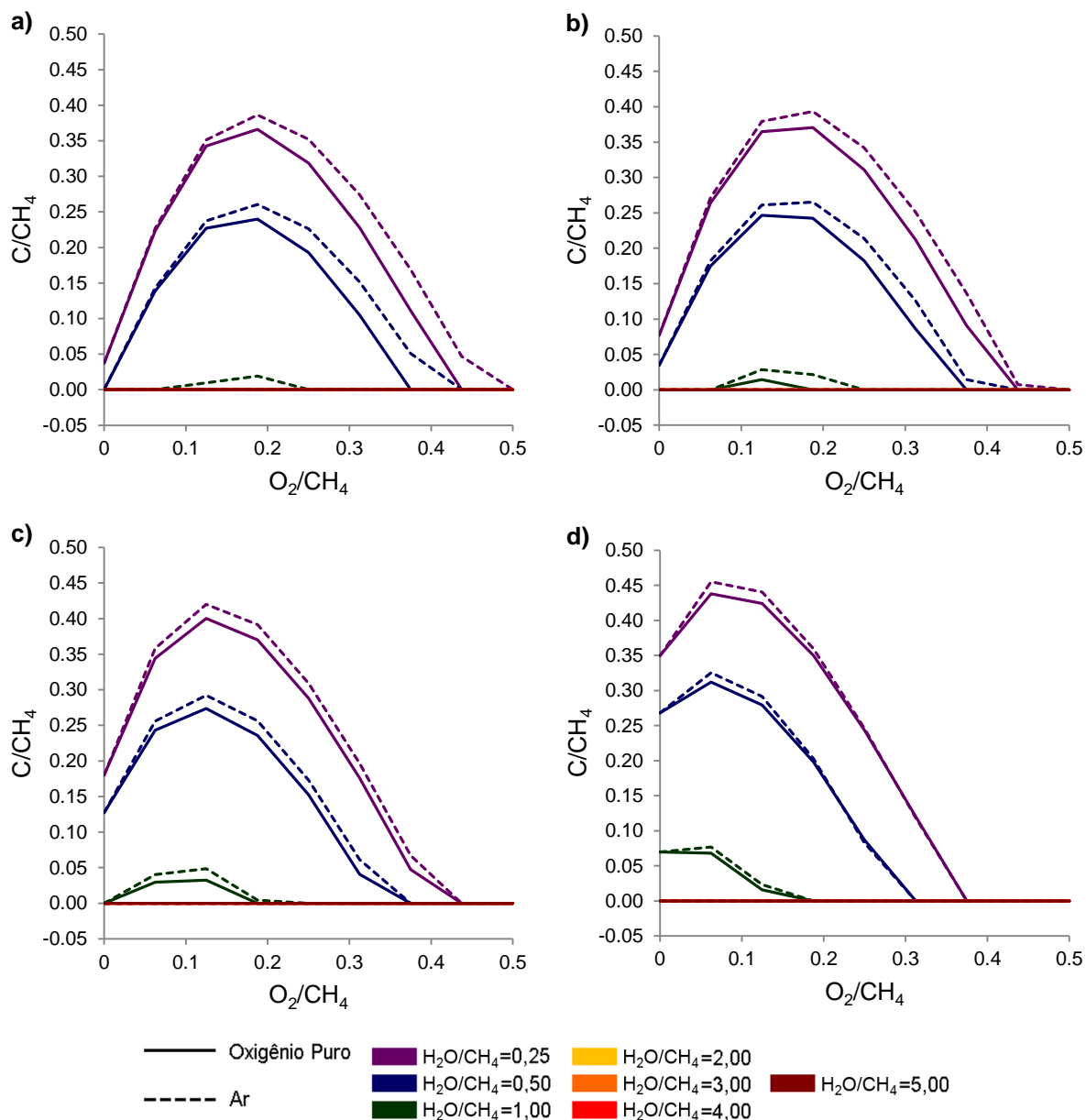


Figura 4.10: C/CH_4 como função da razão O_2/CH_4 em diferentes razões H_2O/CH_4 à pressão de 1 bar e em diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C.

A conversão do metano, ilustrada na Figura 4.11, é ligeiramente maior quando utilizado ar, sobretudo a altas temperaturas iniciais e baixas razões $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$.

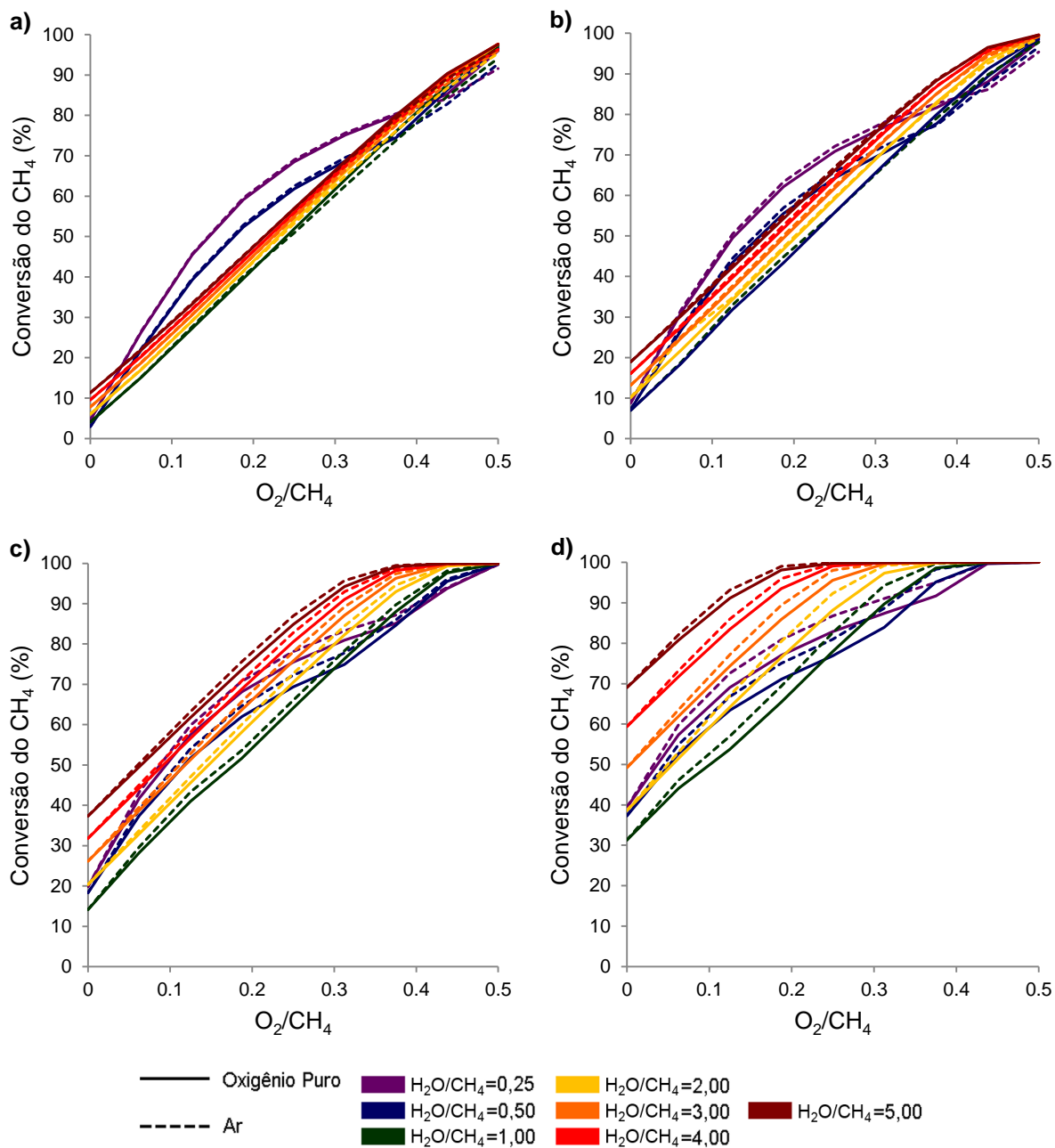


Figura 4.11: Conversão do metano como função da razão O_2/CH_4 em diferentes razões $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ à pressão de 1 bar e diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C.

Por fim, a Figura 4.12 compara a temperatura final do processo. Quando utilizado ar há um aumento da inércia térmica do processo devido à introdução do nitrogênio. Ou seja, a temperatura de equilíbrio do processo se aproxima mais da temperatura inicial na utilização do ar quando comparada com a utilização do oxigênio puro. Isto fica claro ao se observar as Figuras 4.12(a) e 4.12(d), no primeiro gráfico a temperatura de equilíbrio na utilização do ar é menor, onde a temperatura inicial é a menor, no último gráfico a temperatura de equilíbrio na utilização do ar é maior quando não ultrapassa o valor da temperatura inicial de 1000°C.

De forma geral, a composição da corrente dos produtos é alterada devido à mudança na pressão parcial dos componentes do sistema, que por sua vez se deve a presença do inerte quando utilizado o ar. Além disso, o processo adquire uma inércia térmica maior, concedida pela introdução desse inerte.

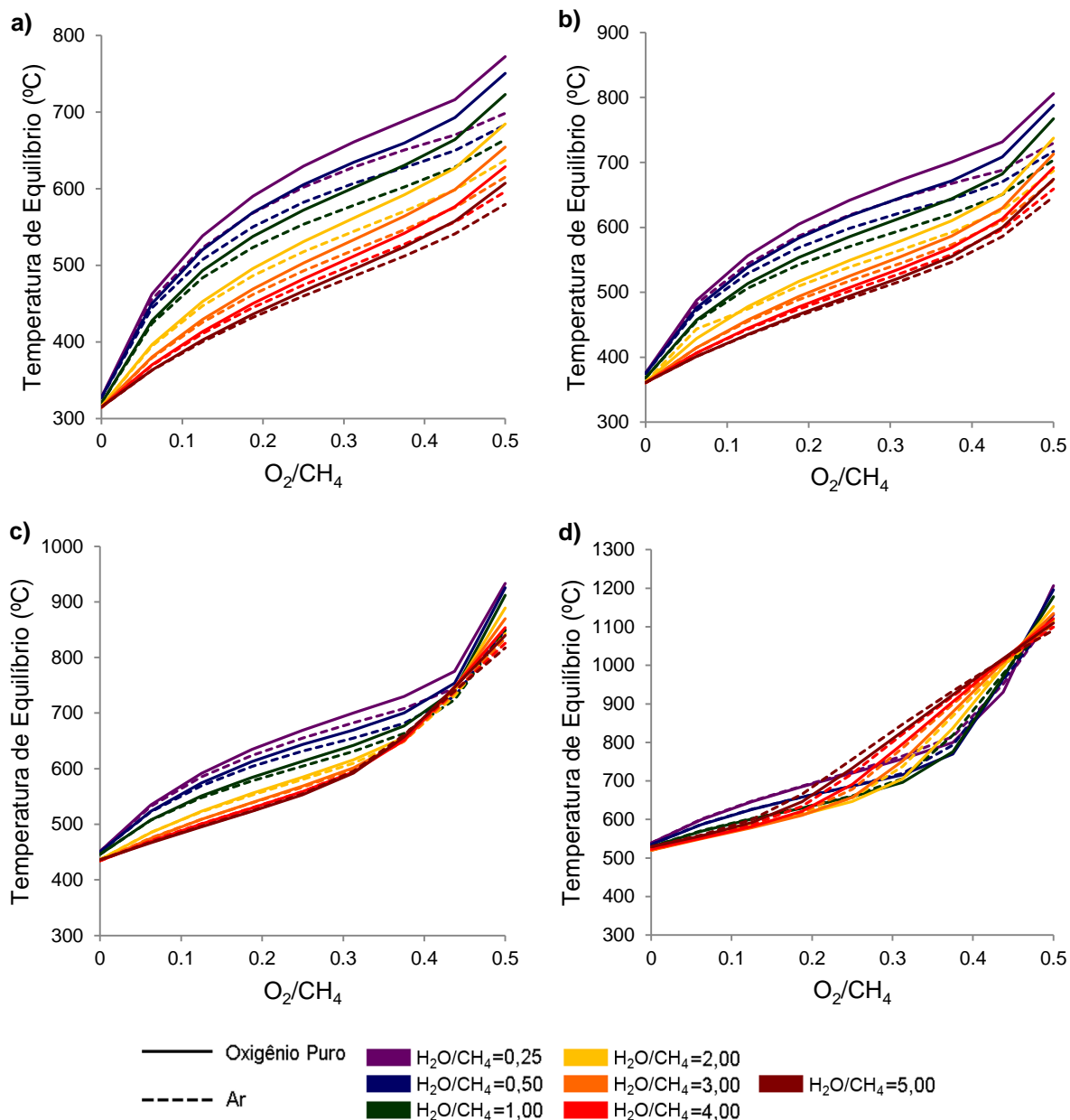


Figura 4.12: Temperatura de equilíbrio como função da razão O_2/CH_4 em diferentes razões H_2O/CH_4 à pressão de 1 bar e diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C.

4.3.8. Produção de gás de síntese

O gás de síntese é um intermediário essencial na produção de muitos produtos químicos primários, podendo ser também utilizado na síntese de Fischer-Tropsch para a produção de combustíveis líquidos. A utilidade do gás de síntese é determinada por certos parâmetros que definem seu uso em cada tipo de síntese. Um destes parâmetros é a razão H_2/CO , que na síntese de metanol deve ser em torno de 2 (WANG *et al.*, 2008). Segundo Vasconcelos (2006) este valor é também preferencial para as aplicações GTL baseadas

na síntese de Fischer-Tropsch. Segundo Wang *et al.* (2008) em sínteses de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas (FTBT) a razão de H_2/CO útil é de 2,15 quando utilizado um catalisador a base de cobalto, porém quando utilizado um catalisador a base de ferro esta razão cai para aproximadamente 1,7 (DRY, 2002).

A Figura 4.13 mostra a razão H_2/CO obtida pela análise termodinâmica como uma função das razões O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais. Analisando-se os gráficos nas Figuras 4.13(a)-(d), nota-se que o aumento da temperatura inicial reduz significativamente a razão H_2/CO . Para a temperatura inicial de $400^\circ C$ o valor máximo desse parâmetro é de aproximadamente 1755, enquanto que para a temperatura inicial de $1000^\circ C$ este valor é de aproximadamente 34. O aumento da razão O_2/CH_4 também reduz de forma abrupta o parâmetro observado. Isto pois na presença de oxigênio forma-se uma maior quantidade de CO_2 , se comparado com a formação de CO . A razão H_2/CO tende a aumentar com o aumento da razão H_2O/CH_4 , sobretudo na região onde as razões de O_2/CH_4 são mais baixas. Como é visto na literatura, a faixa da razão de H_2/CO útil para a realização de sínteses se encontra entre 1,7 a 2,15. Somente foram encontrados valores dentro desta faixa para $H_2O/CH_4=0,25$, O_2/CH_4 em torno de 0,50 e pressões acima de 28 bar (exceto para a temperatura inicial de $1000^\circ C$, onde todas as pressões de operação avaliadas apresentaram valores dentro desta faixa) sendo que o menor valor encontrado foi de aproximadamente 2,10.

Reações de Fischer-Tropsch conduzidas a altas temperaturas (FTAT) permitem que o dióxido de carbono também seja convertido em produtos. Este tipo de reação é utilizado na produção de gasolina e olefinas leves. Portanto, outro parâmetro encontrado na literatura para a caracterização do gás de síntese é a razão $H_2/(2CO+3CO_2)$. Segundo Dry (2002) caso a razão $H_2/(2CO+3CO_2)$ seja igual a 1,05 todo o H_2 , CO e CO_2 pode, em princípio, ser convertido em produtos de síntese.

O parâmetro $H_2/(2CO+3CO_2)$ é examinado na Figura 4.14 onde é apresentado como uma função das razões O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais. De acordo com os gráficos apresentados nesta figura, este parâmetro geralmente aumenta com a redução da pressão e o aumento da temperatura inicial. Os maiores valores da razão $H_2/(2CO+3CO_2)$ são encontrados sempre para os menores valores das razões O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 . Desta forma, os menores valores do parâmetro avaliado se encontram para os maiores valores de O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 , sendo que esta região é pouco influenciada pela pressão ou temperatura inicial. Em todas as condições de temperatura inicial e pressão foram encontrados valores próximos ao ideal, 1,05. Desta forma, para se adequar

o gás de síntese para a utilização em FTAT basta realizar o ajuste adequado das razões de O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 .

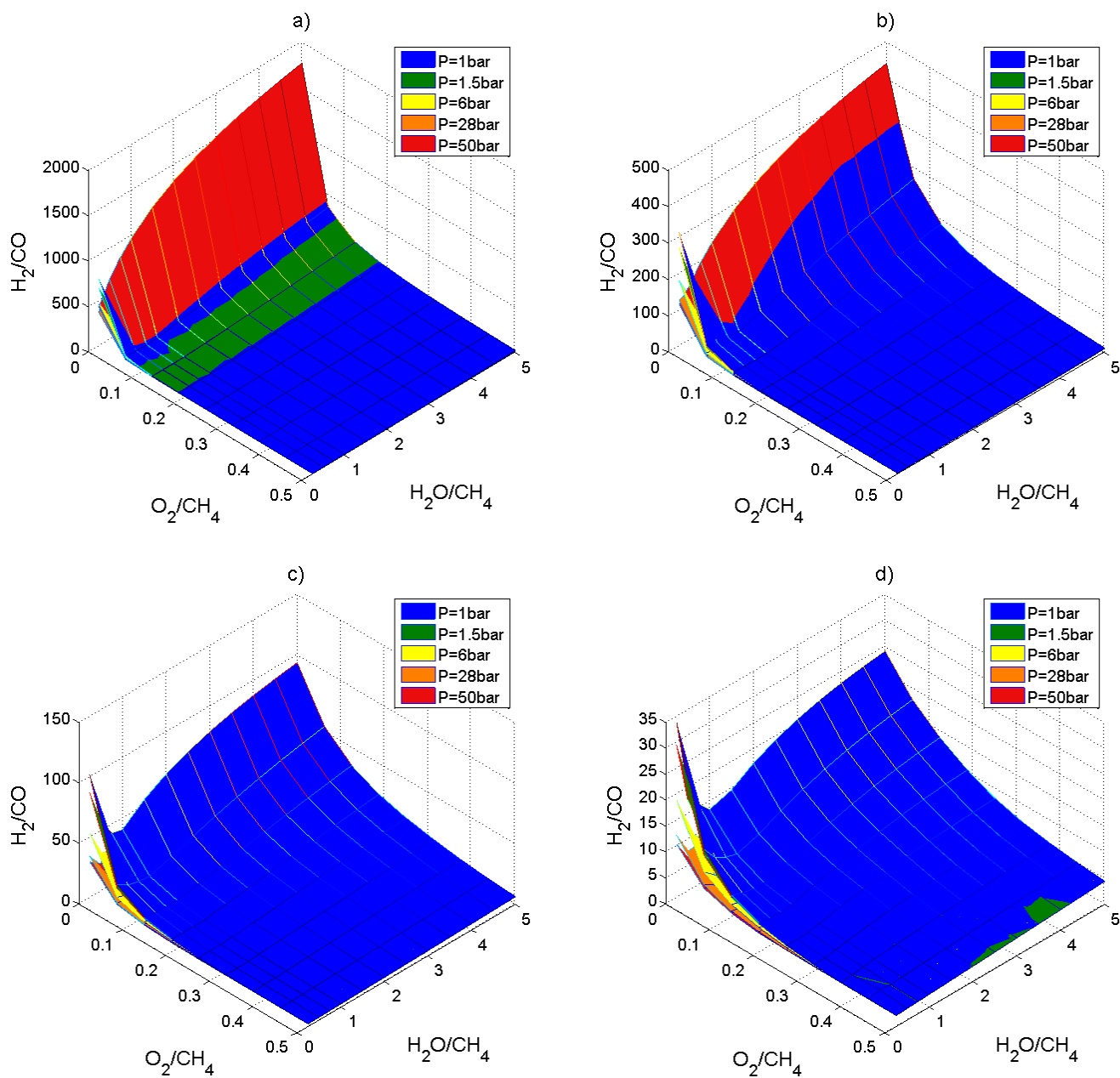


Figura 4.13: H_2/CO como função das razões H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 700°C e d) 1000°C.

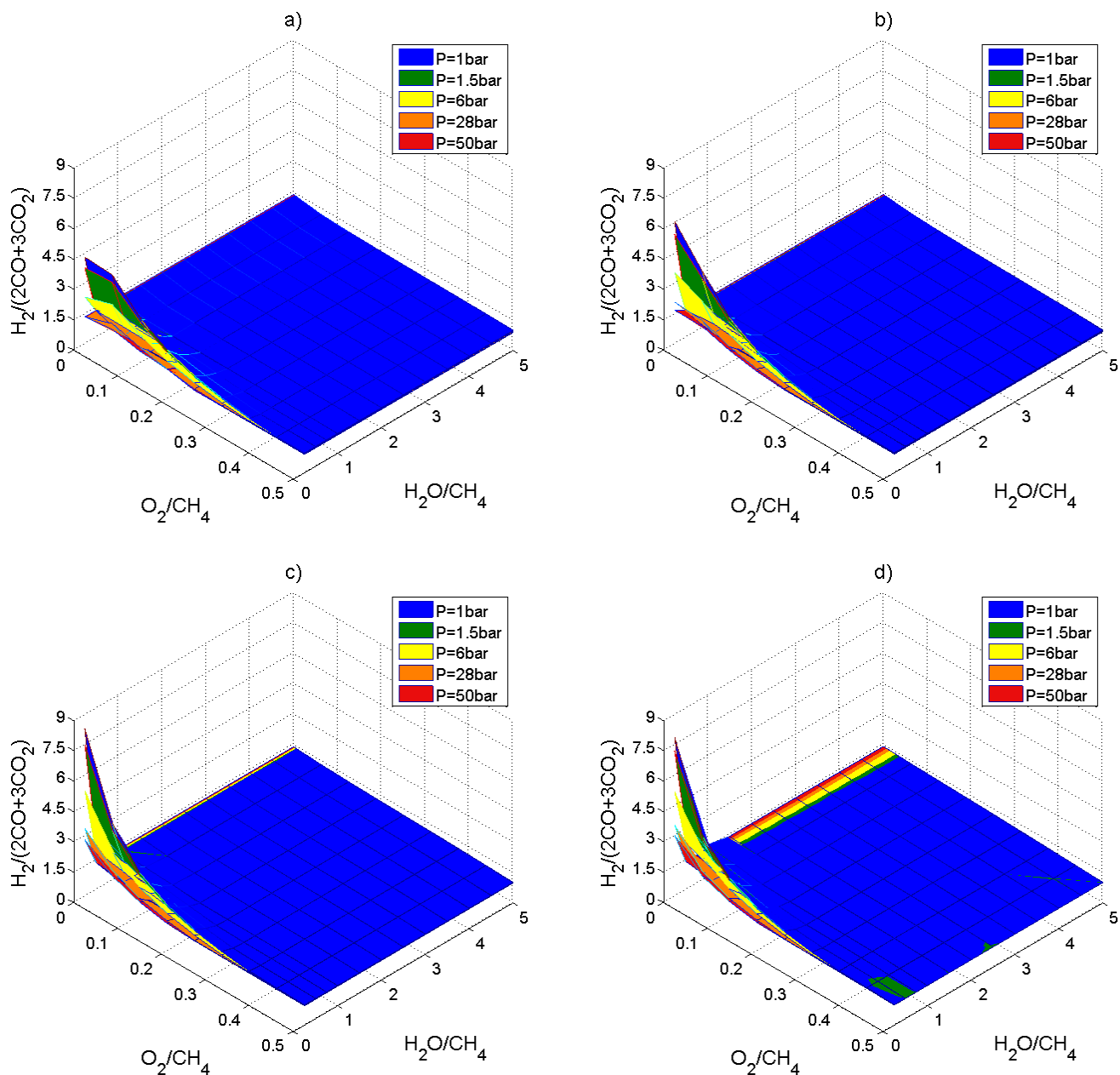


Figura 4.14: $H_2/2CO+3CO_2$ como função das razões H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 em diferentes pressões e temperaturas iniciais: a) $400^\circ C$, b) $500^\circ C$, c) $700^\circ C$ e d) $1000^\circ C$.

4.3.9. Comparação com dados experimentais da literatura

Grande parte dos estudos experimentais da reforma autotermica do metano não são conduzidos em condições termoneutras, em reatores adiabáticos, (SOUZA & SCHMAL, 2005; GAO *et al.*, 2008; CHANG *et al.*, 2010; DIAS & ASSAF, 2004; SANTOS *et al.*, 2010; AYABE *et al.*, 2003; SOUZA *et al.*, 2010; DANTAS *et al.*, 2010; RUIZ *et al.*, 2008). Ayabe *et al.* (2003) conduziram um estudo experimental da reforma catalítica autotermica do metano e do propano para diferentes metais suportados. Estes autores utilizaram um

reator tubular de quartz de leito fixo e conduziram os experimentos para uma razão molar de H_2O/CH_4 constante ($H_2O/CH_4=2,5$), temperaturas constantes, na faixa de 300 a 850°C, e razões molares de O_2/CH_4 entre 0.1 e 1.0. Nitrogênio foi alimentado no reator para manter a velocidade espacial do reator constante. Aplicando a metodologia da maximização da entropia na análise termodinamica para uma razão molar de 2,5, uma razão de O_2/CH_4 de 0,1 e uma razão molar de nitrogênio-metano (N_2/CH_4) de 2,4, *i.e.*, uma das condições utilizadas por Ayabe *et al.* (2003), foi possível calcular uma série de pontos de equilíbrios correspondentes à operação adiabática do reator. Um dos pontos calculados ocorre em uma condição em que a temperatura de equilíbrio é igual à temperatura de entrada (TE/TI) e assim pode ser indicado como um ponto “isotérmico”. A Figura 4.15 compara as conversões calculadas pela metodologia empregada neste trabalho e os dados experimentais obtidos por Ayabe *et al.* (2003) utilizando um catalisador com 10% em massa de Ni/Al₂O₃. De acordo com uma análise termodinamica realizada pelos autores, mas não demonstrada, os resultados para este catalisador são aqueles que mais se aproximam do equilíbrio termodinamico.

Pode ser visto na Figura 4.15 que para a temperatura de 400°C a conversão do metano no equilíbrio calculada neste trabalho é próxima àquela obtida experimentalmente. Tal temperatura é proxima da condição “isotérmica” (TE=TI) e adiabática, a qual ocorre à uma temperatura de entrada de 409°C. Abaixo desta temperatura a conversão calculada para a condição adiabática é maior que aquela obtida experimentalmente para a condição isotérmica. Isto ocorre pois nesta região há uma predominância das reações exotérmicas. Na condição adiabática, existe um aumento de temperatura e um conseqüente aumento da conversão do metano. Na condição isotérmica existem perdas de calor (*i.e.*, troca de calor entre o reator e as vizinhanças) para manter a temperatura constante, o que leva, conseqüentemente, a uma redução na conversão do metano. Acima da condição isotérmica e termoneutra, a conversão calculada para a condição adiabática é menor que aquela obtida experimentalmente, na condição isotérmica, pois nesta região há uma predominancia das reações endotérmicas. Em condições adiabáticas, há um decrescimo na temperatura, o que limita a conversão do metano. Na condição isotérmica há um aumento na conversão devido ap suprimento de energia externo para manter a temperatura do sistema.

Existem poucos trabalhos na literatura que reportam um estudo experimental da reforma autotérmica do metano realizada inteiramente sobre condições termoneutras, reator adiabático (HOANG, *et al.*,2006). Hoang *et al.* (2006) conduziram estudos experimentais da reforma catalitica do metano usando um catalisador de niquel suportado em gamma alumina, com o objetivo de produzir hidrogênio. Os experimentos forma

baseados em uma análise teórica anterior realizado por Hoang e Chan (2004) a uma pressão de 1 atm e temperatura de entrada de 150 °C da mistura gasosa. As condições de alimentação foram variadas e ajustadas em faixas que assegurem que temperaturas operacionais entre 500 e 900°C. O reator foi alimentado com uma razão molar de ar-metano (Ar/CH_4) de 2,5 a 5,0 e uma razão molar de vapor d'água e metano ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$) entre 1 e 4.

A Figura 4.16 mostra uma comparação entre alguns dados experimentais obtidos por Hoang *et al.* (2006) e valores calculados pela metodologia proposta utilizando o método da maximização da entropia. Na Figura 4.16(a) pode ser visto que os dados de conversão calculados são geralmente muito próximos dos dados experimentais. A Figura 4.16(b) mostra que a quantidade de hidrogênio calculada é maior que a obtida experimentalmente, mas segue a mesma tendência: a quantidade máxima de hidrogênio obtida para cada razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ocorre para a mesma razão molar de Ar/CH_4 . A Figura 4.16(c) mostra que para os dados experimentais a máxima quantidade de monóxido de carbono é encontrada para um valor intermediário da razão molar Ar/CH_4 , enquanto que para os dados de equilíbrio termodinâmico a formação de monóxido de carbono aumenta com o aumento da razão molar de Ar/CH_4 . Embora a formação de monóxido de carbono exibe a mesma tendência a respeito da razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, *i.e.*, ambas as razões molares de CO_2/CH_4 calculadas e experimentais, decrescem com o aumento da razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. A Figura 4.16(d) mostra que a temperatura de equilíbrio é muito próxima àquela observada experimentalmente.

As diferenças entre os dados experimentais e dados de equilíbrio calculados podem ser atribuídos principalmente às restrições cinéticas, *i.e.*, devido aos experimentos não alcançarem o equilíbrio, extensões menores, incertezas experimentais e a incertezas presentes nos parâmetros de entrada utilizados nos cálculos de equilíbrio (propriedades termodinâmicas).

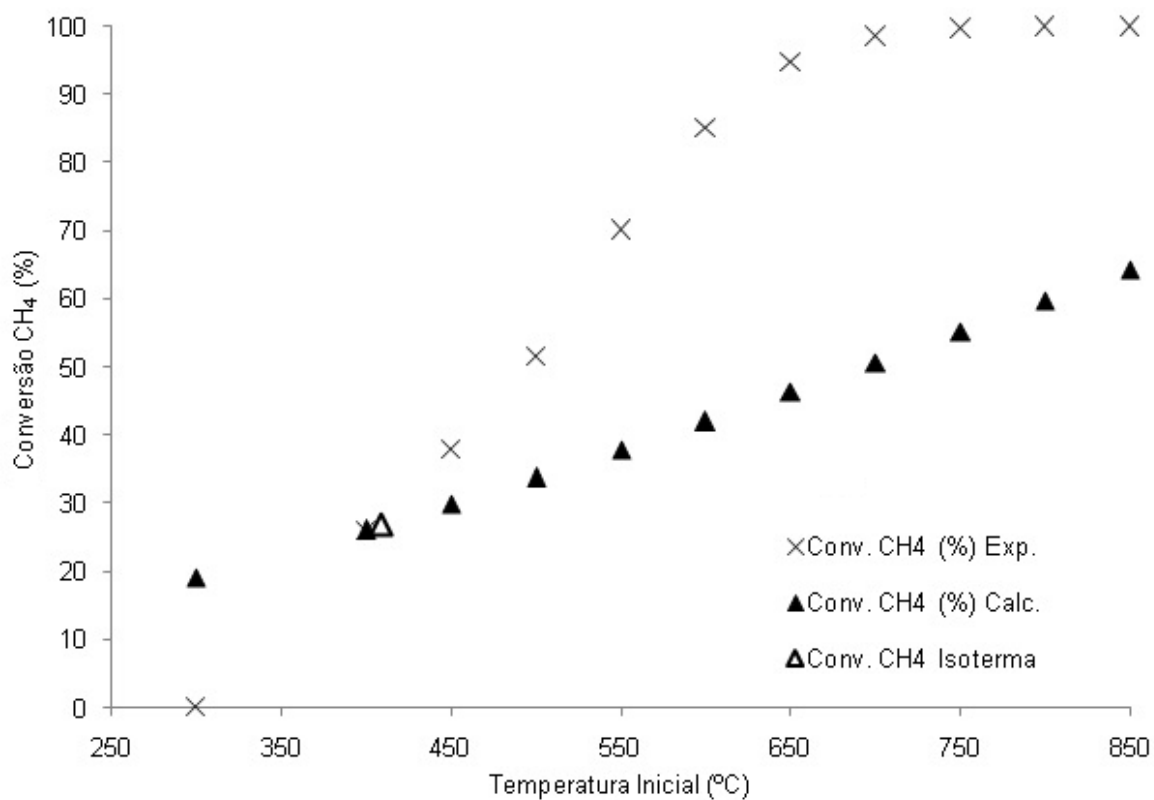


Figura 4.15: Comparação da conversão do CH₄ obtida experimentalmente por Ayabe *et al.* (2003) utilizando 10 wt.% Ni/Al₂O₃ com o cálculo do equilíbrio termodinâmico utilizando a metodologia proposta para H₂O/CH₄ = 2.5, O₂/CH₄=0.1 e N₂/CH₄ = 2.4.

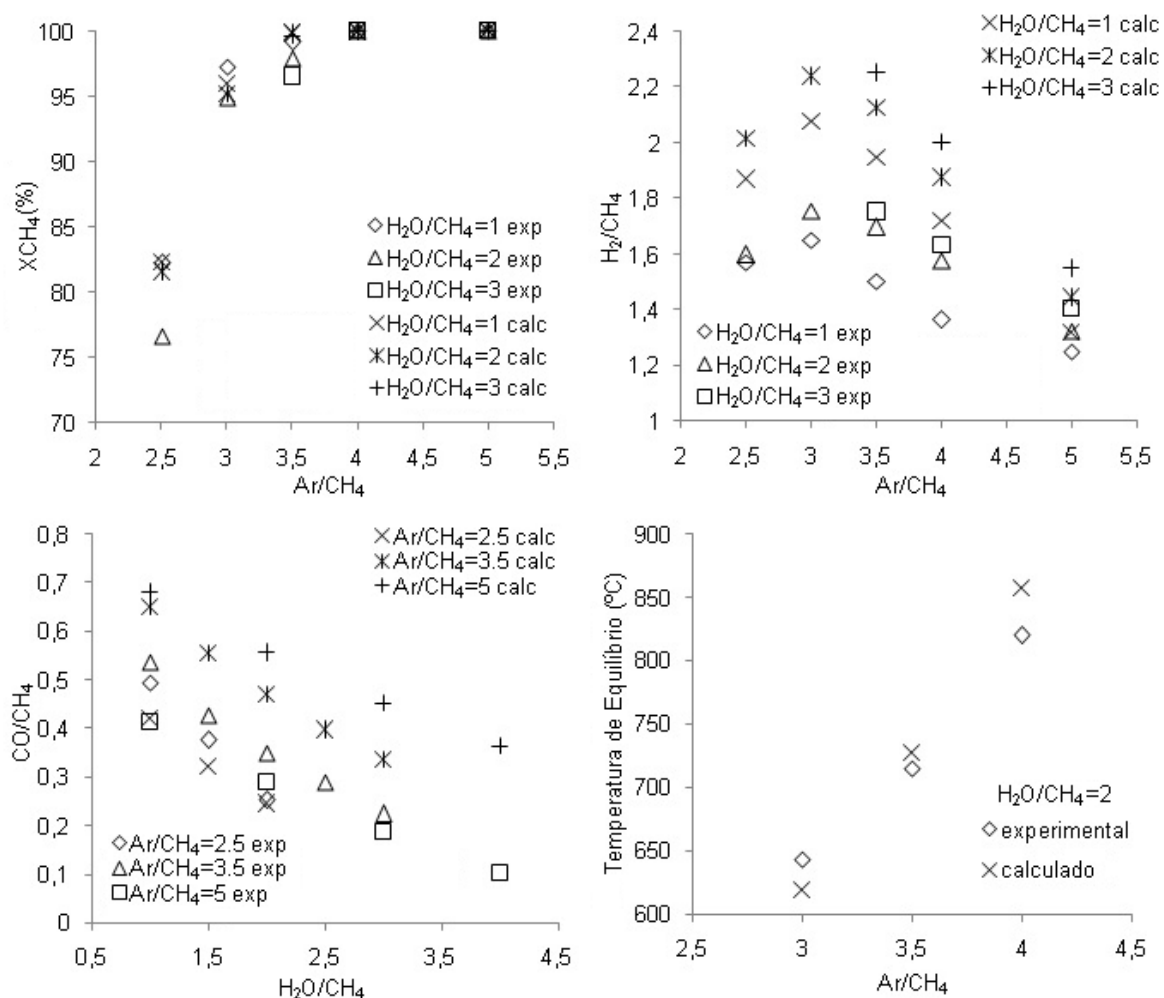


Figura 4.16: Comparação com os dados calculados obtidos pela metodologia utilizada e os dados experimentais obtidos por Hoang *et al.* (2006) para os seguintes parâmetros: (a) conversão do CH₄; (b) H₂/CH₄; (c) CO₂/CH₄ e (d) temperatura final (equilíbrio).

4.3.10. Simulações utilizando o enxame de partículas

A garantia de que a solução encontrada pelo método utilizado (GRG) seja a solução ótima global exige que o problema de otimização seja convexo. Rossi *et al.* (2011) demonstraram que ao considerar a capacidade calorífica constante o problema de otimização para o cálculo do equilíbrio químico e de fases via maximização da entropia para pressão e entalpia constante é convexo. Entretanto esta consideração não é feita nesse trabalho. O Apêndice D apresenta uma análise de convexidade do problema de maximização da entropia considerado neste trabalho. Segundo esta análise não é possível garantir a convexidade do problema.

Nesta seção são apresentados os resultados do cálculo do equilíbrio químico e de fases da reforma autotérmica do metano para alguns dos pontos avaliados neste estudo

utilizando um método estocástico, o enxame de partículas (EP). O Apêndice E apresenta detalhes da implementação do algoritmo EP realizada para o cálculo do equilíbrio químico e de fases

Nesta etapa foram utilizadas 100 partículas, sendo realizados 500 experimentos em cada caso. O tempo computacional de cada experimento foi de em torno de 30 segundos. Os parâmetros utilizados no EP são detalhados na Tabela 1.

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados nos experimentos numéricos com EP

c_1	1,5
c_2	1,5
ω_0	1,0
ω_f	0,1
Número de partículas	100
Número mínimo de permanência	20
Número máximo de permanência	80
Número máximo de iterações	5000000

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos para cada caso foi utilizado um dos parâmetro denominado robustez que é definido como a razão entre o número de experimentos que atingiram um valor da função objetivo (FO) dentro de uma margem de 5% comparado ao maior valor da função objetivo encontrada dentre todos os experimentos e o número total de experimentos realizados, ou seja:

$$\text{Robustez} = \frac{N^{\circ} \text{ de exp. que atingiram uma margem de 5\% da FO com maior valor}}{\text{Número total de experimentos}} 100\%$$

A Figura 4.17 apresenta gráficos comparativos do resultado da função objetivo, da entropia, para ambos os métodos de otimização utilizados, sendo que para o enxame de partículas são ilustrados somente os melhores resultados para cada caso. Além disso, é apresentada a porcentagem do número de experimentos que convergiram para um valor em torno 5% do maior valor alcançado para a função objetivo (robustez) em relação ao número total de experimentos para cada caso. Como pode ser visto nestes gráficos nenhum dos experimentos realizados com o enxame de partículas alcançou um valor da função objetivo acima daquele obtido pelo método GRG. Isto indica que os pontos ótimos encontrados pelo método GRG, utilizando o solver CONOPT2 no GAMS, representam os ótimos globais e não locais, apesar da não-convexidade observada para o modelo utilizado.

Entretanto, menos de 15% do valor das funções objetivos se aproximaram em 5% do valor máximo da função objetiva encontrada em cada caso. Isso mostra uma baixa robustez do algoritmo implementado, havendo portanto uma necessidade de uma análise mais aprofundada dos parâmetros do algoritmo utilizado e a possibilidade da utilização de outras versões do algoritmo de enxame de partículas.

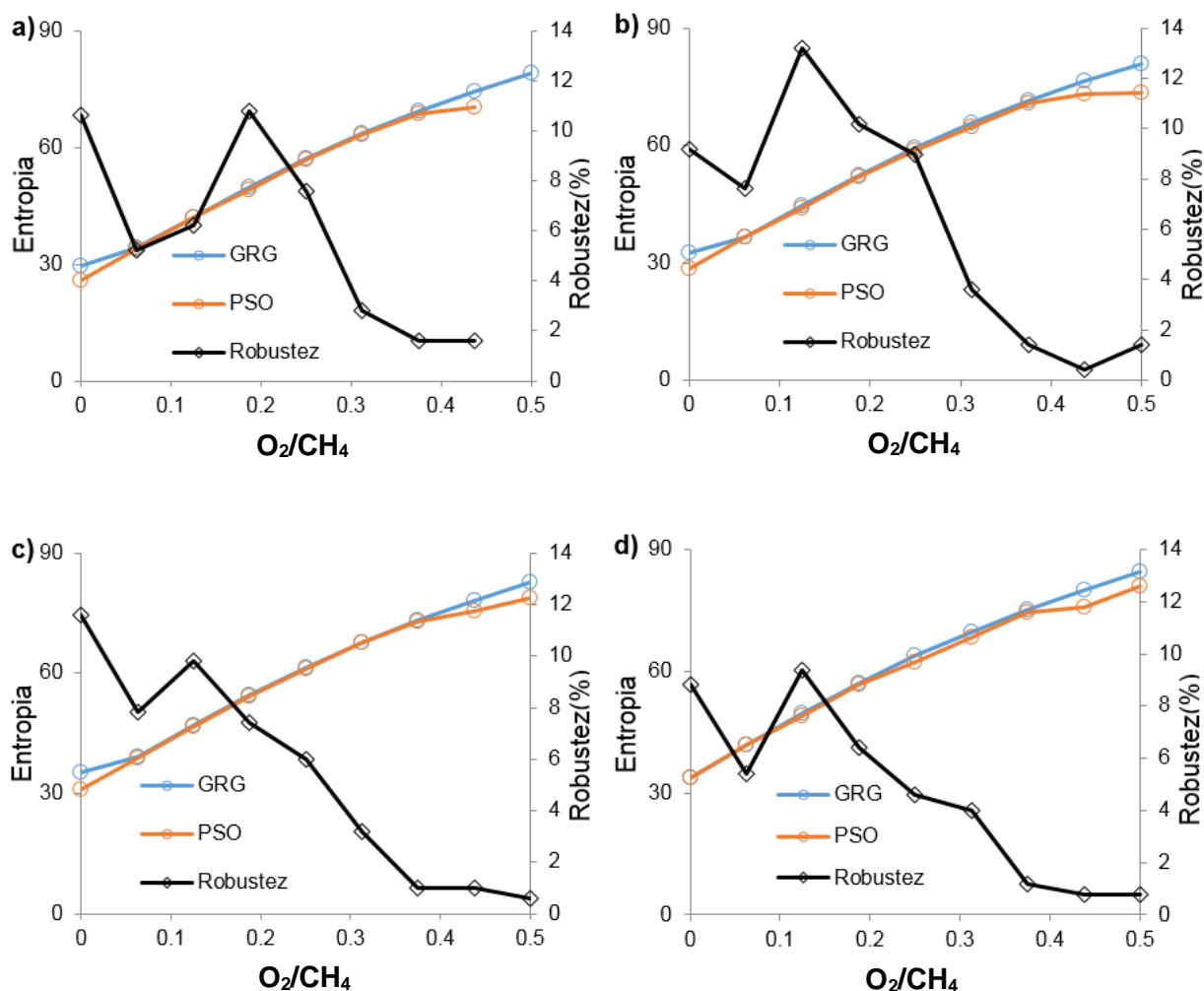


Figura 4.17: Entropia para o método GRG e enxame de partículas e a robustez do enxame de partículas como função da razão O_2/CH_4 para a pressão de 1 bar, temperatura inicial de $1000^\circ C$ e razão H_2O/CH_4 : a) 3,5, b) 4, c) 4,5 e d) 5.

4.4. CONCLUSÕES

Uma análise termodinâmica da reforma autotérmica do metano, conduzida por meio do método de maximização de entropia, foi realizada neste trabalho para encontrar as condições que maximizam a produção de hidrogênio, em uma ampla faixa de composições, temperatura e pressão. Os cálculos consideraram o equilíbrio químico e de fases

simultâneo (fase gasosa ideal em equilíbrio com uma fase de carbono sólido puro). O método da maximização da entropia pode encontrar diretamente o equilíbrio correspondente a condição termoneutra (adiabática). Isto por meio de uma única otimização que simultaneamente fornece a composição e a temperatura de equilíbrio. Uma comparação com dados experimentais da literatura, obtidos em condições adiabáticas, mostraram grandes similaridades com os dados de equilíbrio calculados em condições de pressão e entalpia constantes.

As principais conclusões oriundas do presente estudo são as seguintes:

- Baixa pressão, altas razões mols de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ e altas temperaturas de entrada favorecem a produção de hidrogênio;
- A produção de hidrogênio pode ser maximizada pelo ajuste apropriado da razão molar de O_2/CH_4 . A razão ótima de O_2/CH_4 decresce com o aumento de ambos a temperatura de entrada e a razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$;
- A formação de monóxido de carbono pode ser minimizada pelo aumento da razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ e da pressão e pela redução da razão molar de O_2/CH_4 e temperatura de alimentação. Embora, estas condições não favorecem a produção de hidrogênio;
- A formação de coque pode ser inibida termodinamicamente pelo aumento das razões molares de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ e/ou O_2/CH_4 ;
- A temperatura de equilíbrio é principalmente afetada pela razão molar de O_2/CH_4 , cujo aumento leva a temperatura de equilíbrio à valores maiores;
- Os resultados da utilização do ar se mostraram muito similares aos resultados da utilização de oxigênio puro. Apesar disto, a utilização de ar apresenta vantagens técnicas em vista de sua maior viabilidade na aquisição e utilização, se comparado com a utilização de oxigênio puro;
- Com relação ao parâmetro H_2/CO , é possível obter um reformado para a utilização em diferentes tipos de reações de síntese, principalmente a síntese de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas, na condições de altas pressões, altas temperaturas iniciais, baixas razões de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ e altas razões de O_2/CH_4 ;
- Segundo o parâmetro $\text{H}_2/(2\text{CO}+3\text{CO}_2)$ é possível obter o “syngas” útil na síntese de Fischer-Tropsch a altas temperaturas em todas as condições de pressão e temperatura inicial, bastando realizar o correto ajuste das razões $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ e O_2/CH_4 .
- A comparação com o trabalho experimental de Ayabe *et al.* (2003), confirmou as expectativas em relação a distinção do comportamento da conversão do metano em diferentes condições de temperatura, sendo confirmada a compatibilidade das

simulações com os dados experimentais, neste caso, devido à proximidade do resultado simulado com o ponto experimental mais próximo da condição de termoneutralidade;

- Na comparação entre os dados calculados para o trabalho experimental de Hoang *et al.* (2006), conduzido em condições adiabáticas, foi mostrada uma grande compatibilidade em relação a todos os parâmetros avaliados, destacando-se a temperatura final do processo que confirma o grande potencial da metodologia empregada na predição deste parâmetro no processo.

De forma geral, a metodologia da maximização da entropia mostrou um grande potencial para o cálculo simultâneo do equilíbrio químico e de fases para reações de reforma autotérmica. Quando comparado com a metodologia de minimização da energia livre de Gibbs, usualmente empregada, a maximização de entropia tem como vantagens a determinação direta da condição de termoneutralidade do processo e a possibilidade de se prever a temperatura final do processo, visto que esta metodologia não é limitada pela condição isotérmica imposta à minimização de Gibbs.

ABREVIações

Ar/CH ₄	razão molar ar-metano
ET	temperatura de equilíbrio
FTBT	síntese de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas
GAMS	General Algebraic Modeling System
H ₂ O/CH ₄	razão molar vapor d'água-metano
IT	temperatura inicial ou de entrada
N ₂ /CH ₄	razão molar nitrogênio-metano
O ₂ /CH ₄	razão molar oxigênio-metano
OP	oxidação parcial
PEMFCs	células combustíveis de membrana de troca de prótons
PNL	Programação não-linear
EP	método do enxame de partículas
RA	reforma autotérmica
RV	reforma a vapor

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Arábicos

a_{mi}	número de átomos do elemento m no componente i
b_m	número total de átomos do elemento m no sistema
\bar{H}_{ij}	entalpia parcial molar do componente i na fase j
\bar{H}_{ij}^0	entalpia parcial molar do componente i na fase j na condição inicial
H^t	entalpia total do sistema
n_{ij}	número de mols do componente i na fase j
n_{ij}^0	número de mols do componente i na fase j na condição inicial
NC	número de componentes no sistema
NE	número de elementos no sistema
NF	número de fases potenciais no sistema
P	pressão total do sistema
\bar{S}_{ij}	entropia parcial molar do componente i na fase j
S^t	entropia total do sistema
T	temperatura
X_{CH_4}	conversão do metano

Subscritos / Sobrescritos

0	valor na condição inicial ou de entrada
i	i -ésimo componente
j	j -ésima fase do sistema
m	m -ésimo element do componente
t	valor total

4.5. REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S. R.; TO, S. D. F.; BRICKA, R. M.; STEELE, P. H.; *et al.* A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2875-2880, 2007.

AKBARI, M. H.; ARDAKANI, A. H. S.; TADBIR, M. A. A microreactor modeling, analysis and optimization for methane autothermal reforming in fuel cell applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 166, p. 1116-1125, 2011.

ALRASHIDI, M. R.; ALHAJIRI, M. F.; EL-HAWARY, M. E. Enhanced Particle Swarm Optimization Approach for Solving the Non-Convex Optimal Power Flow. *Engineering and Technology*, v. 38, p. 651-655, 2010.

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; *et al.* Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 241, p. 261-269, 2003.

BASINI, L. Issues in H₂ and synthesis gas technologies for refinery, GTL and small and distributed industrial needs. *Catalysis Today*, v. 106, p. 34-40, 2005.

BAZARRA, M. S.; SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M. *Nonlinear Programming: Theory and Algorithms*. 3th ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.

BP. *BP statistical review of world energy June 2012*; London, 2012.

CASTIER, M. Solution of the isochoric-isoenergetic flash problem by direct entropy maximization. *Fluid Phase Equilibria*, v.276, p. 7-17, 2009.

CHANG, H. F.; PAI, W. J.; CHEN, Y. J.; LIN, W. H. Autothermal reforming of methane for producing high-purity hydrogen in a Pd/Ag membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 12986-12992, 2010.

CHEN, W. H.; LIN, M. R.; LU, J. J.; CHAO, Y.; LEU, T. S. Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 11787-11797, 2010.

CHOUDHARY, V. R.; MAMMAN, A. S.; UPHADE, B. S. Steam and oxysteam reforming of methane to syngas over Co_xNi_{1-x}O supported on MgO pre-coated SA-5205. *AIChE Journal*, v. 47, p. 1632-1638, 2001.

COATH, G. & HALGAMUGE, S. K. A comparison of constraint-handling methods for the application of particle swarm optimization to constrained nonlinear optimization problems. *The 2003 Congress on Evolutionary Computation*, v. 4, p. 2419-2425, Canberra, Australia, 2003.

DANTAS, S. C.; ESCRITORI, J. C.; SOARES, R. R.; HORI, C. E. Effect of different promoters on Ni/CeZrO₂ catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 380-387, 2010.

DIPPR, Design Institute for Physical Property Data. DIADDEM Public. *Information and Data Evaluation Manager*, v. 1.2, 2000.

DIAS, J. A. C. & ASSAF, J. M. Autothermal reforming of methane over Ni/g-Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. *Journal of Power Sources*, v. 130, p. 106-110, 2004.

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. *Catalysis Today*, v. 71, p. 227-241, 2002.

ESCRITORI, J. C.; DANTAS, S. C.; SOARES, R. R.; HORI, C. E. Methane autothermal reforming nickel-ceria-zirconia based catalysts. *Catalysis Communication*, v. 10, p. 1090-1094, 2009.

FREITAS, A. C. D. & GUIRARDELLO R. Oxidative reforming of methane for hydrogen and synthesis gas production: thermodynamic equilibrium analysis. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 21, p. 571-580, 2012.

GAO, J.; GUO, J.; LIANG, D.; HOU, Z.; FEI, J.; ZHENG, X. Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized bed reactor over the combined CeO₂-ZrO₂/SiO₂ supported Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 5493-5500, 2008.

GAO, J.; HOU, Z.; LIU, X.; ZENG, Y.; LUO, M.; ZHENG, X. Methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ to synthesis gas at the boundary between Ni and ZrO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 34, p. 3734-3742, 2009.

HAGH, B. F. Stoichiometric analysis of autothermal fuel processing. *Journal of Power Sources*, v. 130, p. 85-94, 2004.

HALABI, M. H.; CROON, M. H. J. M.; VAN DER SCHAAF, J. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. *Chemical Engineering Journal*, v. 137, p. 568-578, 2008.

HOANG, D. L. & CHAN, S. H. Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, v. 268, p. 207-216, 2004.

HOANG, D. L.; CHAN, S. H.; DING, O. L. Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support. *Journal of Power Sources*, v.159, p. 1248-1257, 2006.

HORN, R.; WILLIAMS, K. A.; DEGENSTEIN, N. J.; BITSCH-LARSEN, A.; DALLENOGARE, D.; TUPY, S. A. *et al.* Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium. *Journal of Catalysis*, v. 249, p. 380-393, 2007.

HOU, K. & HUGHES, R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/a-Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 82, p. 311-328, 2001.

IEA INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *World energy outlook 2012*. London; 2012.

LAOSIRIPOJANA, N. & ASSABUMRUNGRAT, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. *Applied Catalysis A: General*, v. 290, 200-211, 2005.

LI, B.; MARUYAMA, K.; NURUNNABI, M.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Temperature profiles of alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 275, p. 157-172, 2004.

LI, Y.; WANG, Y.; ZHANG, X.; MI, Z. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 2507-2514, 2008.

LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2010.

LIU, S.; XIONG, G.; DONG, H.; YANG, W. Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/g-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 202, p. 141-146, 2000.

LIU, T.; SNYDER, C.; VESER, G. Catalytic partial oxidation of methane: is a distinction between direct and indirect pathways meaningful. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 9045-9052, 2007.

LIU, Z. W.; JUN, K. W.; ROH, H. S.; PARK, S. E. Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures. *Journal of Power Sources*, v. 111, p. 283-287, 2002.

MICHELTSEN, M. L. State function based flash specifications. *Fluid Phase Equilibria*, v. 158-160, p. 617-626, 1999.

NURUNNABI, M.; MUKAINAKANO, Y.; KADO, S.; MIYAZAWA, T.; OKUMURA, K.; MIYAO, T.; *et al.* Oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions over Pd/NiO-MgO solid solution catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.308, p. 1-12, 2006.

PETRACHI, G. A.; NEGRO, G.; SPECCHIA, S.; SARACCO, G.; MAFFETTONE, P. L.; SPECCHIA, V. Combining catalytic combustion and steam reforming in an innovative multifunctional reactor for onboard hydrogen production from middle distillates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 9422-9430, 2005.

PINO, L.; RECUPERO, V.; BENINATI, S.; SHUKLA, A. K.; HEGDE, M. S.; BERA, P. Catalytic partial-oxidation of methane on a ceria-supported platinum catalyst for applications in fuel cell electric vehicles. *Applied Catalysis A: General*, v. 225, p. 63-75, 2002.

PINO, L.; VITA, A.; CORDARO, M.; RECUPERO, V.; HEGDE, M. S. A comparative study of Pt/CeO₂ catalyst for catalytic partial oxidation of methane to syngas for application in fuel cell electric vehicles. *Applied Catalysis A: General*, v. 243, 135-146, 2003.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, P. J. *The properties of gases and liquids*. 5th ed. New York: MacGraw Hill; 2000.

PRETTE M.; EICHNER, C. H.; PERRIN M. The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. *Transactions of the Faraday Society*, v. 42, p. 335-339, 1946.

RABE, S.; TRUONG, T. B.; VOGEL, F. Catalytic autothermal reforming of methane: performance of a kW scale reformer using pure oxygen as oxidant. *Applied Catalysis A: General*, v. 318, p. 54-62, 2007.

REESE, M. A.; TURN, S. Q.; CUI, H. Kinetic modeling of high pressure autothermal reforming. *Journal of Power Sources*, v.195, p. 553-558, 2010.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases and liquids*. 3rd ed. MacGraw Hill, New York, 1977.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases and liquids*. 4th ed., MacGraw Hill, New York, 1987.

RODRIGUEZ, M. L.; ARDISSONE, D. E.; PEDERNERA, M. N.; BORIO, D. O. Influence of the oxygen feed distribution on the performance of a catalytic reactor for ATR of methane. *Catalysis Today*, v. 156, p. 246-253, 2010.

ROSSI, C. C. R. S.; BEREZUK, M. E.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. *Computers Chemical Engineering*, v. 35, p. 1226-1237, 2011.

RUIZ, J. A. C.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 334, p. 259-267, 2008.

SANDLER, S. I. *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*. 4th ed. John Wiley & Sons Inc., p. 32, 2006.

SANTOS, D. C. R. M.; MADEIRA, L.; PASSOS, F. B. The effect of the addition of Y₂O₃ to Ni/a-Al₂O₃ catalysts on the autothermal reforming of methane. *Catalysis Today*, v. 149, p. 401-406, 2010.

SHI, Y. & EBERHART, R. C. Parameter selection in particle swarm optimization. In: *Evolutionary Programming VII: Proceedings of the EP98*, New York: Springer-Verlag, 1998.

SIMEONE, M.; SALEMME, L.; ALLOUIS, C. Reactor temperature profile during autothermal methane reforming on Rh/Al₂O₃ catalyst by IR imaging. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, p. 4798-4808, 2008a.

SIMEONE, M.; SALEMME, L.; SCOGNAMIGLIO, D.; ALLOUIS, C.; VOLPICELLI G. Effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming reactor with Ni catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 1252-1261, 2008b.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; FILHO, M. L.; ABREU, C. A. M. Catalytic activity evaluation for hydrogen production via autothermal reforming of methane. *Catalysis Today*, v. 149, p. 413-417, 2010.

SOUZA, M. M. V. M. & SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 281, p. 19-24, 2005.

SPECCHIA, S.; CUTILLO, A.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Concept study on ATR and SR fuel processors for liquid hydrocarbons. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 5298-5307, 2006.

SPECCHIA, S.; FRANZIA, C.; SPINELLI, P. Polymer electrolyte membrane fuel cells. In: Liu, R. S.; Zhang, L.; Sun, X.; Liu, H.; Zhang, J. editors. *Electrochemical technologies for energy storage and conversion*. Wiley-VHC Verlag GmbH & Co., KGaA, p. 601-670, Germany - Weinheim, 2011a.

SPECCHIA, S.; NEGRO, G.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Fuel processor based on syngas production via short-contact-time catalytic partial-oxidation reactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, p. 525-531, 2007.

SPECCHIA, S.; VELLA, L. D.; MONTINI, P.; FORNASIERO, P. Syngas production by short contact time catalytic partial oxidation of methane. In: HONNERY, D. R & MORIARTY, P., editors. *Hydrogen production: prospects and processes*. New York, Nova Science Publishers Inc., p. 95-139. ISBN: 978-1-62100-246-8, 2011b.

TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S. N.; INOUE, M.; KOICHI, E. Autothermal reforming of methane over Ni catalyst supported over CaOCeO₂-ZrO₂ solid solution. *Applied Catalysis A: General*, v. 240, p. 223-233, 2003.

VAGIA, E. C.; LEMONIDOU, A. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 2489-2500, 2008.

VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions: with applications to phase equilibria*. MacGraw Hill, New York, 1982.

VASCONCELOS, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia. 2006. *Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2006.*

WANG, H.; WANG, X.; LI, M.; LI, S.; WANG, S.; MA, X. Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, 5683-5690, 2009.

WANG, X.; LI, S.; WANG, H.; LIU, B.; MA, X. Thermodynamics analysis of glycerin steam reforming. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 4285-4291, 2008.

CAPÍTULO 5 ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA AUTOTÉRMICA, REFORMA AUTOTÉRMICA SECA E REFORMA AUTOTÉRMICA COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO ETANOL, GLICERINA E GLICOSE USANDO O MÉTODO DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

*Lei de Murphy:
“As coisas tendem a ficar pior sob pressão”*

RESUMO

Este estudo apresenta uma análise termodinâmica da produção de hidrogênio e gás de síntese a partir de diferentes tecnologias de reforma autotérmica. Foram consideradas as reações de reforma autotérmica, reforma autotérmica seca e reforma autotérmica com água supercrítica. Também foram considerados diferentes substratos de origem renovável: etanol, glicerina e glicose. Foram investigados os efeitos da temperatura de entrada e da composição de alimentação de reagentes na composição e temperatura dos produtos no equilíbrio. Os principais parâmetros avaliados foram as razões molares de hidrogênio, monóxido de carbono, metano, coque por mol de substrato alimentado e a temperatura de equilíbrio. Para tanto, a abordagem do método da maximização da entropia foi utilizada em combinação com a equação de estado de Peng-Robinson. Geralmente altas temperaturas de entrada resultam em maiores produções de hidrogênio e gás de síntese. Todas as tecnologias avaliadas se mostraram viáveis na produção de hidrogênio e gás de síntese, em relação à composição dos produtos. Entretanto a reforma autotérmica e a reforma autotérmica com águas supercrítica se mostraram mais apropriadas à produção de hidrogênio. Já em relação a produção de gás de síntese, a reforma autotérmica e a reforma autotérmica seca são mais favoráveis.

Palavras chave: Reações de reforma autotérmica, biomassa, maximização de entropia, otimização.

5.1. INTRODUÇÃO

A limitação dos combustíveis fósseis associada à crescente demanda de energia e ao impacto ambiental resultante, tem levado a intensificação na pesquisa e desenvolvimento de fontes de energia alternativas limpas e renováveis (IEA, 2006). Neste sentido, o hidrogênio tem atraído grande interesse devido ao seu grande potencial. Quando utilizado em associação com células combustíveis, o hidrogênio permite a geração de energia limpa, sem a emissão de poluentes, visto que, teoricamente, o único produto resultante é a água. Além disso, a conversão direta da energia química em energia elétrica realizada neste tipo de tecnologia é mais eficiente quando comparada com tecnologias convencionais (LIU *et al.*, 2006).

A reforma do gás natural e de frações de petróleo é a principal forma de obtenção de hidrogênio e gás de síntese (H_2+CO), pois estas matérias-primas são abundantes e viáveis economicamente. Entretanto o uso de gás natural e petróleo causa a liberação de grandes quantidades de dióxido de carbono e outros poluentes no ar atmosférico, e que, além disso, possuem horizontes limitados. Por estas e outras razões, a biomassa utilizada como matéria-prima para a geração de energia ou aplicada na produção de demais produtos químicos, dentre estes o hidrogênio, tem atraído crescente interesse (HUBER *et al.*, 2007; CORMA *et al.*, 2007; HUBER *et al.*, 2006; WEST *et al.*, 2009; CORTRIGHT *et al.*, 2002).

A utilização de álcoois para a produção de hidrogênio é uma das alternativas mais atrativas (BENITO *et al.*, 2005). Isto devido às suas propriedades de transporte e armazenamento quando comparados com outros hidrocarbonetos, como o metano. Dentro deste grupo, o etanol, além de apresentar estas características, apresenta baixa toxicidade e tem origem renovável, pois o bioetanol pode ser produzido em grandes quantidades a partir da fermentação de carboidratos encontrados na biomassa de forma geral. Adicionalmente o CO_2 gerado durante o processo fecha o ciclo de carbono, em que cada tonelada de etanol utilizado para substituir combustíveis fósseis, reduz em 2,6 toneladas as emissões de dióxido de carbono (EWAN & ALLEN, 2005; LABORDE *et al.*, 2006).

Na última década, o biodiesel tem se tornado o maior substituto do diesel fóssil. Devido às suas características ambientais pode reduzir a emissão da poluição de dióxido de carbono e mitigar problemas em mudanças climáticas (MA & HANNA, 1999; PAGLIARO *et al.*, 2007). O glicerol é um subproduto da produção do biodiesel, a partir da transesterificação de óleos vegetais, sendo muito atrativo para a produção de hidrogênio. Isto devido a determinadas características únicas, este composto é atóxico, não-volátil, e não inflamável (CORTRIGHT *et al.*, 2002; HUBER *et al.*, 2003). Além disso, a destinação

da produção de glicerol tem um notável impacto na economia e sustentabilidade da produção de biodiesel, desta forma, o desenvolvimento de novos processos que valorizem o glicerol, como a produção de hidrogênio, são essenciais para tornar este combustível renovável mais economicamente viável.

Um reagente de particular interesse dentro desta classe é a glicose ($C_6H_{12}O_6$), pois este açúcar faz parte da composição da maior parte das reservas de energia em plantas e animais. Desta forma a glicose serve como um composto modelo que representa as reações dos muitos carboidratos que compõe a biomassa de uma forma geral (YU *et al.*, 1993). Além disso, é bem conhecido que a glicose é difícil de ser gaseificada, conseqüentemente a glicose constitui em um bom modelo para um trabalho exploratório da biomassa em reações de reforma.

A produção de hidrogênio e gás de síntese pode ser realizada a partir de diferentes processos de reforma, sendo estes amplamente reportados na literatura. A reforma com vapor d'água (RV) é a principal tecnologia utilizada. Outras tecnologias que vem sendo estudadas são: oxidação parcial (OP), reforma autotérmica (RA), reforma seca (RS) e gaseificação com água supercrítica (GAS).

A RV é a tecnologia mais comumente utilizada pela indústria na produção de hidrogênio, especialmente a partir do metano (ADHIKARI *et al.*, 2007; HOLLADAY *et al.*, 2009). Neste processo o substrato reage em contato com vapor d'água na presença de um catalisador produzindo hidrogênio ou gás de síntese. A reação de RV é altamente endotérmica, exigindo desta forma grande consumo de energia (BASINI, 2005), sendo este o principal obstáculo deste processo. Entretanto, sua principal vantagem são as altas concentrações de hidrogênio obtidas quando comparado com outros processos de reforma (RASS-HANSEN *et al.*, 2008).

A OP consiste na combustão parcial do substrato. Esta reação resulta na liberação de uma grande quantidade de energia, alcançando altas temperaturas, próximas a $1000^{\circ}C$ (AHMED & KRUMPELT, 2001). Desta forma, não é necessária uma fonte de calor externo uma vez que é iniciada a reação. Esta reação é favorável a produção de gás de síntese devido sua alta seletividade ao monóxido de carbono quando comparado com a RV (AHMED & KRUMPELT, 2001). Como desvantagens, este processo gera um alto gradiente de temperatura que favorece a formação de coque.

A RA é a combinação das reações de RV e de OP. Este processo, assim como a OP, não requer uma fonte de energia adicional, assim que a reação é iniciada. Além disso a temperatura do reator pode ser otimizada e a formação de coque inibida pelo correto ajuste da composição dos reagentes, evitando a desativação catalítica (QI *et al.*, 2005).

Além disso, a composição do gás de síntese produzido também pode ser manipulada segundo a composição dos reagentes.

A RS é um processo endotérmico para a produção de gás de síntese é atrativo ambos pelos aspectos industriais e ambientais. Isto pois o dióxido de carbono é convertido em gás de síntese quando em contato com o substrato em altas temperaturas. A formação de coque é mais intensa na RS se comparado com outros processos de reforma. Este o principal obstáculo deste processo, pois causa a rápida desativação do catalisador pelo acúmulo de coque.

A reação de GAS ocorre em uma fase fluida aquosa sobre condições que excedem o ponto crítico da água ($T_c = 647,15 \text{ K}$ e $P_c = 21,9 \text{ MPa}$). A água supercrítica (AS) possui propriedades singulares que a tornam um interessante meio reacional. A AS tem um comportamento semelhante a um solvente orgânico, de forma que compostos orgânicos são completamente miscíveis em seu meio (ORTIZ *et al.*, 2011). Além disso, gases também são solúveis em AS, tendo, dessa forma, o potencial de conduzir reações químicas em uma única fase (JAPAS & FRANCK, 1985; SEWARD & FRANCK, 1981). A AS também é caracterizada pela produção de íons que implica em altas concentrações de H^+ e OH^- imprimindo ao meio reacional um caráter ácido ou básico sem a necessidade da utilização de catalisadores (ORTIZ *et al.*, 2011).

Recentemente outros processos de reforma que se utilizam do princípio fundamental da reforma autotérmica tem sido estudados. A reforma autotérmica é uma forma de intensificação da RV, visto que promove uma perfeita integração energética deste processo, uma reação endotérmica, com a OP, uma reação exotérmica. Outros processos que seguem este princípio são a reforma autotérmica seca (RAS) e a reforma autotérmica com água supercrítica (RAAS). Ambos processos adicionam oxigênio ou ar à mistura de reagentes para promover a combustão parcial do substrato, fornecendo energia ao sistema reacional. No caso da RAS essa adição ocorre no processo de RS e no processo de RAAS a adição ocorre no processo de GAS. São poucos os trabalhos encontrados na literatura que estudam estes processos.

Grande parte dos trabalhos que realizam o cálculo do equilíbrio químico e de fases (EQF) de reações de RA utilizam o método da minimização de Gibbs, que considera a temperatura e pressão constantes (SRISIRIWAT & WUTTHITHANYAWAT, 2013; ORTIZ *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2009a; KALE & KULKARNI, 2010). Entretanto, as reações de RA não se desenvolvem sobre condições de temperatura constante, visto que a vantagem de sua utilização reside na obtenção de um processo termicamente neutro. Souza *et al.* (2014) utilizaram a metodologia da maximização de

entropia para condições de pressão e entalpia constantes no cálculo do EQF da RA do metano. Neste trabalho os autores comprovaram que a metodologia por eles utilizada é a mais apropriada para a análise termodinâmica de reações de reforma autotérmica, sendo capaz de se obter não somente a composição no equilíbrio, mas também a temperatura no equilíbrio do sistema reacional.

O presente trabalho tem como objetivo realizar a comparação de vários processos de reforma autotérmica aplicados a diferentes substratos obtidos a partir da biomassa. As reações de RA, RAS e RAAS aplicadas ao etanol, glicerina e glicose foram analisadas. Para isto, foi utilizado o método da maximização da entropia para pressão e entalpia constantes em combinação com a equação de estado (EdE) de Peng-Robinson (PR).

5.2. METODOLOGIA

Para um sistema reativo fechado sobre condições de pressão e entalpia constantes, o EQF simultâneo é dado pela condição de máxima entropia do sistema, em relação ao número de mols dos componentes de cada fase e a temperatura do sistema, dada por:

$$S^t = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \cdot \bar{S}_{ij}(n_{ij}, T) \quad (5.1)$$

enquanto satisfaz as restrições de não negatividade do número de mols de cada componente em cada fase:

$$n_{ij} \geq 0, i = 1, \dots, NC; j = 1, \dots, NF \quad (5.2)$$

as restrições de conservação de massa, dado pelo balanço atômico de cada elemento para o sistema reativo:

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} a_{mi} \cdot n_{ij} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} a_{mi} \cdot n_{ij}^0 = b_m, \quad m = 1, \dots, NE \quad (5.3)$$

a restrição de não negatividade da temperatura do sistema em uma escala absoluta:

$$T \geq 0 \quad (5.4)$$

e a restrição da conservação de energia, dado pelo balanço de entalpia do sistema:

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \cdot \bar{H}_{ij} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij}^0 \cdot \bar{H}_{ij}^0 = H^t \quad (5.5)$$

Para representar as não-idealidades do sistema reacional foi utilizado a EdE de PR. O Apêndice G apresenta a formulação desta metodologia de forma mais detalhada. O Apêndice H apresenta a estratégia utilizada para a resolução do problema de programação não-linear gerado para o cálculo da entropia máxima do sistema.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma análise termodinâmica baseada na maximização da entropia foi realizada para a investigação dos efeitos das variáveis de processo – temperatura inicial (ou temperatura de entrada que representa a temperatura da corrente que entra no reator) e as razões molares de alimentação dos reagentes – na produção de hidrogênio e gás de síntese a partir das reações de reforma autotérmica, reforma autotérmica seca e reforma autotérmica com água supercrítica. Os substratos estudados foram o etanol, a glicerina e a glicose. Foram analisados os seguintes parâmetros: as razões molares por substrato de hidrogênio, monóxido de carbono, metano, carbono e a temperatura de equilíbrio.

O hidrogênio é o principal parâmetro avaliado, é sempre um produto desejável por sua utilidade na alimentação de células combustíveis ou na produção de gás de síntese. A presença do monóxido de carbono é um problema crítico na geração de hidrogênio para utilização em células combustíveis. Um exemplo disso é a célula combustível do tipo PEMFC (célula combustível de membrana de troca de prótons) que não suporta concentrações superiores a 10 ppm (LIU *et al.*, 2010; SPECCHIA *et al.*, 2011). Entretanto o CO é desejável em aplicações de gás de síntese e pode ser convertido em hidrogênio usando uma série de reatores de deslocamento gás d'água. Já o metano é um produto indesejado das reações de reforma hidrocarbonetos de cadeias maiores, devido à perda de hidrogênio e carbono (KALE & KULKARNI, 2010), e geralmente é um dos subprodutos em maior quantidade em reações de reforma. O carbono, ou coque, também é um produto indesejado em reações de reforma catalítica, pois pode provocar a desativação do catalisador, quando utilizado. A temperatura de equilíbrio permite avaliar a temperatura da corrente de saída em cada processo, e desta forma, avaliar o comportamento térmico do mesmo.

Os resultados e discussões destas análises foram organizados por tipo de reação. Desta forma, nas próximas seções são apresentados os resultados para a RA, RAS e RAAS dos substratos estudados, na sequência apresentada. Em seguida os resultados são comparados entre os diferentes sistemas reacionais em relação à produção de hidrogênio e gás de síntese.

Os cálculos do EQF via método da maximização da entropia foram realizados utilizando o software GAMS 21.6 com o solver CONOPT2, utilizado para a solução de problemas de programação não-linear que utiliza um algoritmo baseado no método do Gradiente Generalizado Reduzido. Um computador Core i3 (4,00 GB e 2,40 GHz) foi utilizado em todos os cálculos.

5.3.1. Reforma Autotérmica

Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos do EQF da reação de reforma autotérmica dos substratos considerados (etanol, glicerina e glicose). As variáveis de processo avaliadas foram a temperatura inicial (TI), razão molar de alimentação de água/substrato (H_2O /substrato) e oxigênio/substrato (O_2 /substrato). A faixa da temperatura inicial considerada foi de 400 a 1000°C. A razão molar de alimentação de O_2 /substrato variou numa faixa de 0,0 a 0,5. Enquanto que a razão molar de H_2O /substrato variou de 0,0 a quatro vezes o valor estequiométrico para a reação de reforma com vapor d'água em cada substrato, sendo este valor de 12 para a RA do etanol e da glicerina e de 24 para a RA da glicose. A pressão do sistema reacional foi fixada em 1 bar.

Esta região de estudo foi escolhida levando em conta trabalhos experimentais e teóricos encontrados na literatura a respeito da RA e RV (RABENSTEIN & HACKER, 2008; GRASCHINSKY *et al.*, 2012; GUTIERREZ *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009; NI *et al.*, 2007; SUN *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2009a; PAIROJPIRIYAKUL *et al.*, 2010; AUTHAYANUN *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2011). Exceto para a razão molar de O_2 /substrato, que é limitado pela temperatura máxima permitida nas equações para o cálculo da capacidade calorífica (ver Apêndice F). Valores da razão molar de O_2 /substrato maiores que o limite superior adotado podem levar a temperaturas no equilíbrio superiores ao limite máximo permitido. Os dados termodinâmicos utilizados nos cálculos do EQF se encontram no Apêndice F.

Além dos substratos e dos reagentes (oxigênio e água), foi considerada a presença dos seguintes compostos nos cálculos do EQF: hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono, metano (CH_4), metanal, metanol, etano, etileno, acetaldeído, acetona, dietil-éter, propano, propeno, propanal e carbono sólido puro na forma grafite (C). Nos resultados somente são demonstradas as formações do H_2 , CO, CH_4 e C. Isto pois, além de serem os principais produtos e subprodutos, os demais compostos (exceto pelo CO_2), quando não foram detectados, apresentaram um valor máximo da razão molar em relação à alimentação do substrato na ordem de $1 \cdot 10^{-5}$, como é o caso do etano e do

etileno. Em todos os pontos de EQF calculados houve a conversão completa dos substratos.

5.3.1.1. Produção de hidrogênio

As Figuras 5.1 a 5.3 mostram a produção de hidrogênio, respectivamente, a partir da RA do etanol, glicerina e glicose como a razão molar de hidrogênio/substrato em função das razões molares de alimentação O_2 /substrato e H_2O /substrato em diferentes temperaturas de entrada. Como pode ser observado, para todos os substratos, a produção de hidrogênio segue o mesmo comportamento. Comparando os gráficos de cada figura fica claro que o aumento da temperatura de entrada favorece a formação de hidrogênio. O mesmo ocorre em relação à alimentação de água, *i.e.*, quanto maior a quantidade de água alimentada, maior a quantidade de hidrogênio produzido. Com relação à alimentação de oxigênio é possível observar que para determinadas condições de temperatura inicial e razão da alimentação H_2O /substrato, existe um valor ótimo da razão da alimentação O_2 /substrato que maximiza a produção de hidrogênio. Este comportamento é facilmente observável nas Figuras 5.1(d-f), 5.2(d-f) e 5.3(e-f).

Com relação à reforma autotérmica do etanol, a maior quantidade de hidrogênio observada foi de 6 mols de hidrogênio por mol de etanol alimentado, ocorrendo na maior temperatura inicial (1000°C), maior razão molar de H_2O /Etanol (12,0) e menor razão molar de O_2 /Etanol (0,0). O mesmo acontece para a RA da glicerina, alcançando um valor da razão molar H_2 /Glicerina de em torno de 7 nas condições de $TI = 1000^\circ\text{C}$, razão molar H_2O /Glicerina = 12,0 e razão molar de O_2 /Glicerina = 0,0. Para a RA da glicose a maior razão molar de H_2 /Glicose foi de 12, nas condições de $TI=1000^\circ\text{C}$, H_2O /Etanol = 24 e O_2 /Etanol = 0,0. As razões molares máximas de H_2 /substrato, para todos os substratos, foi igual à razão estequiométrica da reação de reforma com vapor d'água de cada substrato.

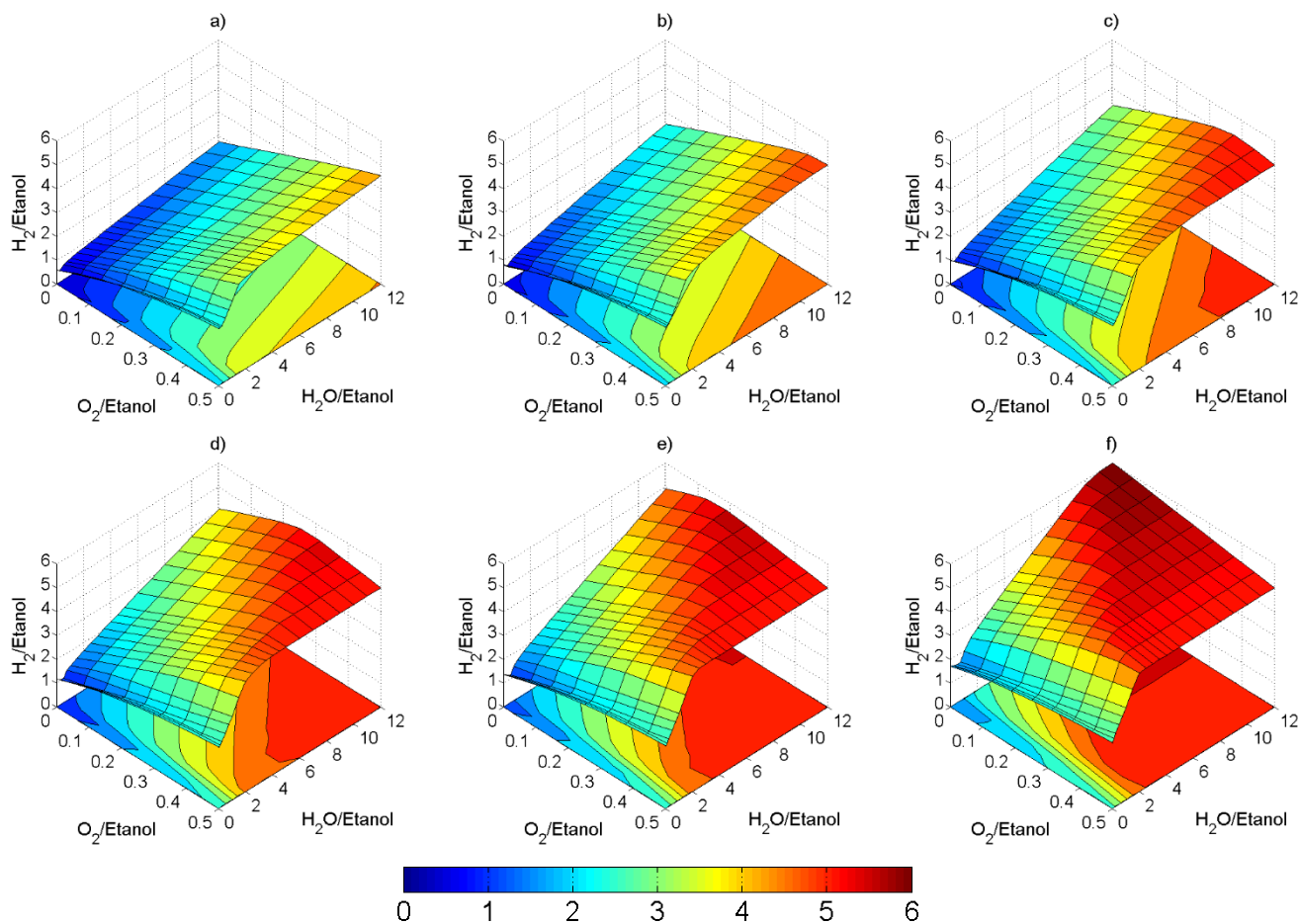


Figura 5.1: Mols de hidrogênio produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Etanol e O_2 /Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

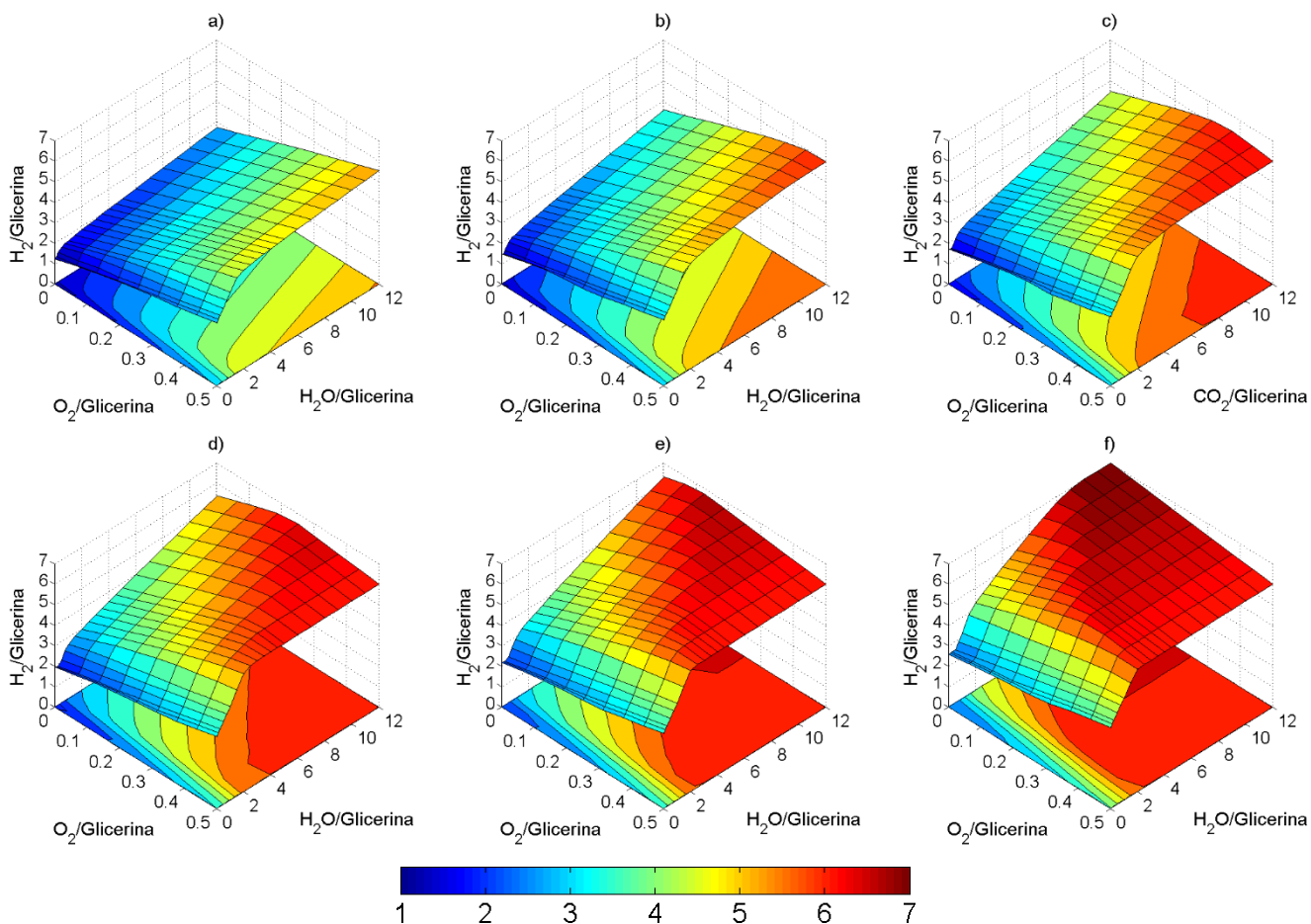


Figura 5.2: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Glicerina e O_2 /Glicerina para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

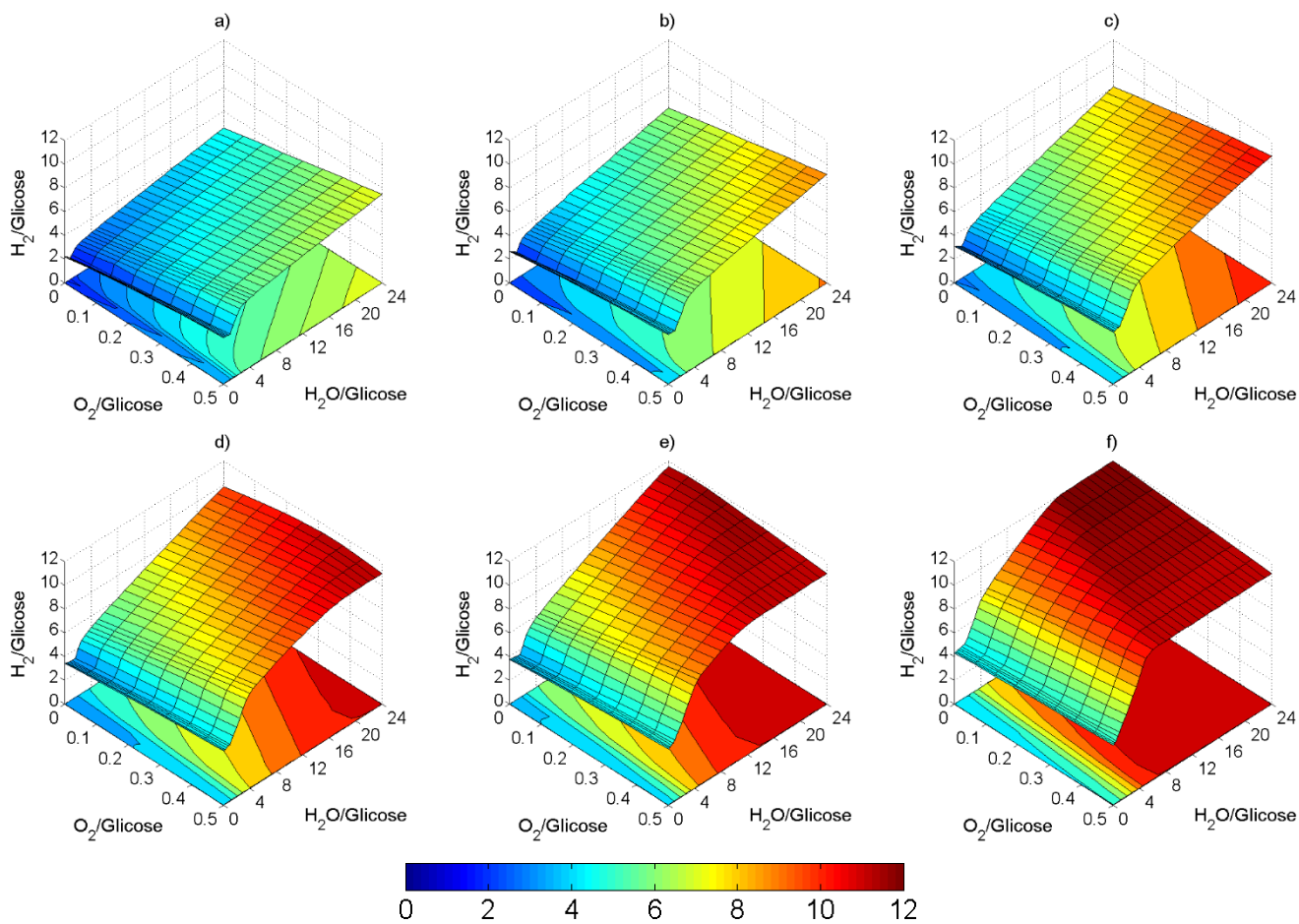


Figura 5.3: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Glicose e O_2 /Glicose para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

5.3.1.2. Formação de CO

As Figuras 5.4 a 5.6 apresentam a formação de monóxido de carbono pela razão molar de CO/substrato como uma função das razões molares de alimentação O_2 /substrato e H_2O /substrato para diferentes temperaturas iniciais. Como pode ser observado nos gráficos das Figuras 5.4 a 5.6, a formação de monóxido de carbono ocorre de forma expressiva em uma região específica, baixas razões molares de H_2O /substrato, sendo que o maior valor da razão molar CO/substrato, em cada temperatura inicial, é encontrado na maior razão molar O_2 /substrato (0,5) e a menor razão molar H_2O /substrato (0,0). Há um aumento desta região e da formação de monóxido de carbono com o aumento da temperatura inicial. Esta região, na maior temperatura inicial (1000°C), para a RA do etanol corresponde à razão molar de H_2O /Etanol < 2,0 [Figura 5.4 f)], para a RA da glicerina corresponde à razão molar H_2O /Glicerina < 2,0 [Figura 5.5 f)] e para a RA da glicose corresponde à H_2O /glicose < 4,2 [Figura 5.6 f)].

A maior formação de monóxido de carbono encontrada para cada substrato foi de aproximadamente 1,8 mols de CO por mol de etanol alimentado [Figura 5.4 f)] para a RA do etanol; aproximadamente 2,0 mols de CO por mol de glicerina alimentada [Figura 5.5 f)] para a RA da glicerina e de aproximadamente 3,5 mols de CO mol de glicose alimentada [Figura 5.6 f)] para a RA da glicose.

Isto não é possível de ser observado nos gráficos, entretanto, as condições em que há uma menor formação de CO são as de maior razão molar H_2O /substrato, menor razão molar O_2 /substrato e menor temperatura inicial. Para a RA do etanol a menor razão molar de CO por etanol foi de aproximadamente $2,5 \cdot 10^{-5}$ (1,67 ppm), para a RA da glicerina este valor é de aproximadamente $7,7 \cdot 10^{-5}$ (4,59 ppm) e para a RA da glicose este valor é de aproximadamente $1,45 \cdot 10^{-4}$ (4,49 ppm). Nas mesmas condições em que a produção de hidrogênio é máxima, ou seja, maior temperatura e razão molar H_2O /substrato e menor razão molar O_2 /substrato (como apresentado na seção anterior), a razão molar de CO/substrato é de $1,71 \cdot 10^{-4}$ (10,07 ppm) para a RA do etanol, $2,68 \cdot 10^{-4}$ (14,13 ppm) para a RA da glicerina e $4,25 \cdot 10^{-4}$ (11,82 ppm) para a RA da glicose. As concentrações em ppm encontradas para o produto gasoso, até mesmo para as melhores condições para a formação de hidrogênio, são muito próximas às necessárias para a aplicação em PEMFC em todos os substratos.

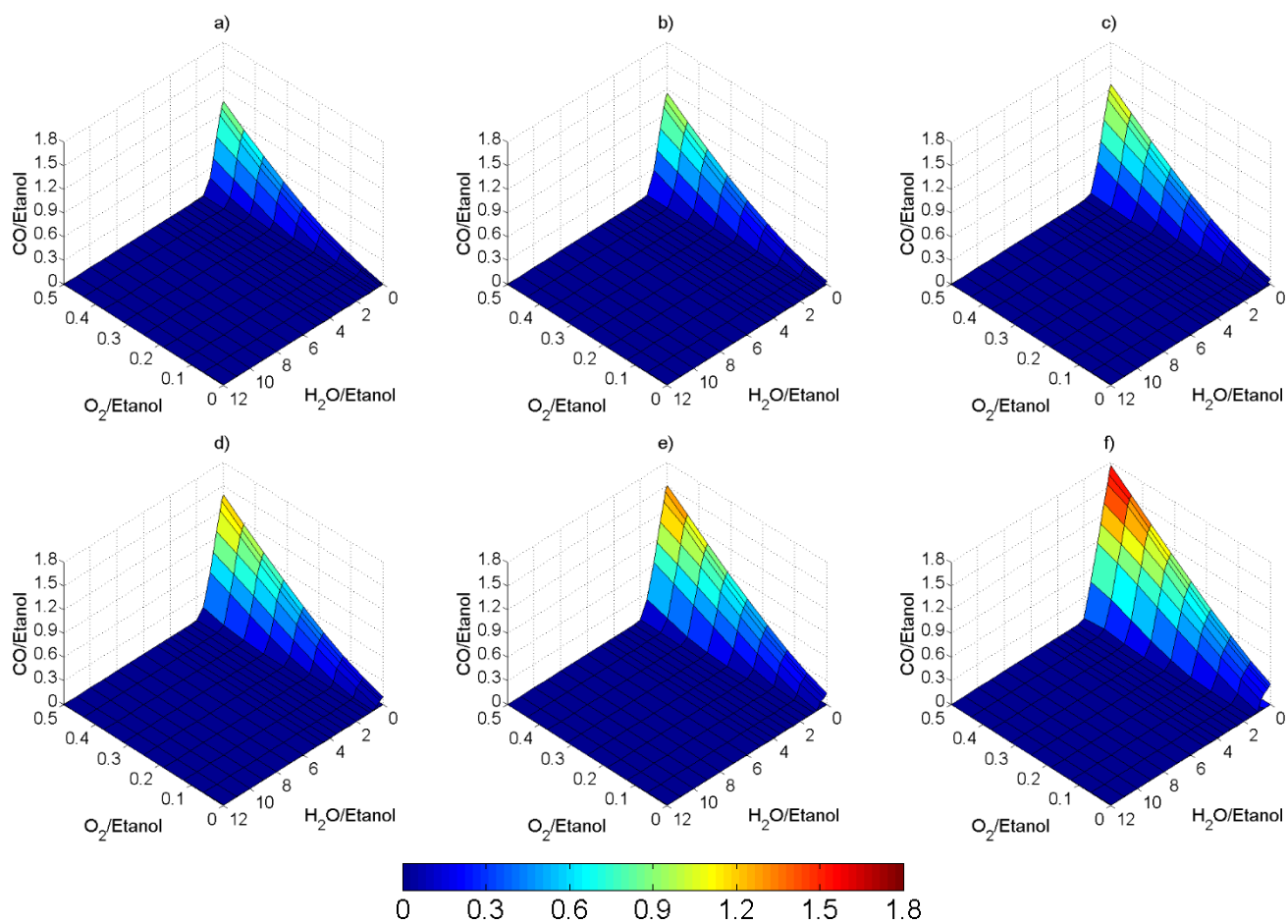


Figura 5.4: Mols de CO produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$ e O_2/Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

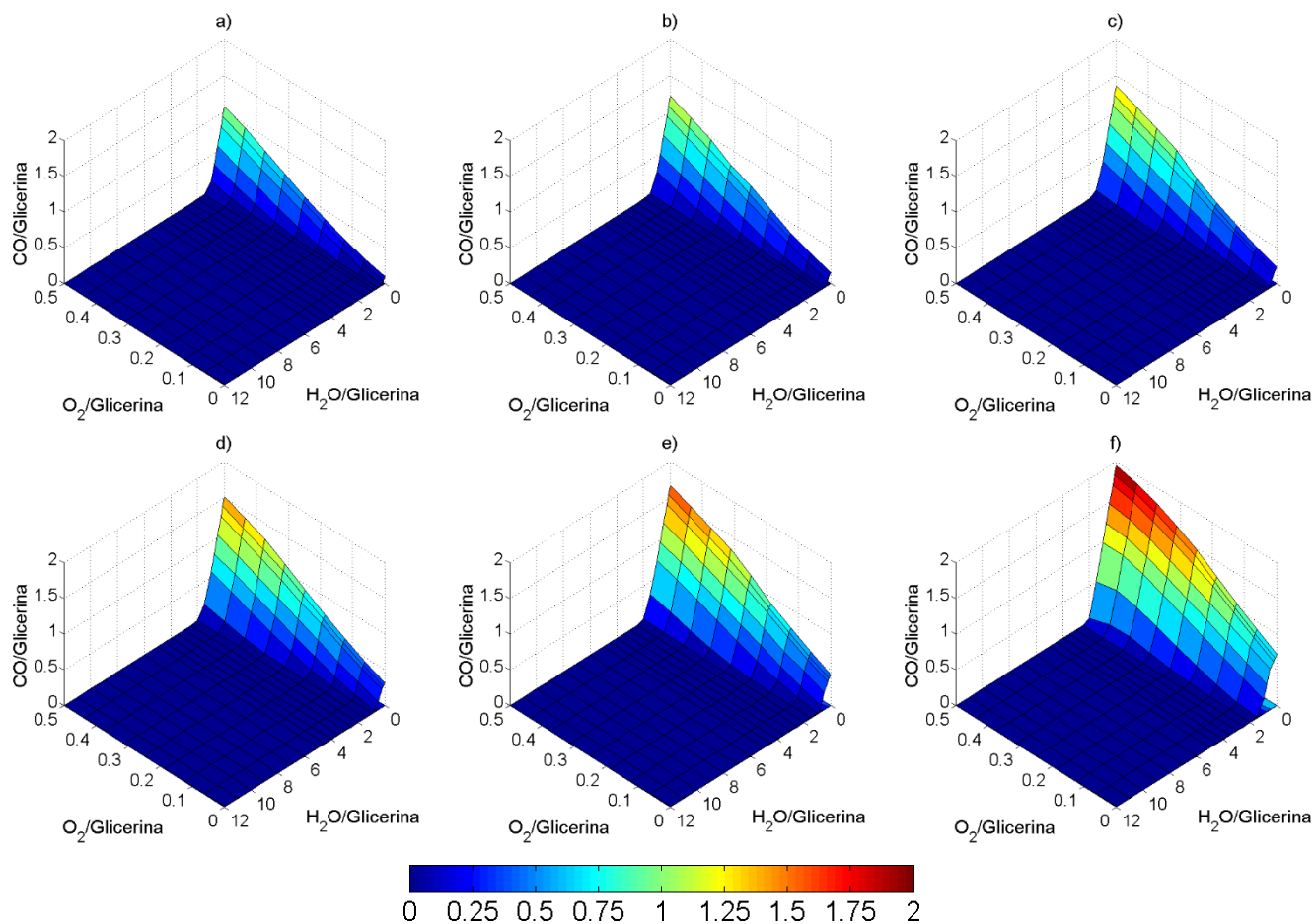


Figura 5.5: Mols de CO produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

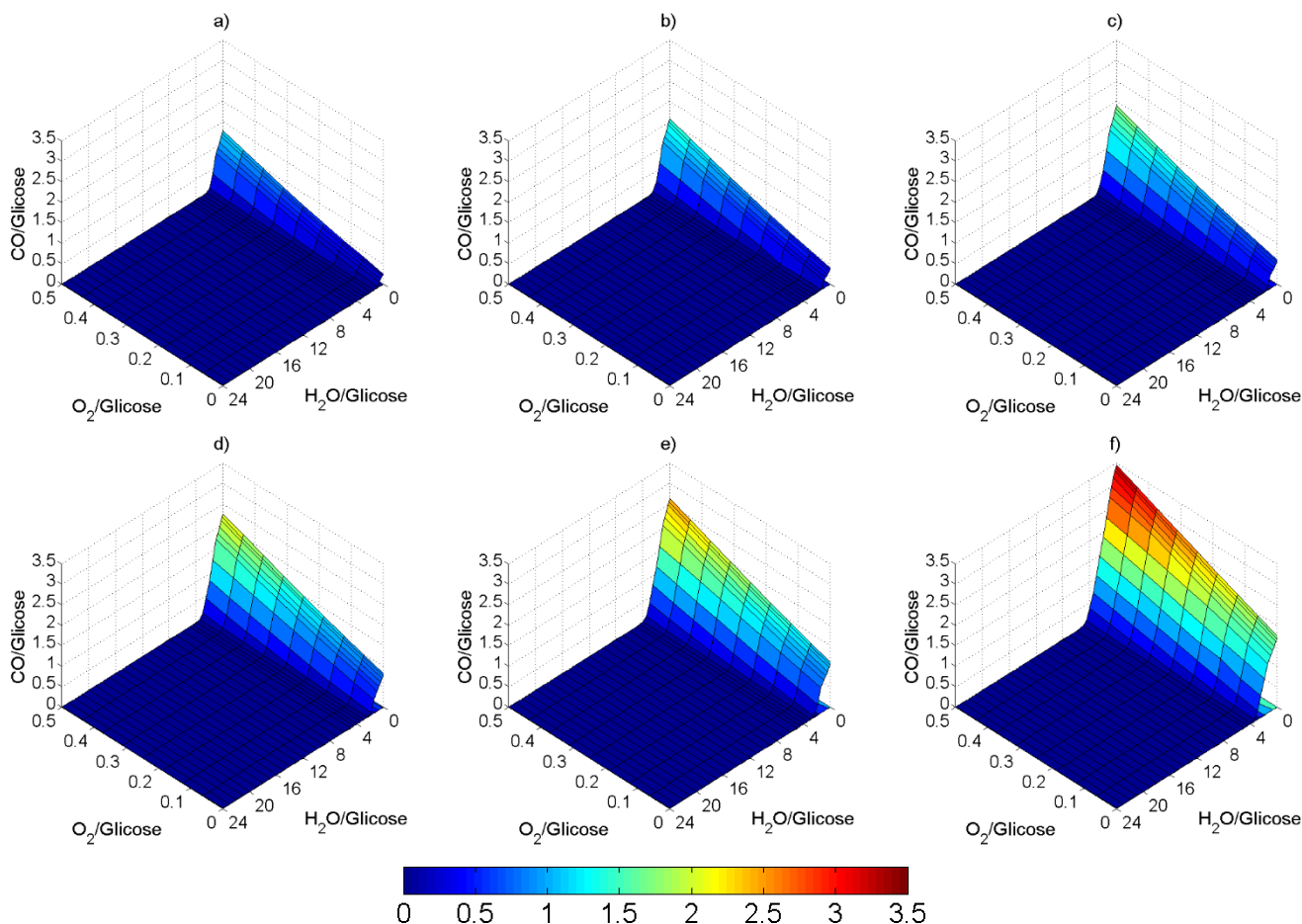


Figura 5.6: Mols de CO produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

5.3.1.3. Formação de metano

As Figuras 5.7 a 5.9 apresentam a formação de metano pela razão molar de $CH_4/substrato$ como uma função das razões molares de alimentação ($O_2/substrato$ e $H_2O/substrato$) em diferentes temperaturas iniciais. De forma geral, o aumento da temperatura reduz de forma expressiva a formação de metano, o que é favorável à produção de hidrogênio, isto pode ser observado comparando os distintos gráficos (a-f) em cada uma das Figuras 5.7 a 5.9. Já com relação à razão molar $O_2/substrato$, a formação de CH_4 reduz com o aumento deste parâmetro. Para baixas razões de $H_2O/substrato$ a formação de metano aumenta com o aumento deste parâmetro, isto pois nessa região há uma maior formação de monóxido de carbono, isto pode ser observado ao comparar os gráficos das Figuras 5.7 a 5.9 com os gráficos das Figuras 5.4 a 5.6. Até que se atinge um valor máximo a partir do qual a razão molar de $CH_4/substrato$ para a reduzir com o aumento da razão $H_2O/substrato$.

Nas mesmas condições em que a produção de hidrogênio é máxima, $T_I=1000^\circ\text{C}$, razão molar de $\text{O}_2/\text{substrato} = 0$ e razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{substrato}$ máxima, a formação de metano dada pela razão molar de $\text{CH}_4/\text{substrato}$ é de $1,83 \cdot 10^{-4}$ para a RA do etanol, $4,11 \cdot 10^{-6}$ para a RA da glicerina e não há formação de metano nessas condições para a RA da glicose.

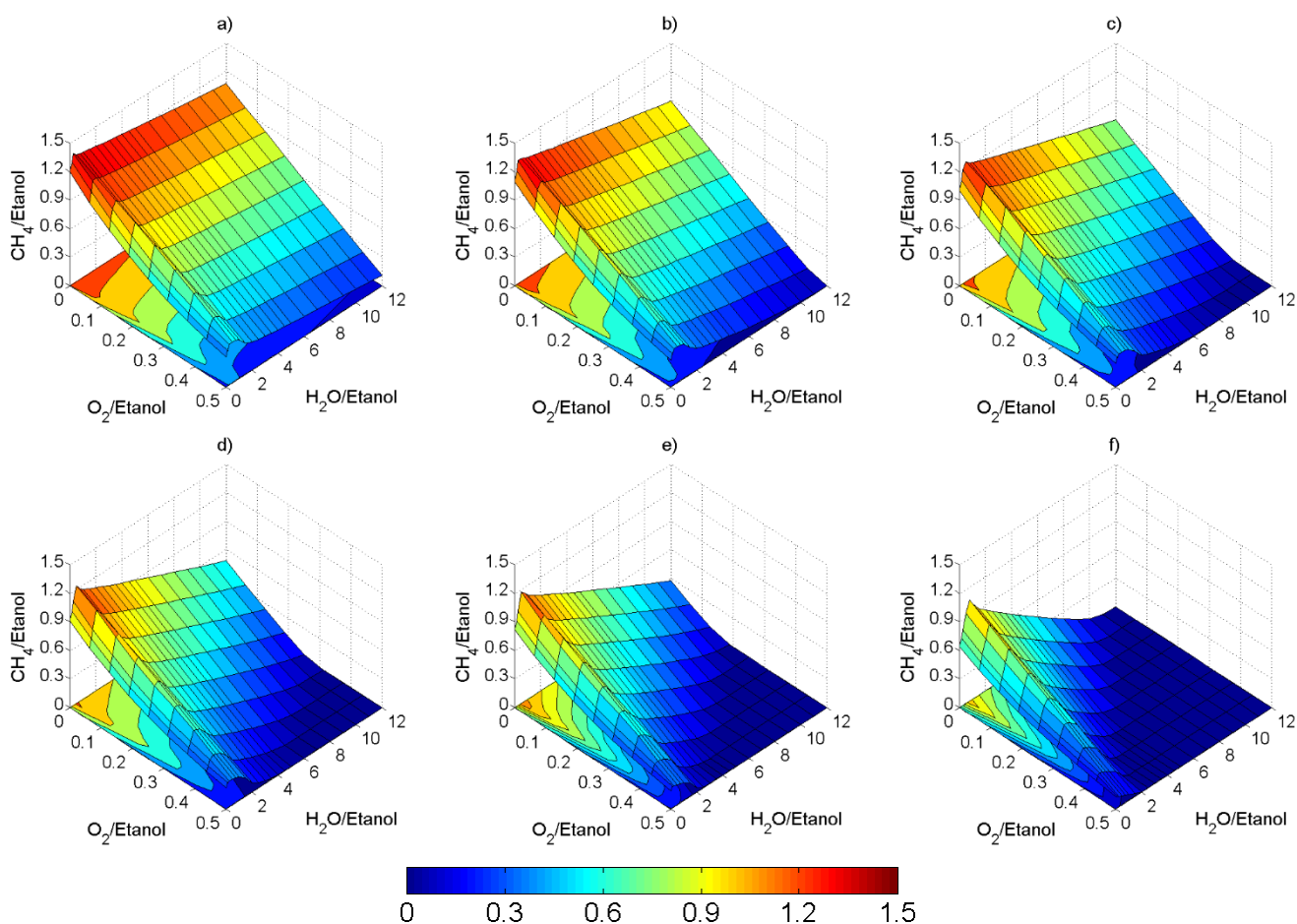


Figura 5.7: Mols de metano produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$ e O_2/Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C , b) 500°C , c) 600°C , d) 700°C , e) 800°C e f) 1000°C . (RA)

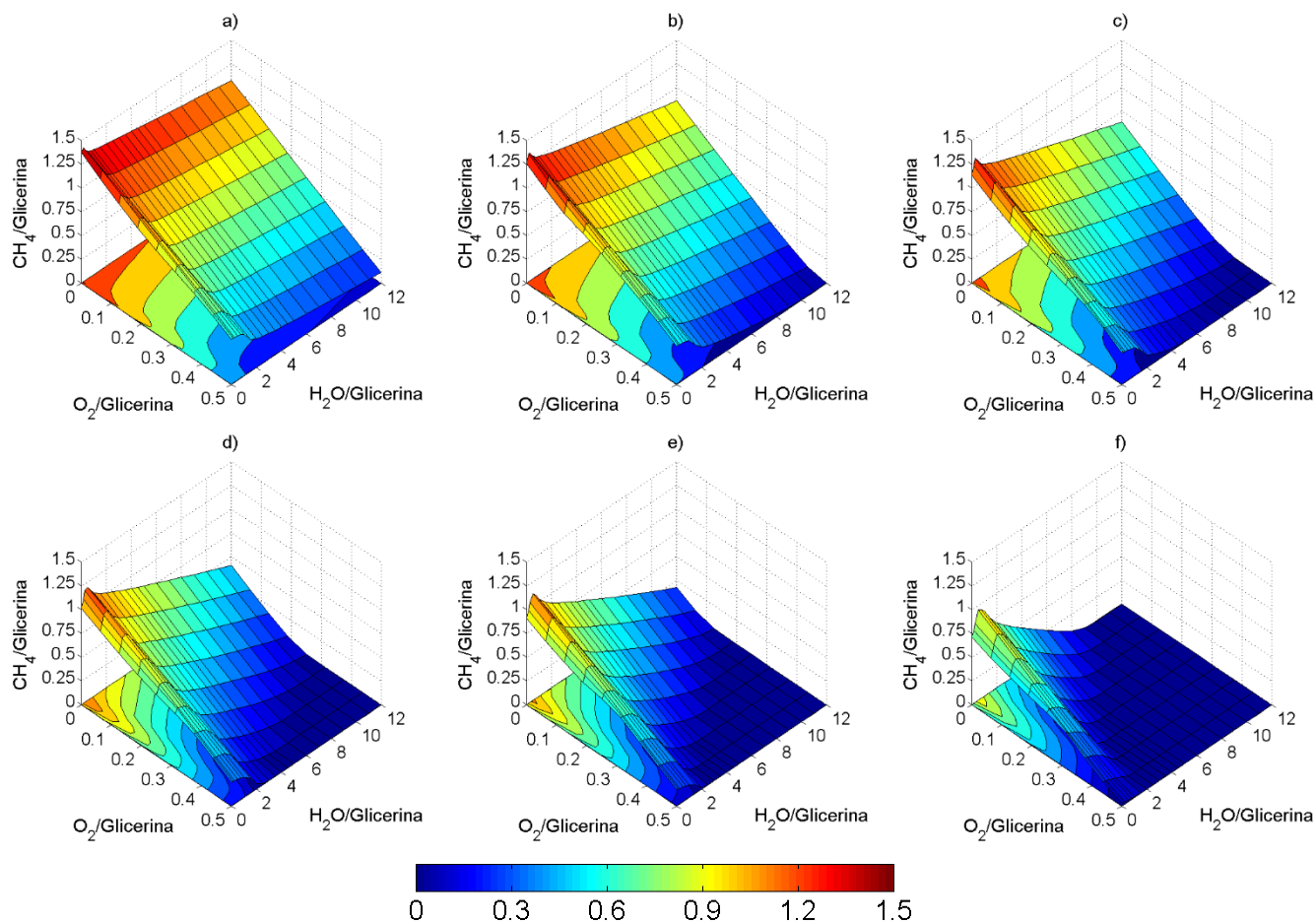


Figura 5 8: Mols de metano produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Glicerina}$ e $\text{O}_2/\text{Glicerina}$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

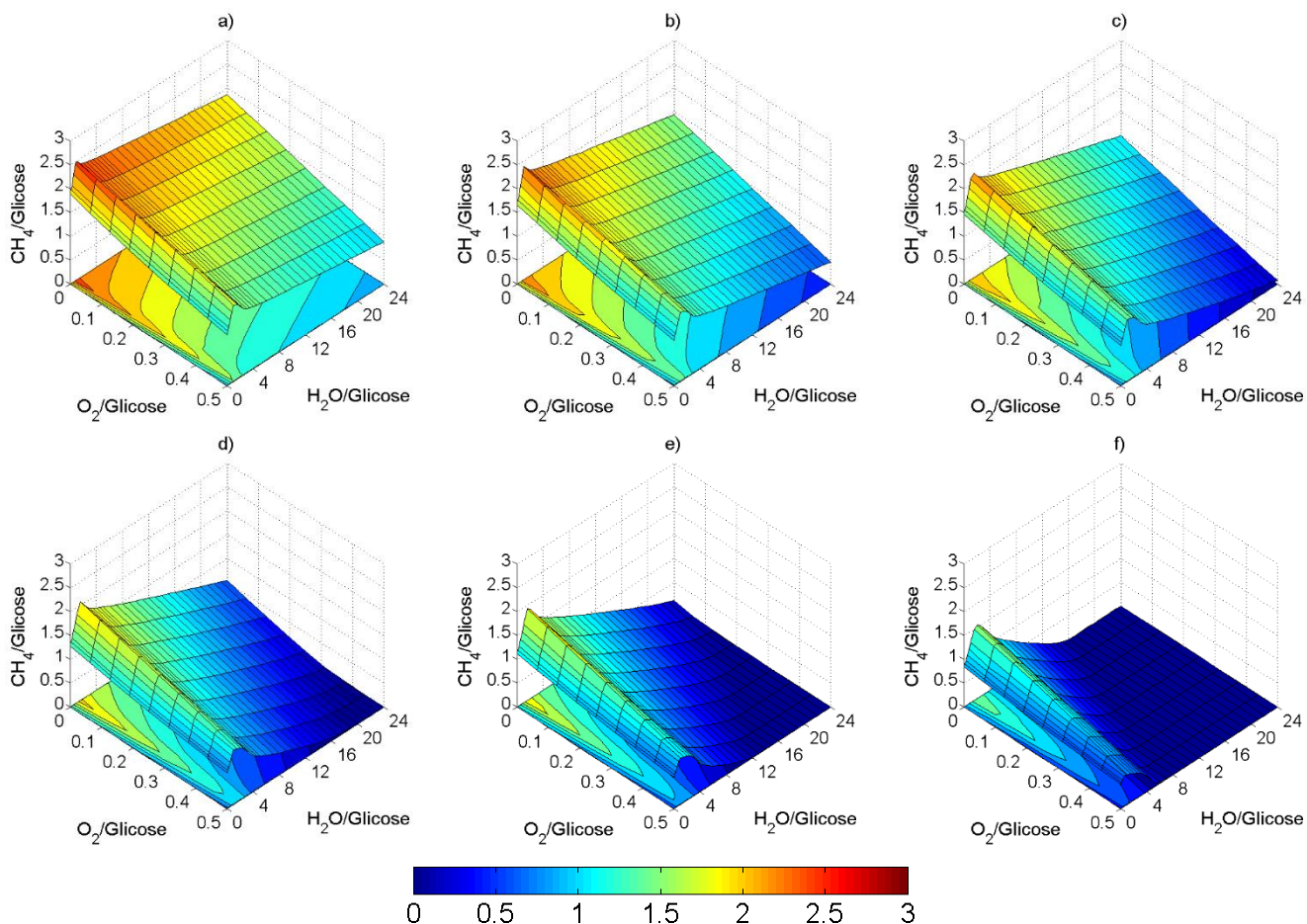


Figura 5.9: Mols de metano produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Glucose}$ e $\text{O}_2/\text{Glucose}$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

5.3.1.4. Formação de Coque

As Figuras 5.10 a 5.12 apresentam a formação de coque pela razão molar de C/substrato como uma função das razões molares de alimentação ($\text{O}_2/\text{substrato}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{substrato}$) em diferentes temperaturas iniciais. Em todos os casos a formação de carbono somente ocorre em condições de baixas razões molares de alimentação de $\text{H}_2\text{O}/\text{substrato}$. Nesta região a formação de coque aumenta com o aumento da temperatura inicial, isto pode ser observado ao comparar os gráficos (a-f) de cada uma das Figuras 5.10 a 5.12. Com relação à razão molar de alimentação de $\text{O}_2/\text{substrato}$, a formação de coque nessa região apresenta um ponto máximo, que varia com a temperatura inicial. A razão molar de alimentação de $\text{O}_2/\text{substrato}$ em que há máxima formação de carbono diminui com o aumento da temperatura inicial. Entretanto a conclusão mais importante é que a formação de carbono pode ser termodinamicamente inibida acima de uma determinada razão molar de alimentação de $\text{H}_2\text{O}/\text{substrato}$, o que é favorável à produção de hidrogênio, visto que a formação de coque é prejudicial em reações catalíticas.

A região em que há formação de carbono pode ser identificada para cada sistema reacional analisado. Para a RA do etanol essa região é dada para a razão molar de alimentação de $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol} \geq 0,75$ à $T_I = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, para a RA da glicerina a região é dada para a razão molar de alimentação de $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol} \geq 0,75$ à $T_I = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, e para a RA da glicose a região é dada para a razão molar de alimentação de $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol} \geq 2,00$ à $T_I = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

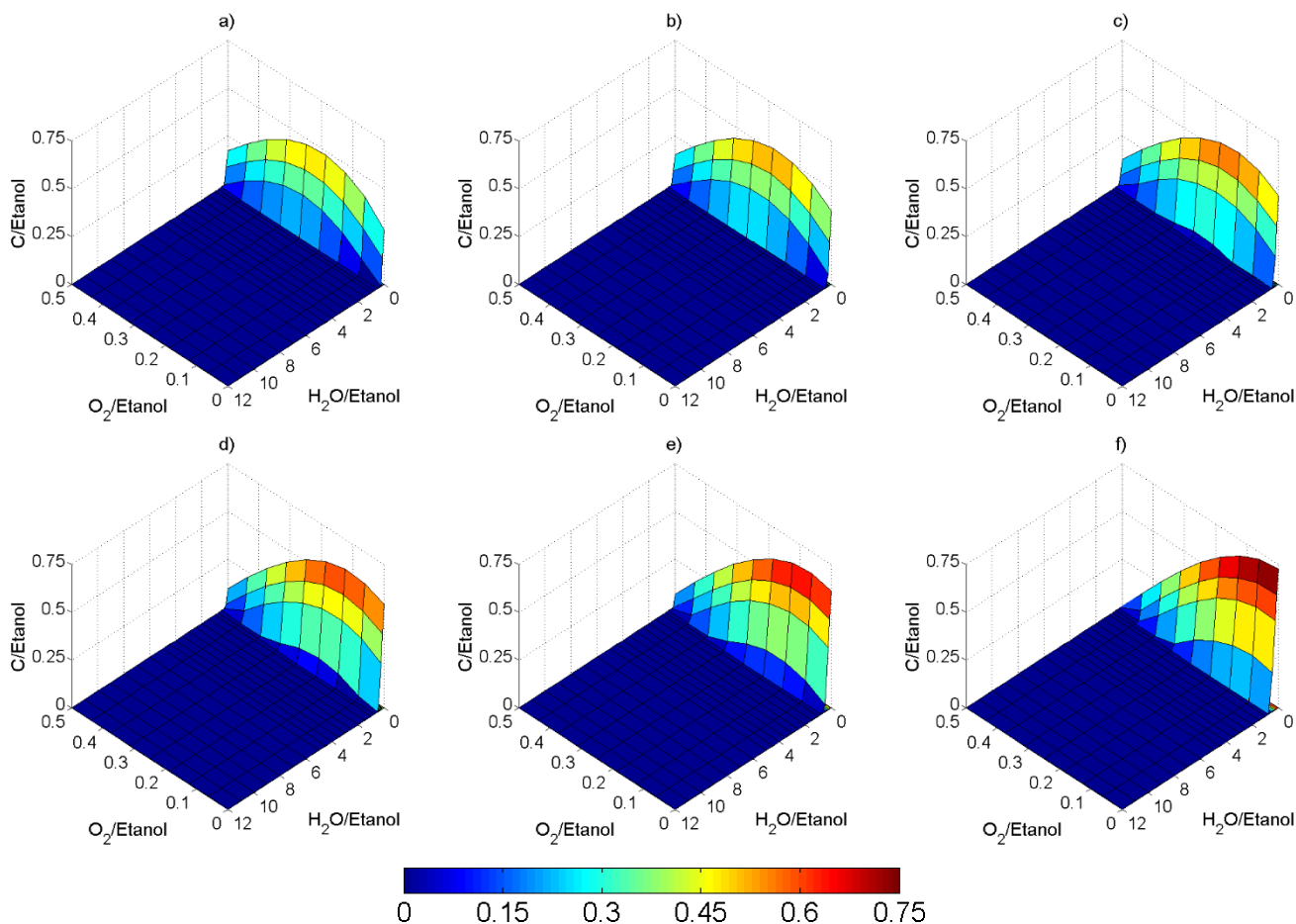


Figura 5.10: Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$ e O_2/Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

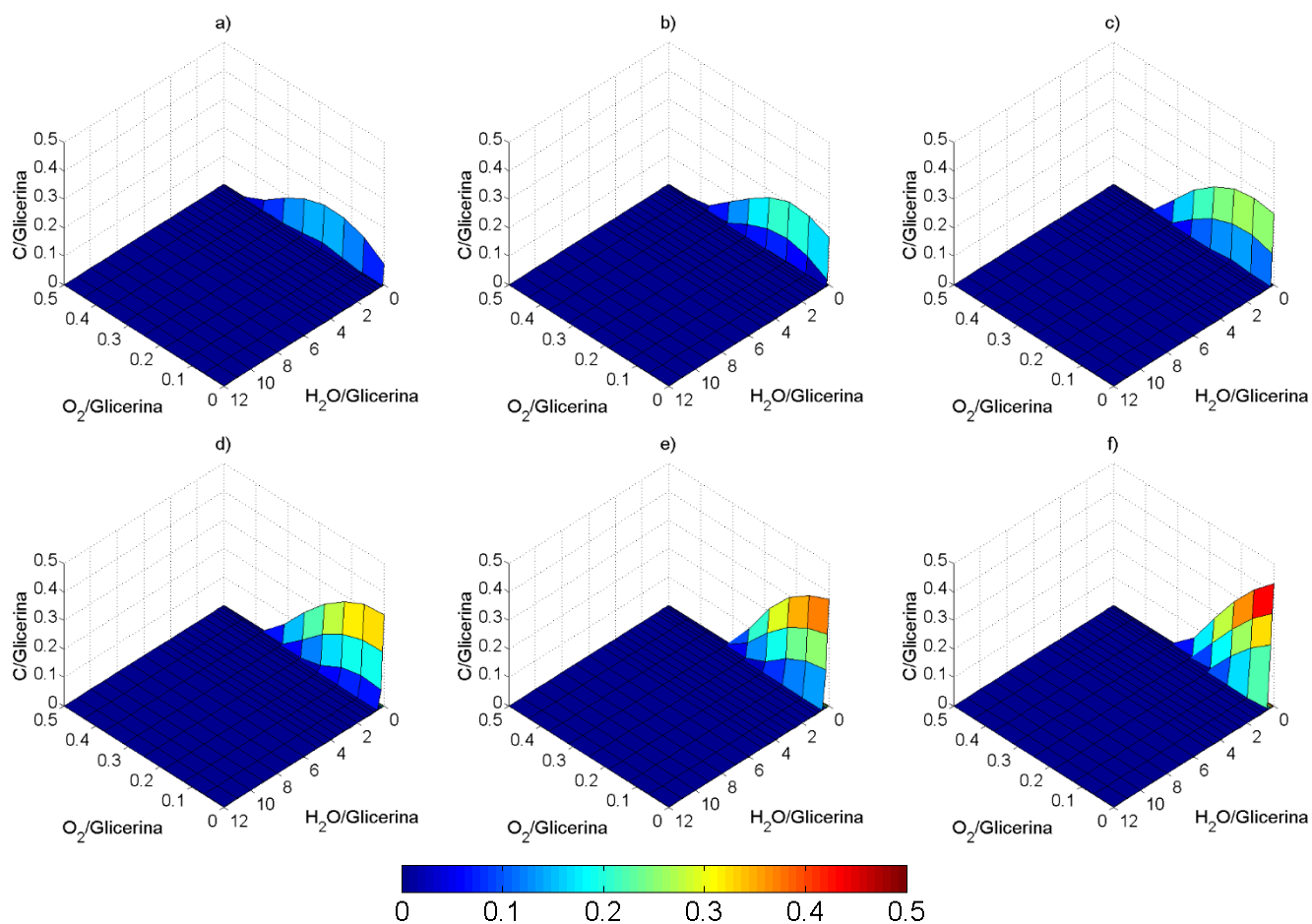


Figura 5.11: Mols de carbono formados por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

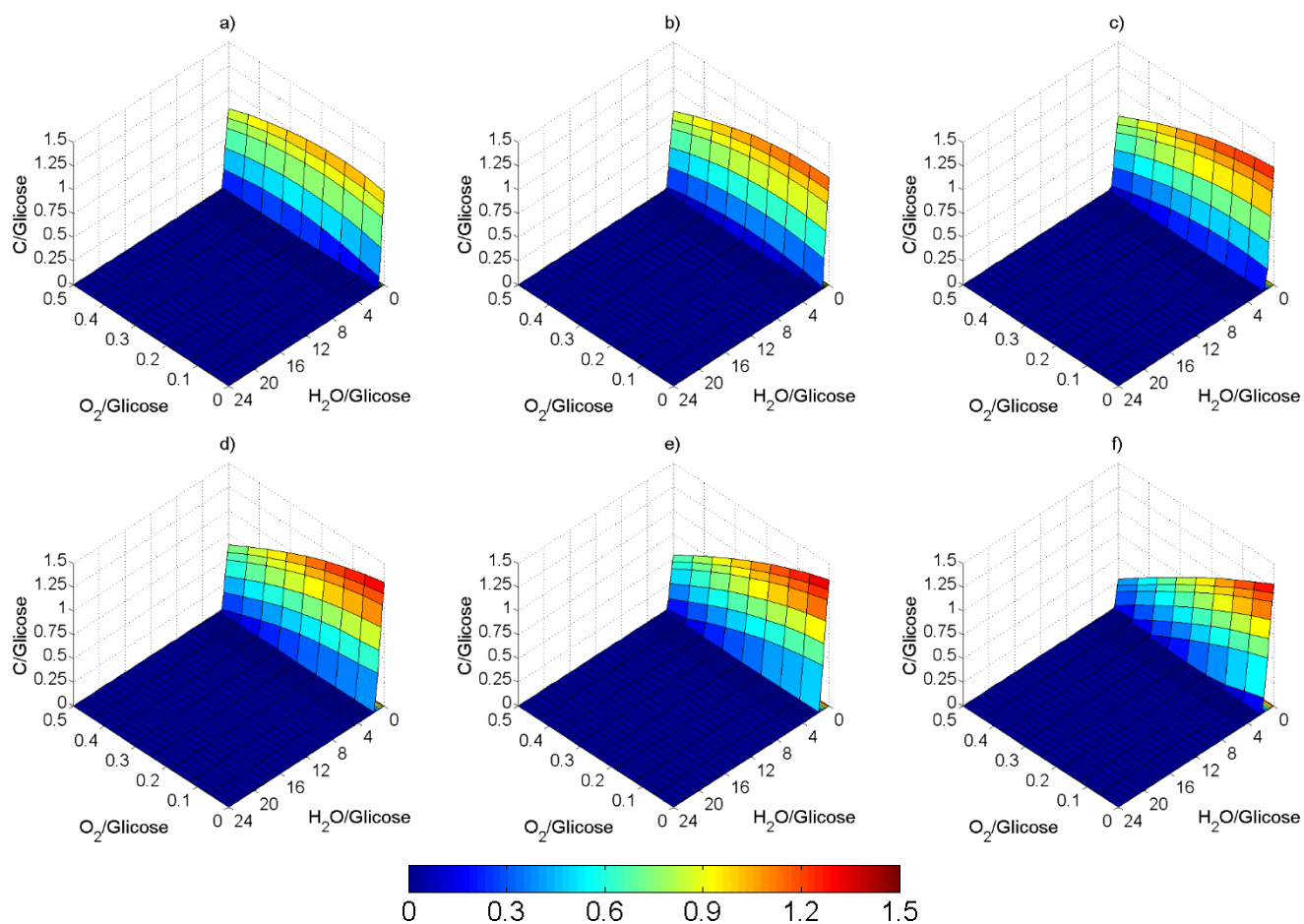


Figura 5.12: Mols de carbono formados por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação H₂O/Glicose e O₂/Glicose para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°. (RA)

5.3.1.5. *Temperatura de Equilíbrio*

As Figuras 5.13 a 5.15 mostram a temperatura de equilíbrio em função das razões molares de alimentação de H_2O /substrato e O_2 /substrato em diferentes temperaturas iniciais. Como pode ser visto ao comparar todos os gráficos (a-f) de cada uma das Figuras 5.13 a 5.15, a temperatura de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura inicial, como esperado. Já, com relação à razão molar de alimentação de O_2 /substrato, a temperatura de equilíbrio aumenta com o aumento deste parâmetro. Isto se deve ao aumento de reações exotérmicas no sistema reacional. Na região de baixos valores da razão molar de alimentação de H_2O /substrato, a temperatura de equilíbrio aumenta com a redução deste parâmetro, ao passo que, de forma geral, a temperatura de equilíbrio permanece praticamente constante e igual a valores relativamente baixos em baixas temperaturas de equilíbrio, isto pode ser observado nos gráficos (a,b) das Figuras 5.13 a 5.15. Entretanto, à altas temperaturas iniciais, há um aumento da temperatura de equilíbrio no sentido dos maiores valores das razões molares de alimentação de H_2O /substrato e O_2 /substrato. Este comportamento é ilustrado pelos gráficos (e,f) das Figuras 5.13 a 5.15.

As linhas sobre as superfícies dos gráficos nas Figuras 5.13 a 5.15 marcam as condições em que a temperatura de equilíbrio é igual a temperatura inicial. Nestes pontos as reações exotérmicas e endotérmicas do sistemas são balanceadas energeticamente. Estas condições ocorrem somente para temperaturas iniciais mais baixas, $TI \leq 600^\circ C$, na região de baixas razões molares de alimentação de H_2O /substrato, como pode ser observado nos gráficos (a-c) das Figuras 5.13 a 5.15. Quando isto ocorre podem ser distinguidas duas regiões, aquela em que a temperatura de equilíbrio é maior que a temperatura inicial ($TE > TI$), e a região em que a temperatura de equilíbrio é menor que a temperatura inicial ($TE < TI$). Nas condições em que $TE > TI$ há uma predominância das reações exotérmicas em relação as reações endotérmicas. Nestas condições as reações exotérmicas sustentam energeticamente às reações endotérmicas e fornecem energia extra que causa o aumento da temperatura do sistema, desde que a restrição da condição adiabática impede a troca de calor com as vizinhanças. Entretanto, nas condições em que $TE < TI$ as reações endotérmicas predominam sobre as reações exotérmicas. Desta forma as reações exotérmicas não são suficientes para sustentar as reações endotérmicas, assim o sistema que fornece a energia restante necessária, o que causa a redução da temperatura do sistema.

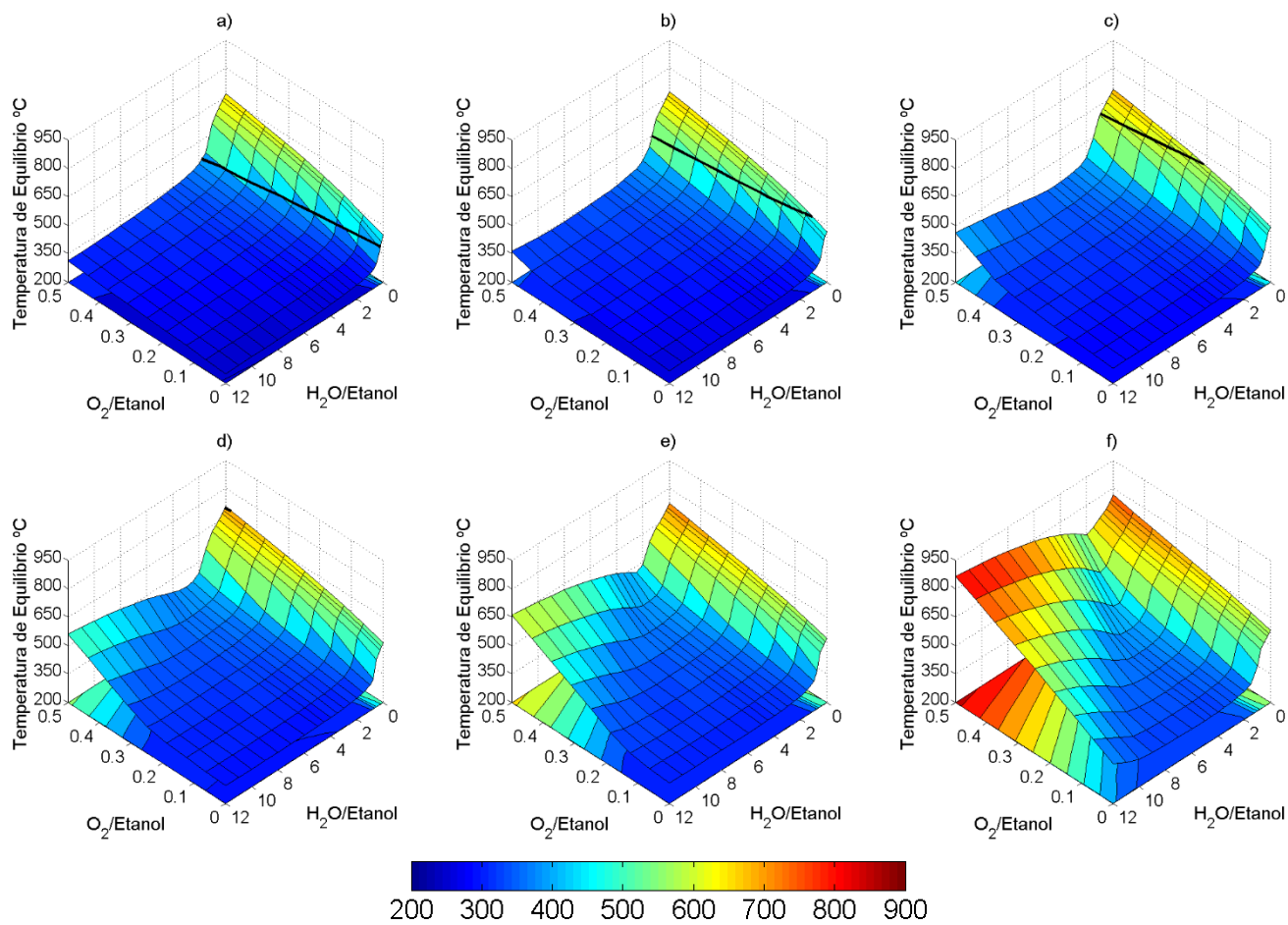


Figura 5.13: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação H_2O /Etanol e O_2 /Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

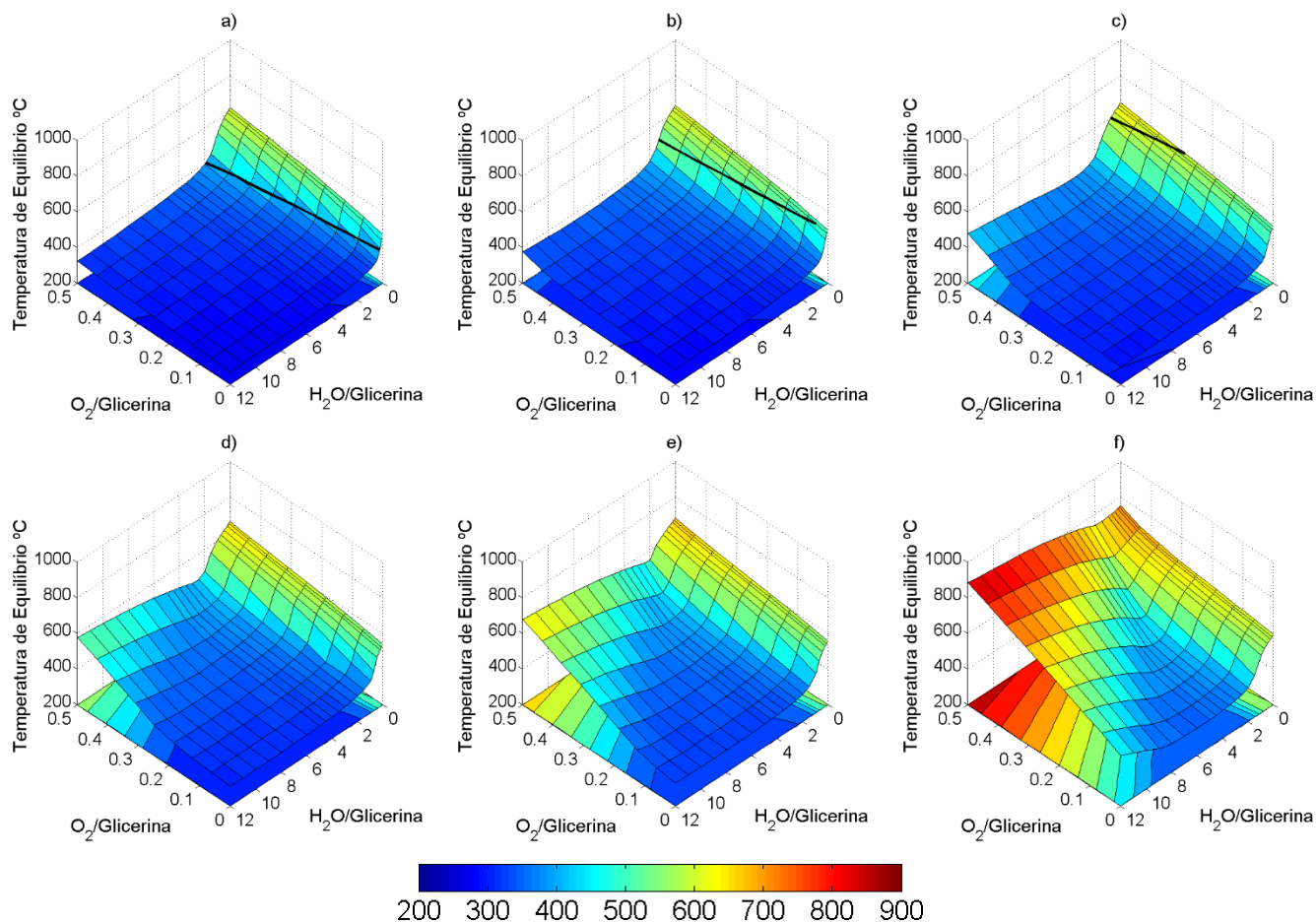


Figura 5.14: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $H_2O/\text{Glicerina}$ e $O_2/\text{Glicerina}$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

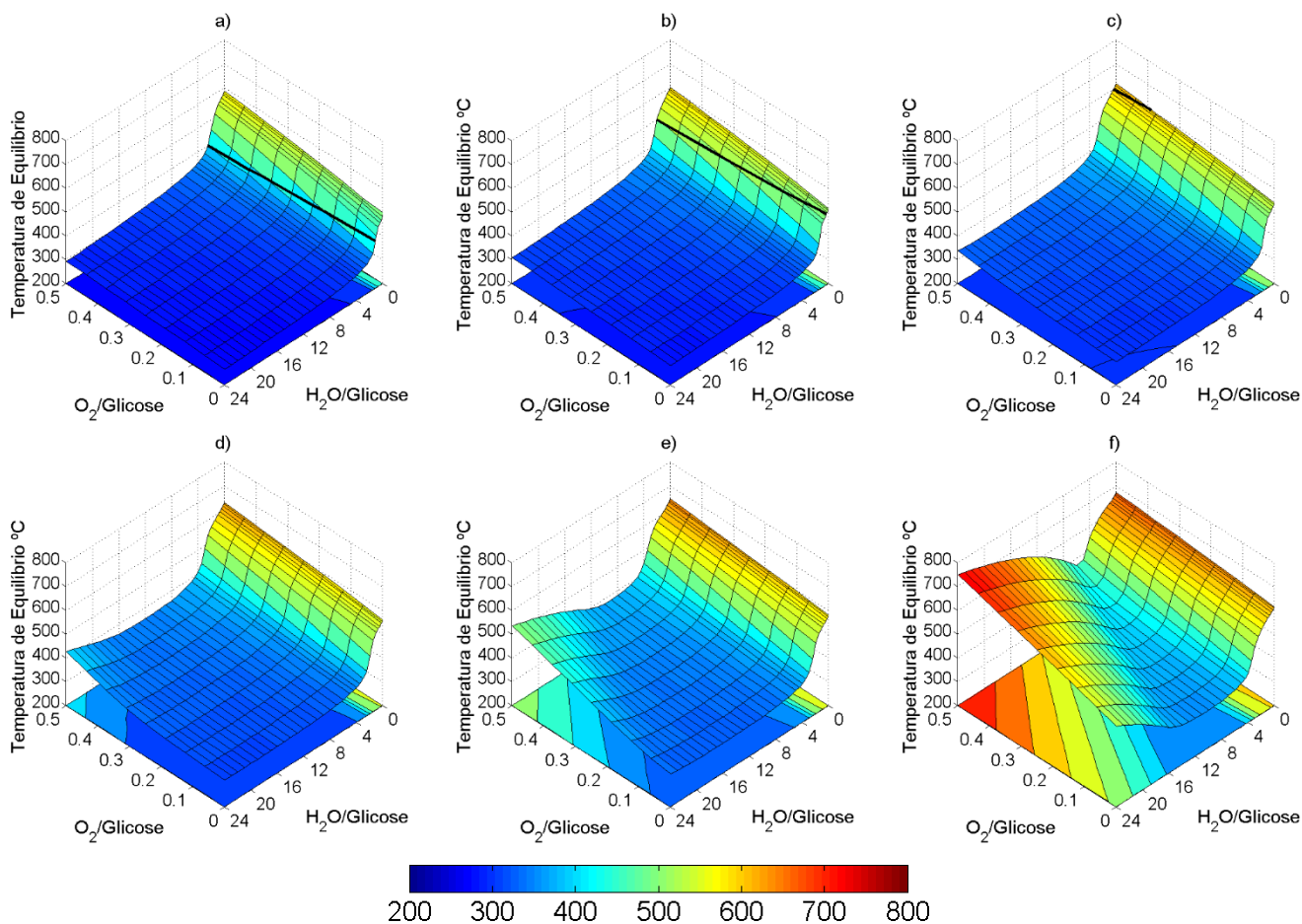


Figura 5.15: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RA)

5.3.2. Reforma Autotérmica Seca

Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos do EQF da reação de reforma autotérmica seca dos substratos considerados (etanol, glicerina, glicose). As variáveis de processo avaliadas foram a temperatura de entrada, razão molar de alimentação de dióxido de carbono/substrato ($CO_2/substrato$) e oxigênio/substrato ($O_2/substrato$). A faixa da temperatura de entrada considerada foi de 400 a 1000°C. A razão molar de alimentação de $O_2/substrato$ variou numa faixa de 0,0 à 0,5. Enquanto que a razão molar de $CO_2/substrato$ variou de 0,0 a 10,0. A pressão do sistema reacional foi fixada em 1 bar.

Esta região de estudo foi escolhida levando em conta trabalhos experimentais e teóricos encontrados na literatura a respeito da RS e RAS (WU & KAWI, 2009; KALE & KULKARNI, 2014; KALE & KULKARNI, 2010; WANG & WANG, 2009; JANKHAH *et al.*, 2008; SIEW *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2009b). Exceto para a razão molar de $O_2/substrato$,

que é limitado pela temperatura máxima permitida pelas equações para o cálculo da capacidade calorífica. Valores da razão molar de O_2 /substrato maiores que o limite superior adotado podem levar a temperaturas no equilíbrio superiores ao limite máximo permitido. Os dados termodinâmicos utilizados nos cálculos do EQF se encontram no Apêndice F.

Além dos substratos e dos reagentes (oxigênio e dióxido de carbono), foi considerada a presença dos seguintes compostos nos cálculos do EQF: hidrogênio (H_2), água, monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), metanal, metanol, etano, etileno, acetaldeído, acetona, dietil-éter, propano, propeno, propanal e carbono sólido puro na forma grafite (C). Nos resultados somente são demonstradas as formações do H_2 , CO, CH_4 e C, pois os demais compostos, quando não foram detectados, apresentaram valores máximos da razão molar em relação a alimentação do substrato na ordem de $1 \cdot 10^{-5}$, exceto pela água que apresentou valores da ordem $1 \cdot 10^{-2}$. Em todos os cálculos a conversão dos substratos foi de 100%.

5.3.2.1. Produção de hidrogênio

As Figuras 5.16 a 5.18 ilustram a produção de hidrogênio como a razão molar de hidrogênio/substrato como uma função das razões molares de alimentação CO_2 /substrato e O_2 /substrato em diferentes temperaturas iniciais. Assim como na RA, o aumento da temperatura inicial aumenta a formação de hidrogênio, isto pode ser observado ao comparar os gráficos (a-f) das Figuras 5.16 a 5.18. A produção de hidrogênio também aumenta com o aumento da razão molar de alimentação de O_2 /substrato, isto é claro em qualquer um dos gráficos das Figuras 5.16 a 5.18. De forma geral, a produção de energia aumenta com o aumento da razão molar de alimentação de CO_2 /substrato. Entretanto, para baixas temperaturas iniciais, na região de altas razões molares de O_2 /substrato, a produção de hidrogênio reduz ligeiramente com o aumento da razão molar de alimentação de CO_2 /substrato, como pode ser observado nos gráficos (a-c) das Figuras 5.16 a 5.18. Em altas temperaturas, conforme há o aumento das razões molares de alimentação de O_2 /substrato e CO_2 /substrato, a produção de hidrogênio atinge um valor máximo a partir do qual a razão molar de H_2 /substrato permanece praticamente constante. Para maior temperatura estudada ($1000^\circ C$) estes valores máximos são os seguintes para cada sistema reacional: para a RAS do etanol H_2 /Etanol máximo é em torno de 3,00; para a RAS da glicerina H_2 /Glicerina máximo é em torno de 4,00; e para a RAS da glicose H_2 /Glicose máximo é em torno de 6,00.

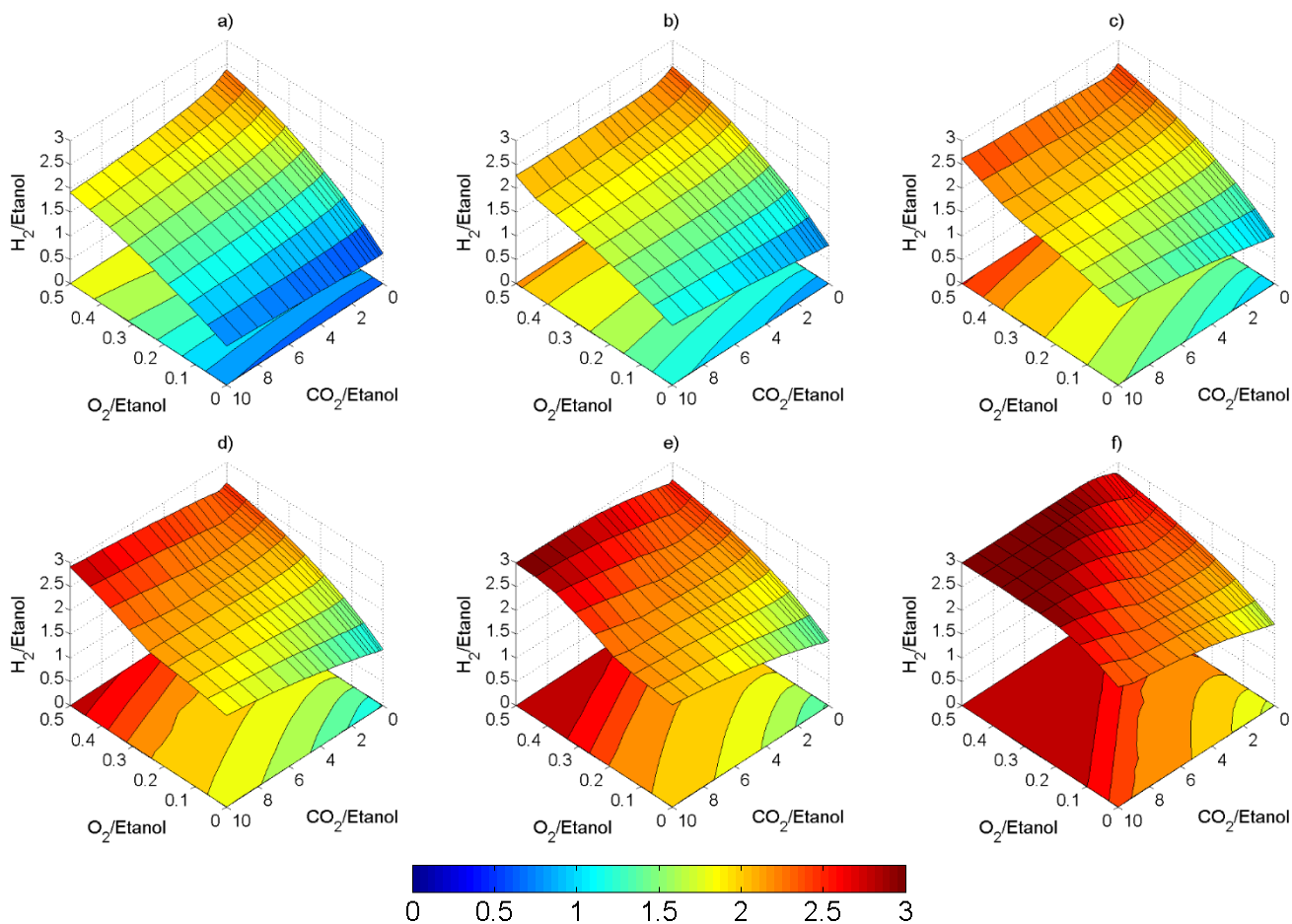


Figura 5.16: Mols de hidrogênio produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Etanol e O_2 /Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

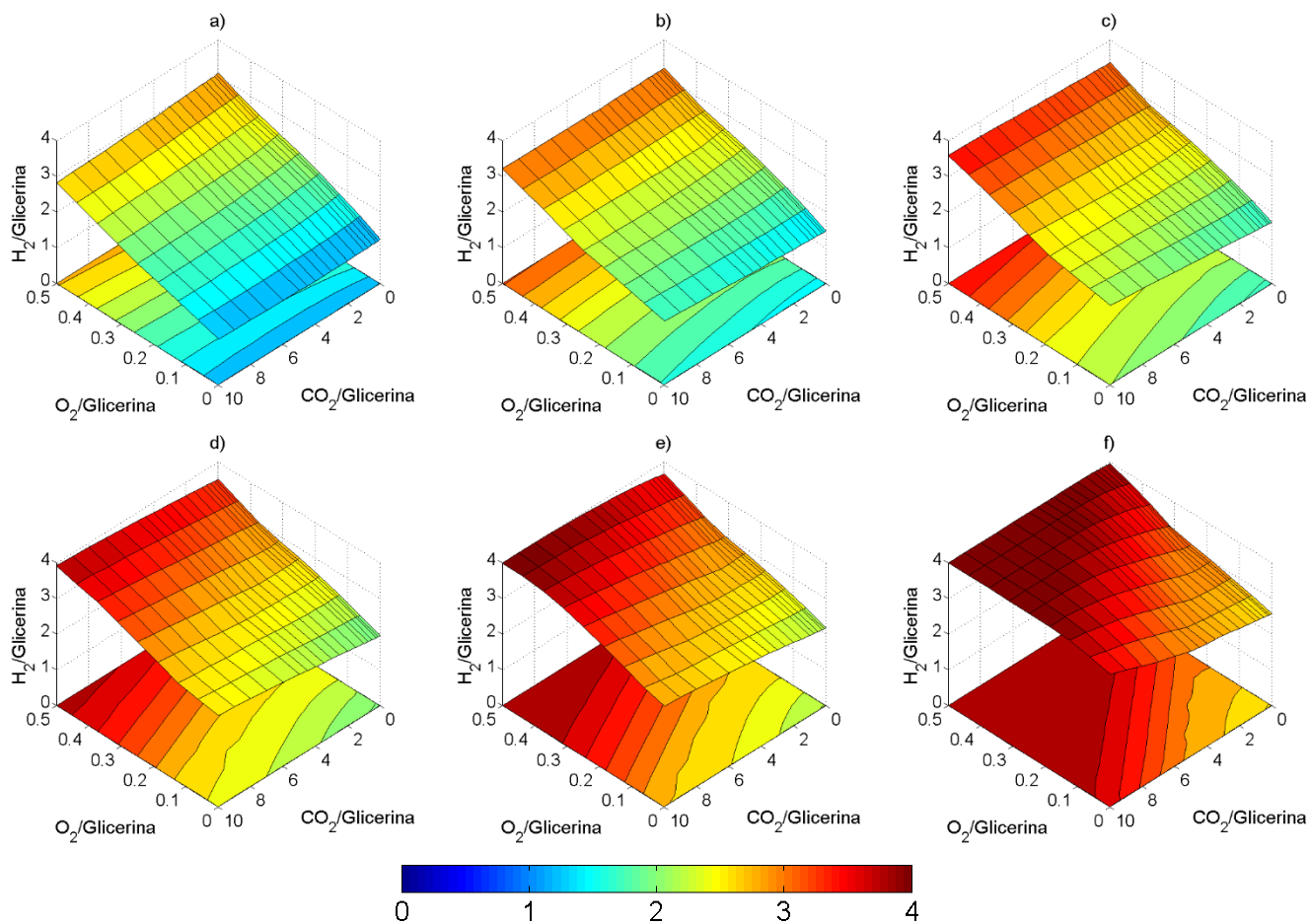


Figura 5.17: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Glicerina e O_2 /Glicerina para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

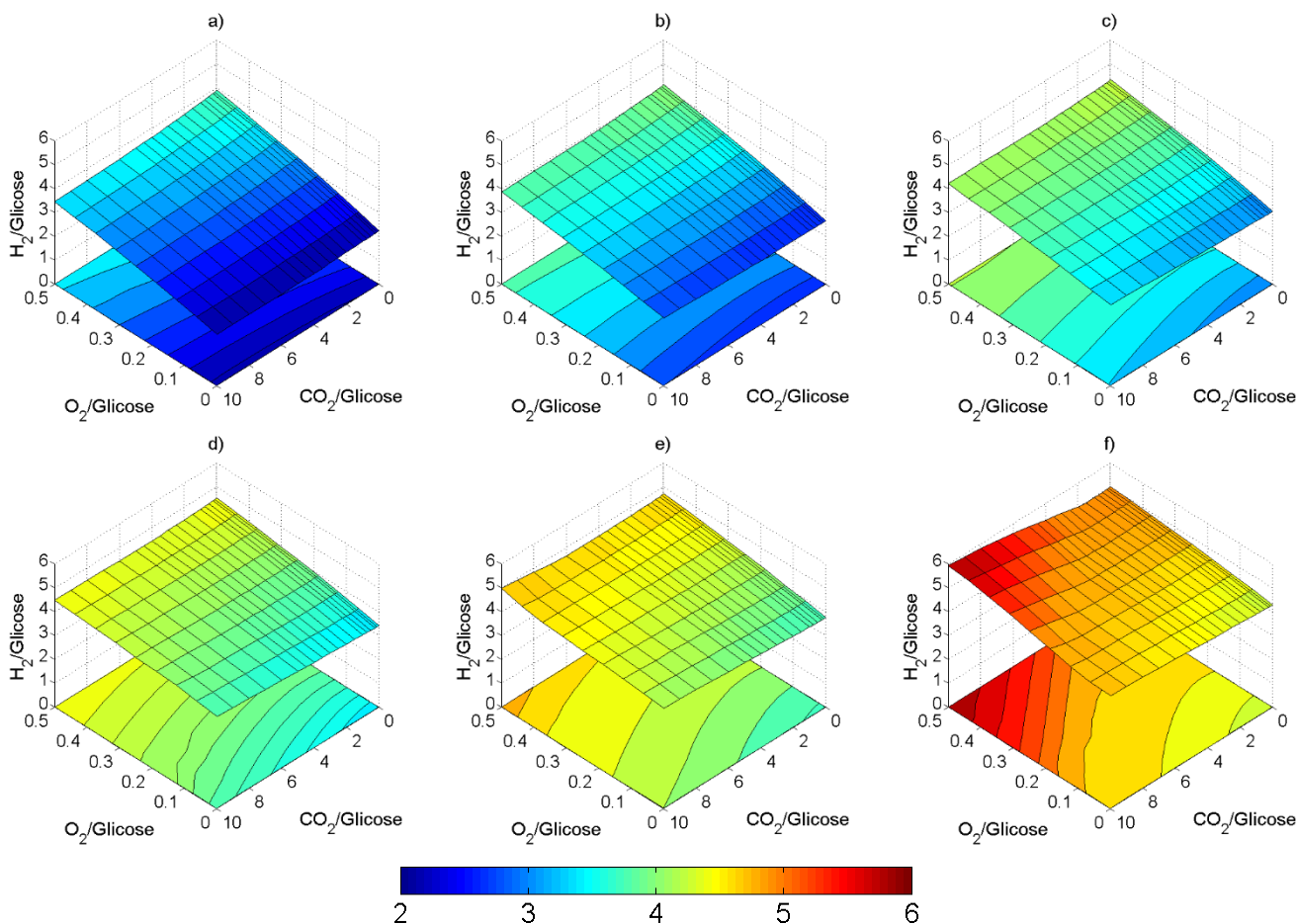


Figura 5.18: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) $400^\circ C$, b) $500^\circ C$, c) $600^\circ C$, d) $700^\circ C$, e) $800^\circ C$ e f) $1000^\circ C$. (RAS)

5.3.2.2. Formação de CO

A formação de monóxido de carbono é representada pela razão molar de $CO/substrato$, Figuras 5.19 a 5.21, como uma função das razões molares de alimentação de $O_2/substrato$ e $CO_2/substrato$ em diferentes temperaturas iniciais. Da mesma forma que a produção de hidrogênio, a formação de monóxido de carbono aumenta com o aumento da temperatura inicial, o que pode ser observado ao comparar os gráficos (a-f) das Figuras 5.19 a 5.21. A formação de CO também aumenta com o aumento da razão molar de alimentação de $CO_2/substrato$, sendo que este aumento é mais pronunciado para altas temperaturas iniciais, na região de baixos valores de $O_2/substrato$, como visto nos gráficos (e-f) das Figuras 5.19 a 5.21. Com relação ao efeito da razão molar de alimentação de $O_2/substrato$ a formação de CO aumentar com o aumento deste parâmetro, como pode ser visto nos gráficos (a-d) das Figuras 5.19 a 5.21. Entretanto, segundo os gráficos (e,f) das Figuras 5.19 a 5.21, a formação de CO tem um comportamento de máximo em relação à razão molar de alimentação de $O_2/substrato$. Para a RAS do etanol a razão molar de

CO/Etanol máxima é de em torno de 2,62 e ocorre para uma razão molar de alimentação de O_2 /Etanol de aproximadamente 0,125, nas condições dos demais parâmetros operacionais em que a formação de CO é maximizada. Já para a RAS da glicerina a razão molar de CO/Glicerina máxima é de em torno de 2,71, ocorrendo para uma razão molar de alimentação de O_2 /Glicerina de aproximadamente 0,0625. Já para a RAS da glicose a razão molar de CO/Glicose máxima é de em torno de 4,96, ocorrendo para uma razão molar de alimentação de O_2 /Glicose de aproximadamente 0,4375.

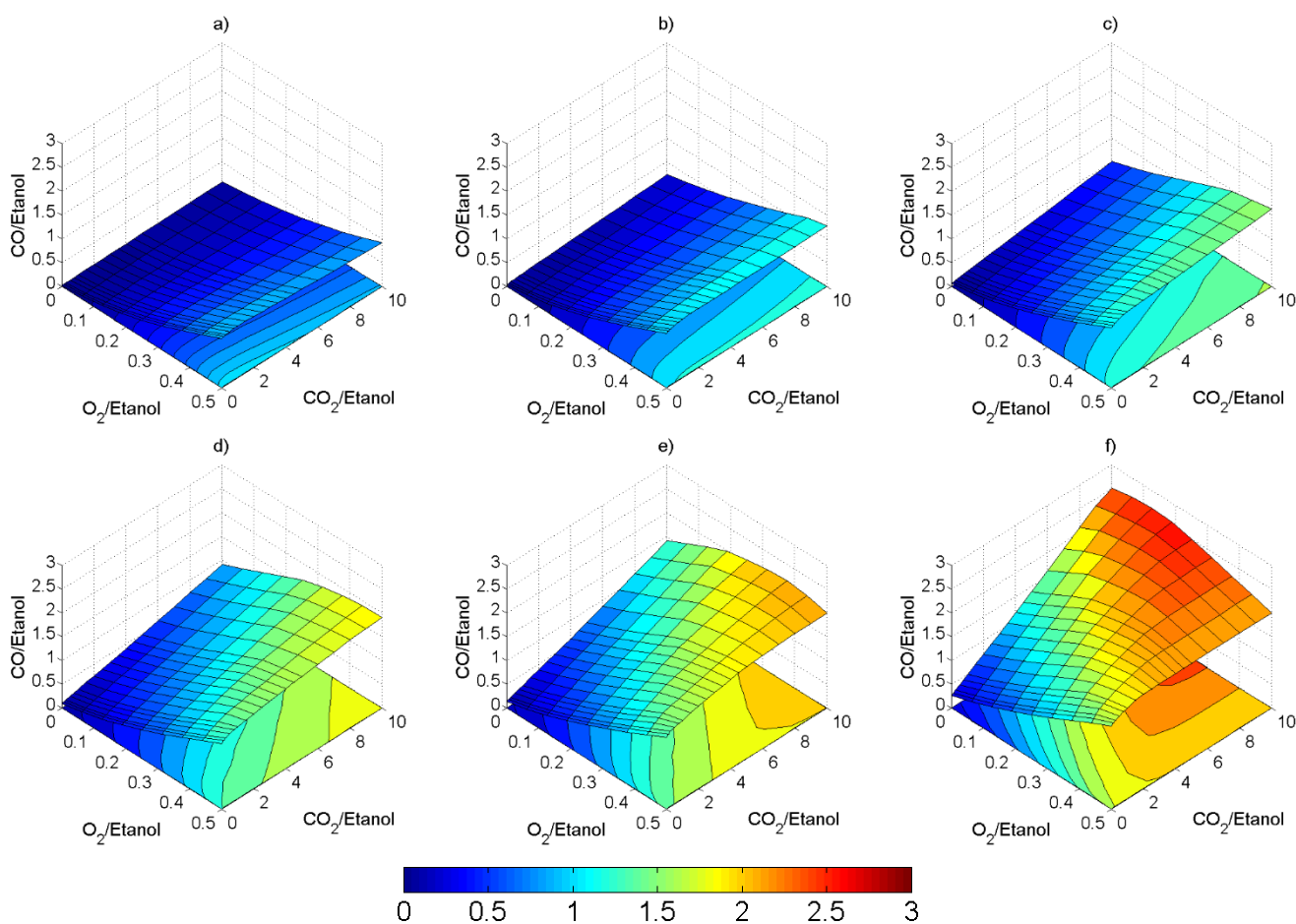


Figura 5.19: Mols de CO produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Etanol e O_2 /Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

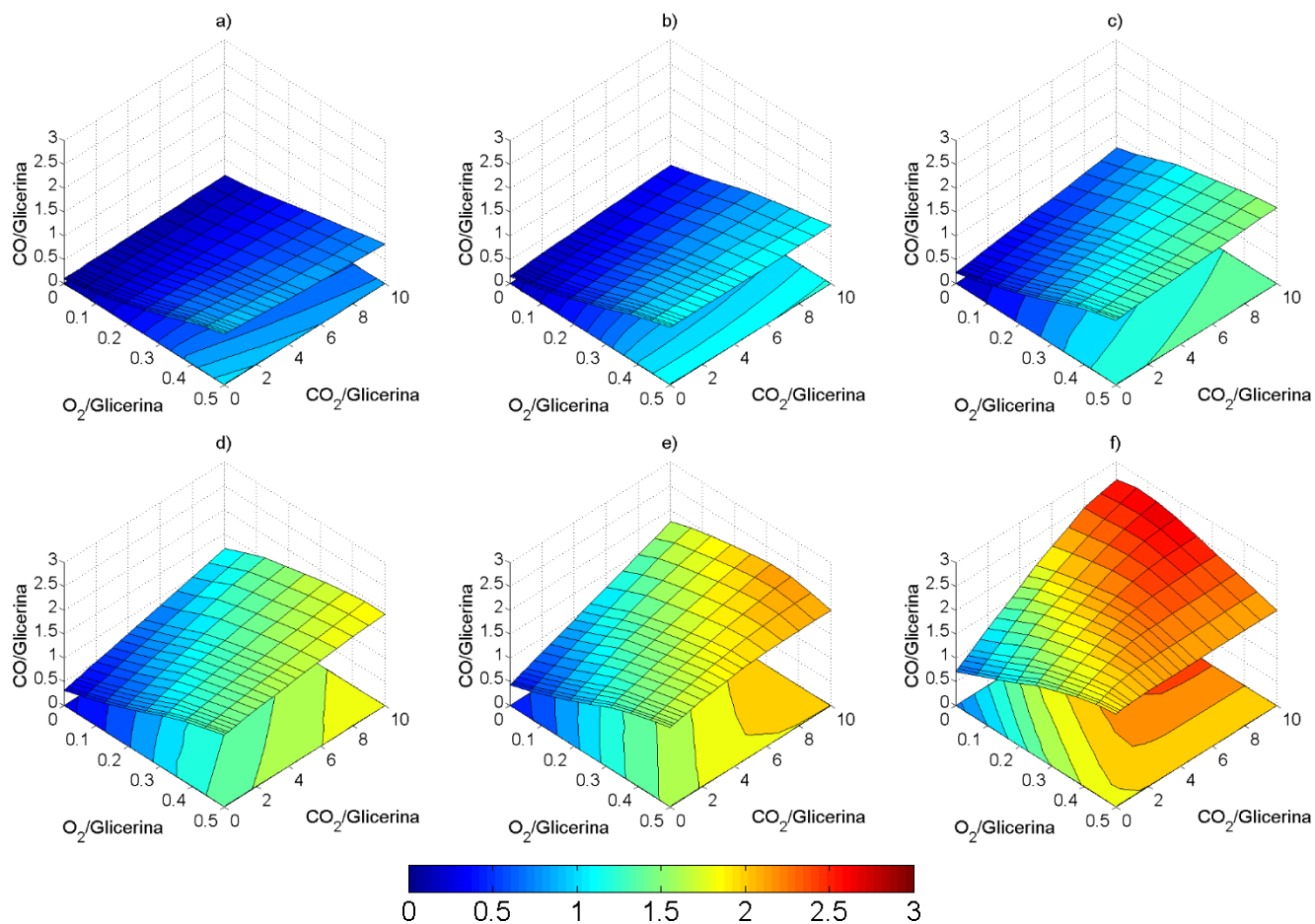


Figura 5. 20: Mols de CO produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação H₂O/Glicerina e O₂/Glicerina para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

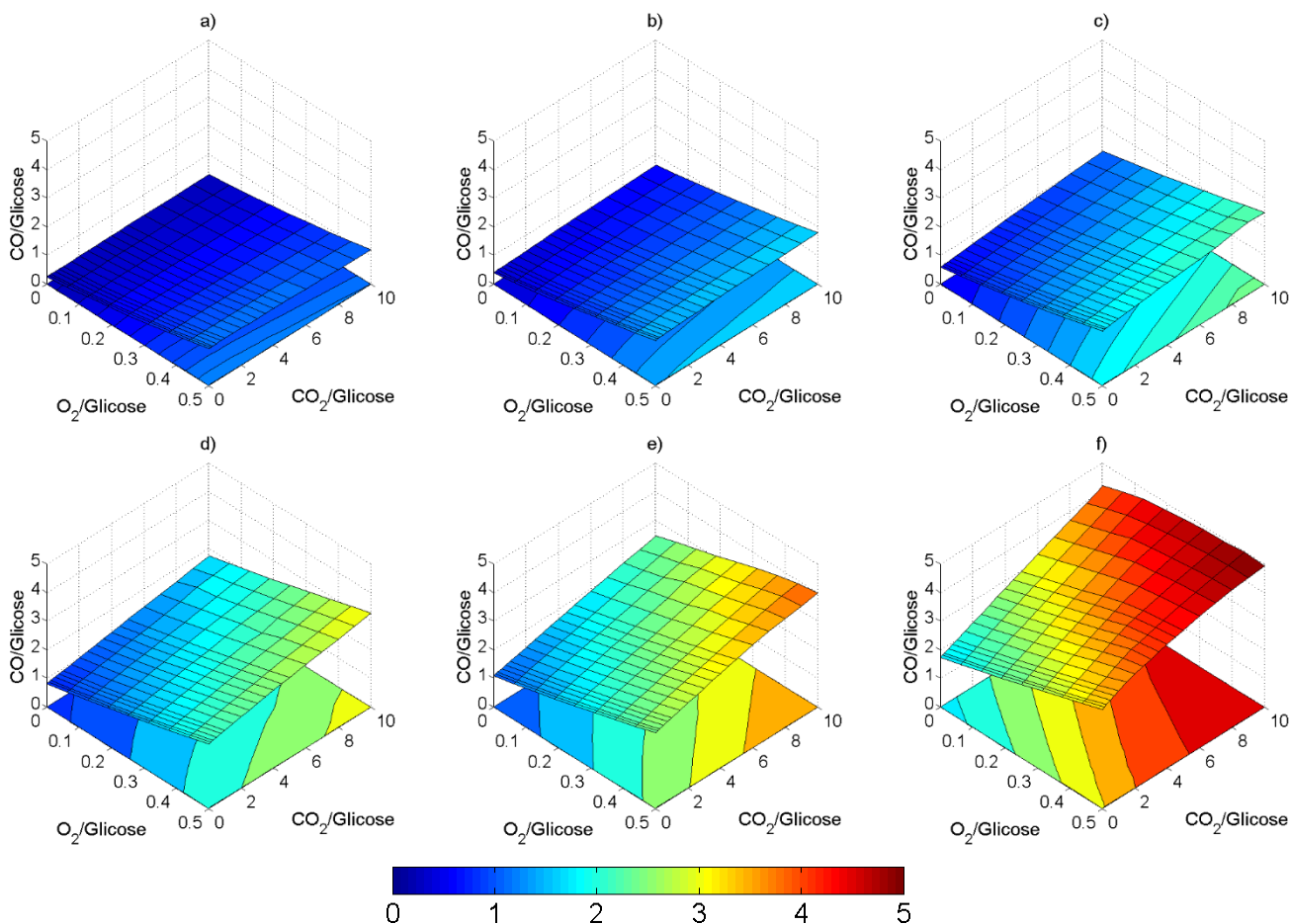


Figura 5.21: Mols de CO produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação H₂O/Glicose e O₂/Glicose para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

5.3.2.3. Formação de metano

As Figuras 5.22 a 5.24 apresentam a formação de metano pela razão molar CH₄/substrato como uma função das razões molares de alimentação de O₂/substrato e CO₂/substrato em diferentes temperaturas iniciais. Como pode ser observado ao comparar todos os gráficos em cada uma das Figuras 5.22 a 5.24, o aumento da temperatura inicial reduz a formação de metano, o que é favorável tanto para a produção de hidrogênio quanto à formação de CO. Com relação à razão molar de alimentação de O₂/substrato, a formação de metano reduz com o aumento deste parâmetro. De forma geral, a formação de CH₄ reduz com o aumento da razão molar de alimentação CO₂/substrato, como pode ser mais claramente visto nos gráficos (d-f) das Figuras 5.22 a 5.24.

Nas mesmas condições em que a produção de hidrogênio é maximizada a formação de metano é praticamente nula (CH₄/substrato $\approx 8 \cdot 10^{-6}$) para as RAS do etanol

e da glicerina, enquanto que para a RAS da glicose a razão molar de $\text{CH}_4/\text{Glicose}$ é de aproximadamente 0,03.

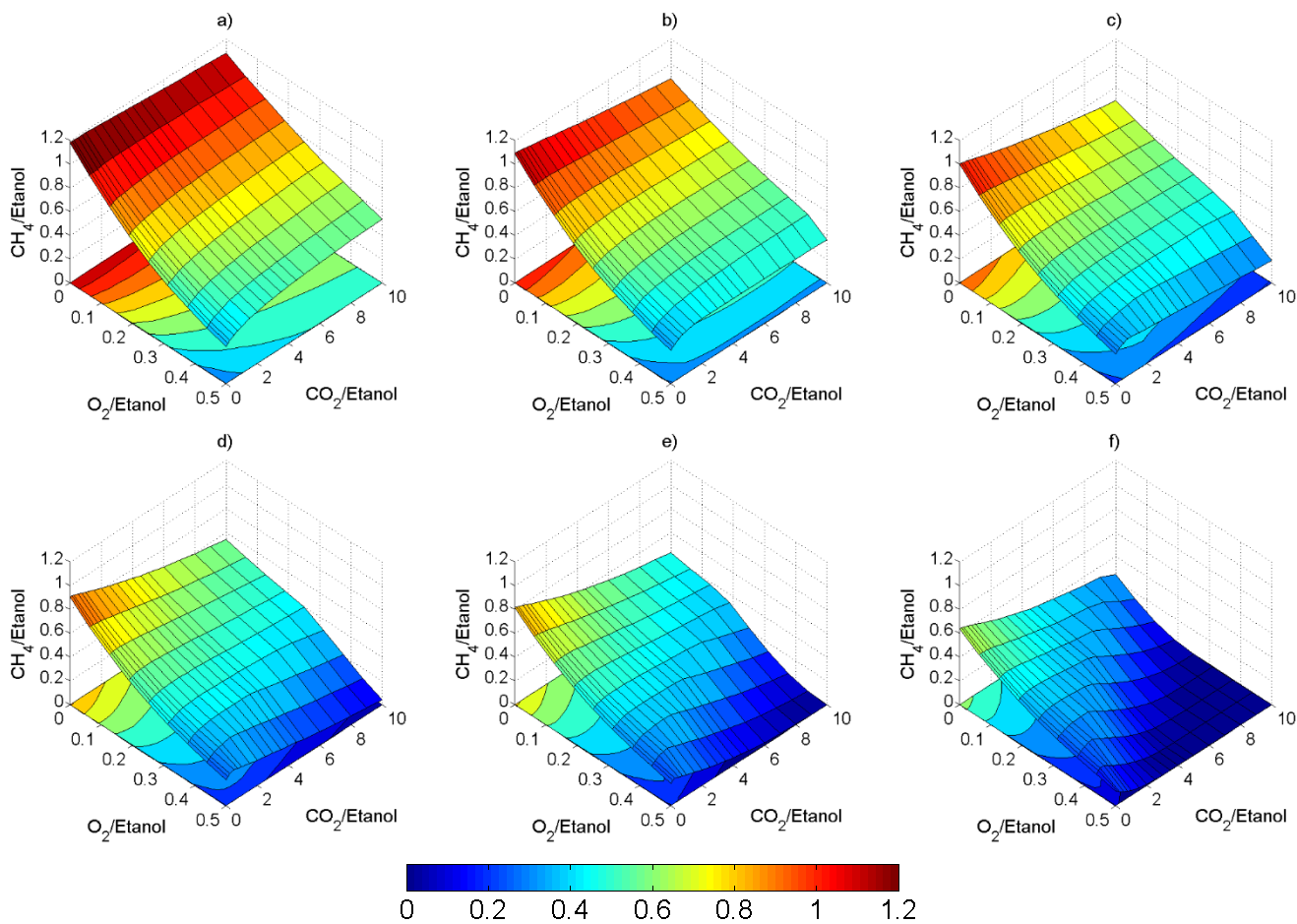


Figura 5.22: Mols de metano produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$ e O_2/Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

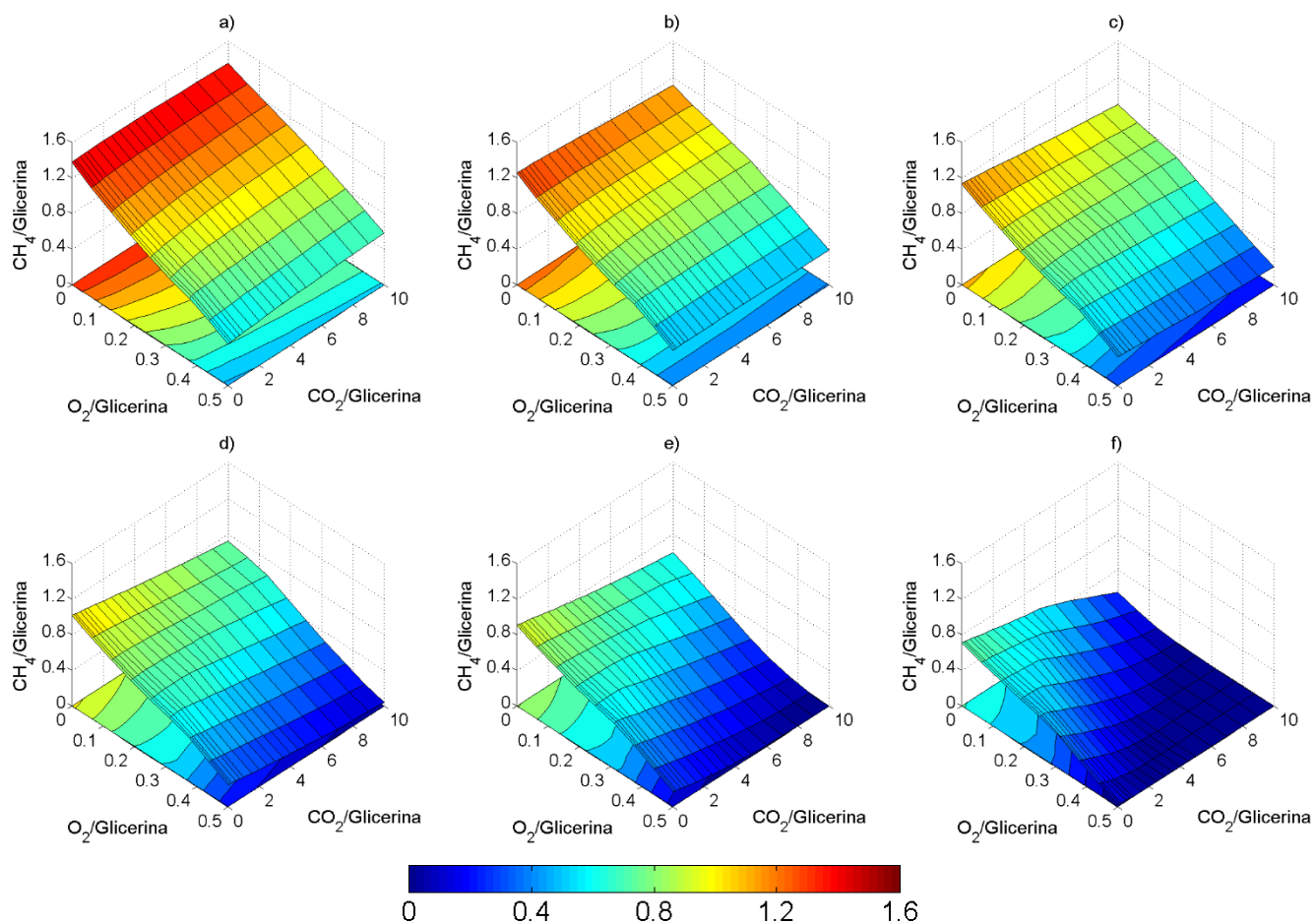


Figura 5.23: Mols de metano produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Glicerina e O_2 /Glicerina para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

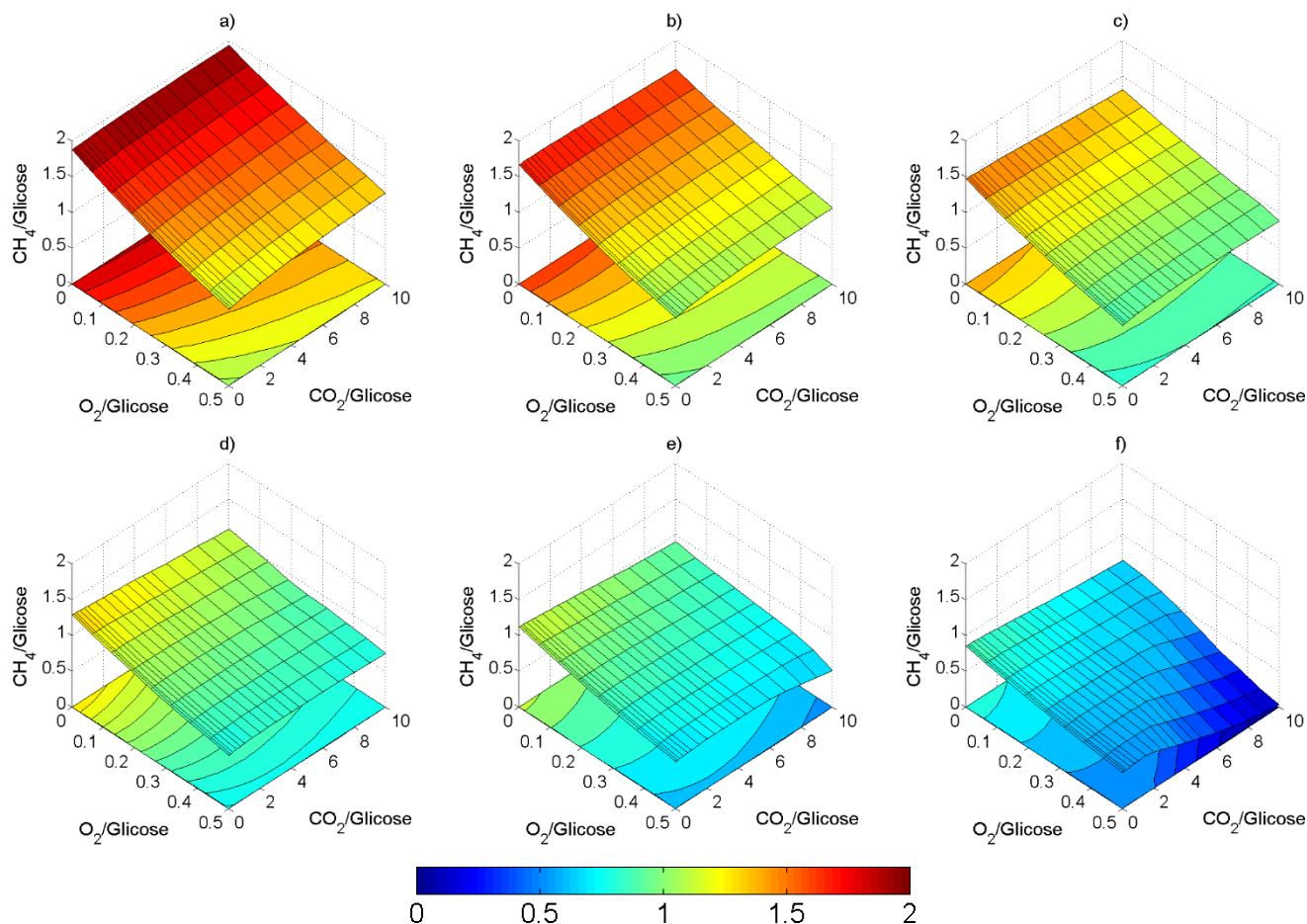


Figura 5.24: Mols de metano produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Glucose}$ e $\text{O}_2/\text{Glucose}$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

5.3.2.4. Formação de Coque

A formação de coque é representada pela razão molar C/substrato, ilustrada pelas Figuras 5.25 a 5.27 que apresentam este parâmetro como uma função das razões molares de alimentação de $\text{O}_2/\text{substrato}$ e $\text{CO}_2/\text{substrato}$ em diferentes temperaturas iniciais. Como esperado, a formação de carbono para a RAS é mais intensa se comparado com a RA. De forma geral a formação de carbono aumenta com a redução das razões molares de alimentação de $\text{O}_2/\text{substrato}$ e $\text{CO}_2/\text{substrato}$, o que é favorável à produção de hidrogênio. Apesar do aumento da temperatura inicial causar um aumento na formação de coque, este mesmo aumento reduz a região em que o coque é formado. Desta forma, em condições de altas temperaturas iniciais e altos valores das razões molares de alimentação dos reagentes a formação de carbono é termodinamicamente inibida.

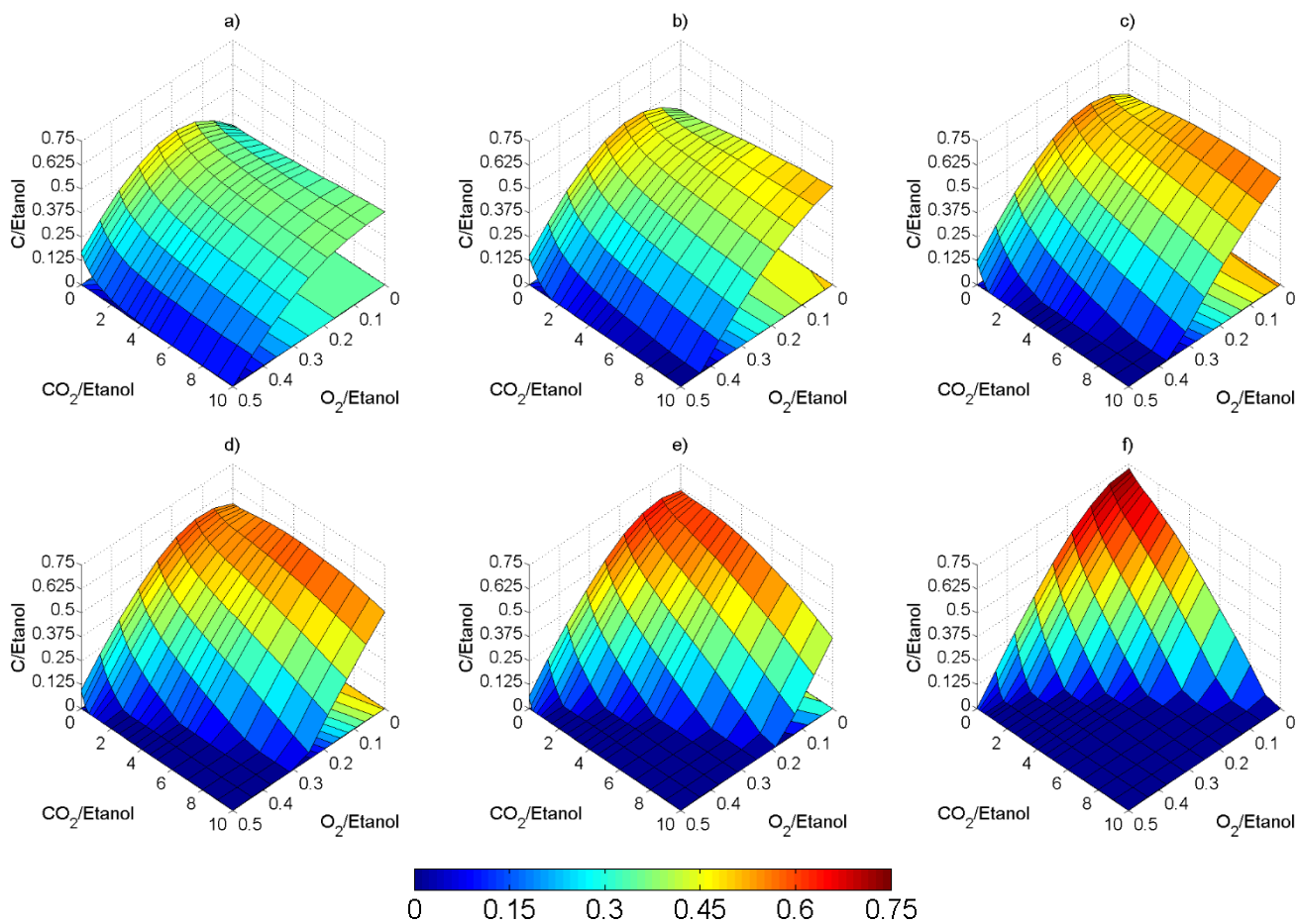


Figura 5.25: Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Etanol$ e $O_2/Etanol$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

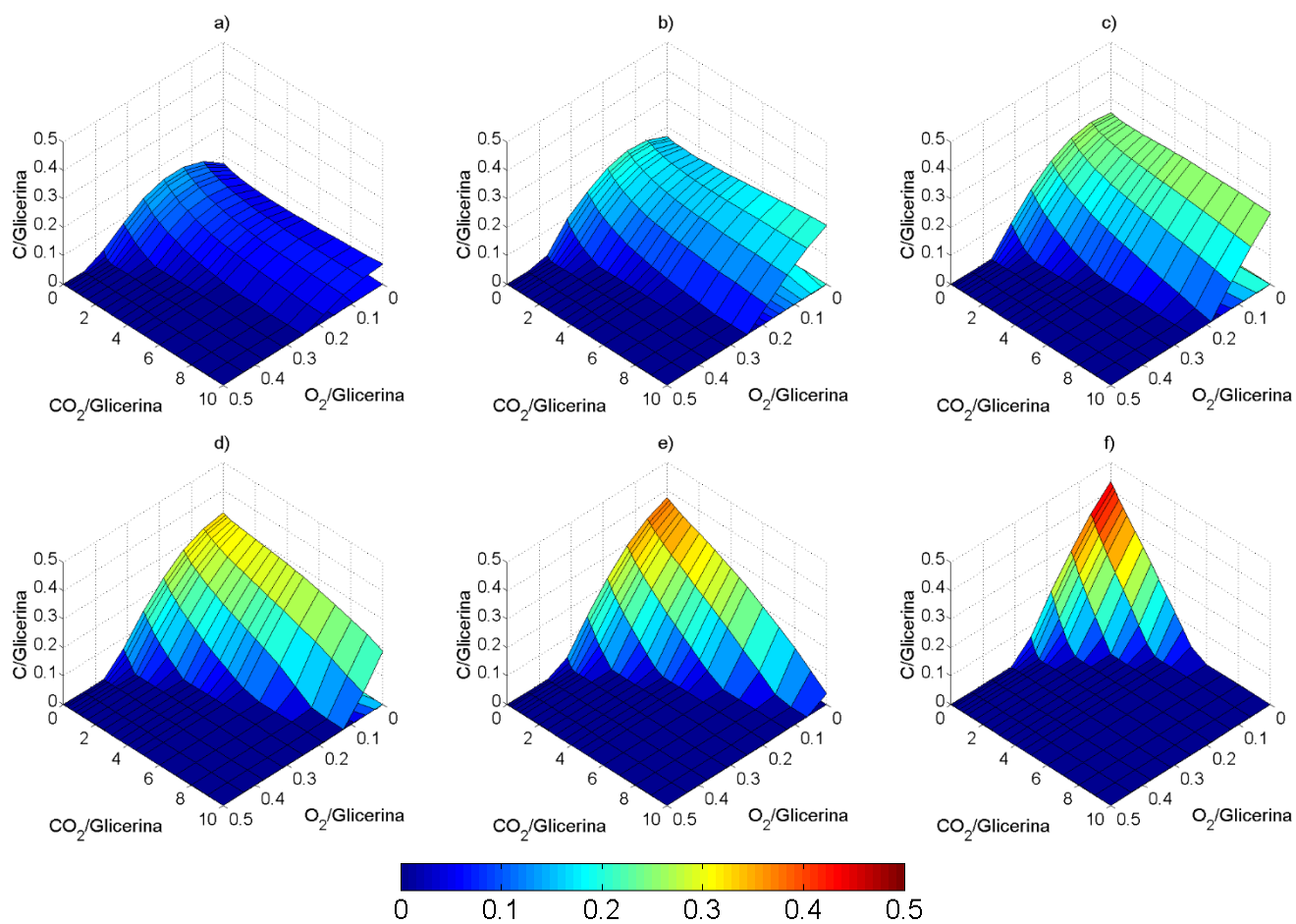


Figura 5.26: Mols de carbono formados por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

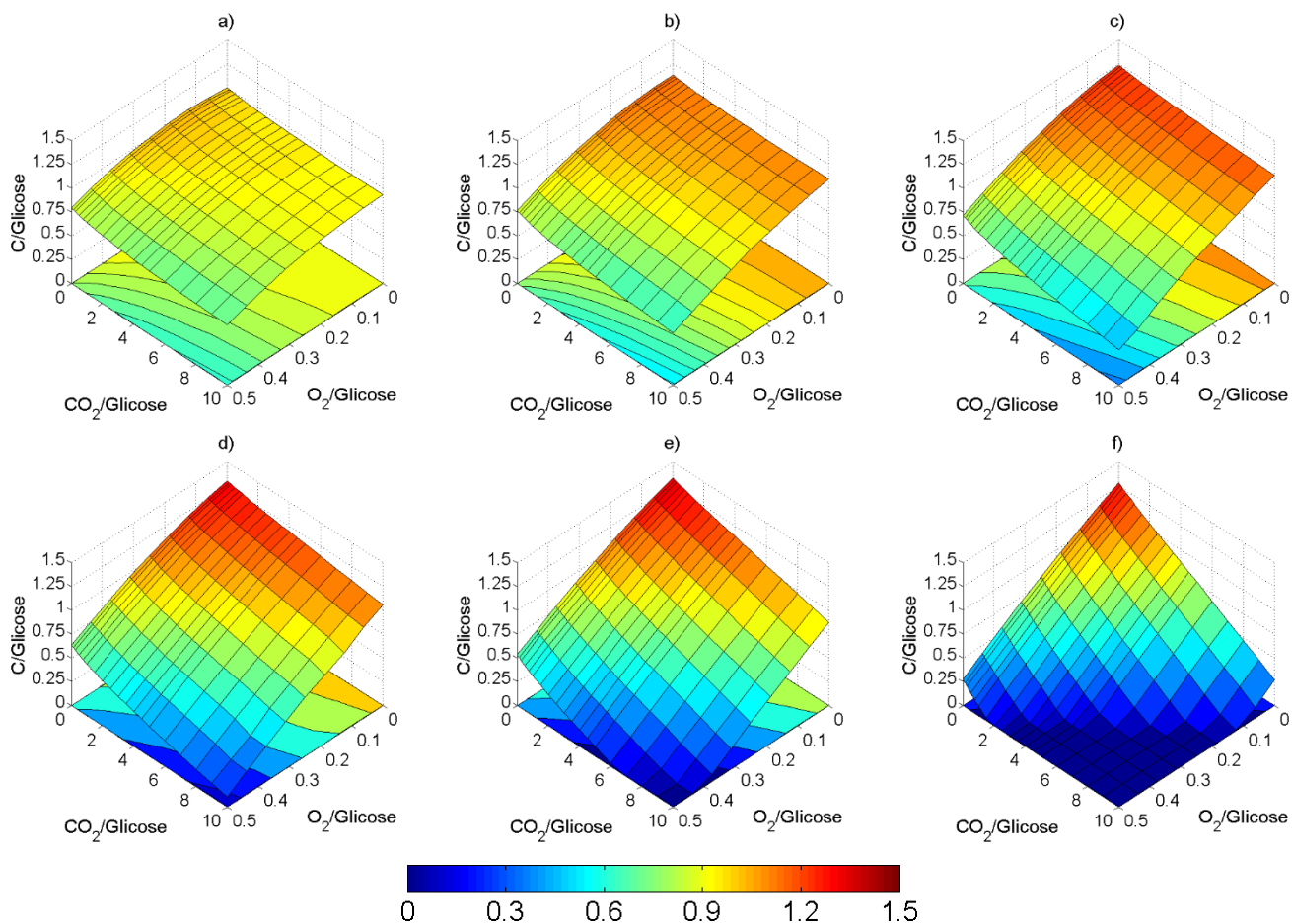


Figura 5.27: Mols de carbono formados por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

5.3.2.5. Temperatura de Equilíbrio

As Figuras 5.28 a 5.30 apresentam a temperatura de equilíbrio como uma função das razões molares de alimentação de $O_2/substrato$ e $CO_2/substrato$ em diferentes temperaturas iniciais. Como esperado, de forma geral, a temperatura de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura inicial e com o aumento da razão molar de alimentação de $O_2/substrato$, como pode ser visto ao se comparar todos os gráficos das Figuras 5.28 a 5.30. Em condições de baixas temperaturas iniciais, a temperatura de equilíbrio reduz com o aumento da razão molar de alimentação de $CO_2/substrato$, como pode ser observado nos gráficos (a-d) das Figuras 5.28 a 5.30. Mas nas temperaturas iniciais mais altas, sobretudo à $TI = 1000^\circ C$, a temperatura de equilíbrio aumenta com o aumento da razão molar de alimentação de $CO_2/substrato$, como pode ser visto no gráfico (f) das Figuras 5.28 a 5.30.

As linhas sobre as superfícies dos gráficos nas Figuras 5.28 a 5.30 marcam as condições em que a temperatura de equilíbrio e a temperatura inicial são iguais. Nestas condições as reações exotérmicas e endotérmicas do sistema são balanceadas energeticamente. Desta forma as superfícies de temperatura de equilíbrio são divididas e duas regiões, uma em que $TE > TI$ e outra em que $TE < TI$. Na primeira região as reações exotérmicas fornecem a energia necessária às reações endotérmicas e elevam a temperatura do sistema. Já na região em que $TE < TI$ as reações exotérmicas não são suficientes para manterem energeticamente as reações endotérmicas, causando a redução da temperatura do sistema.

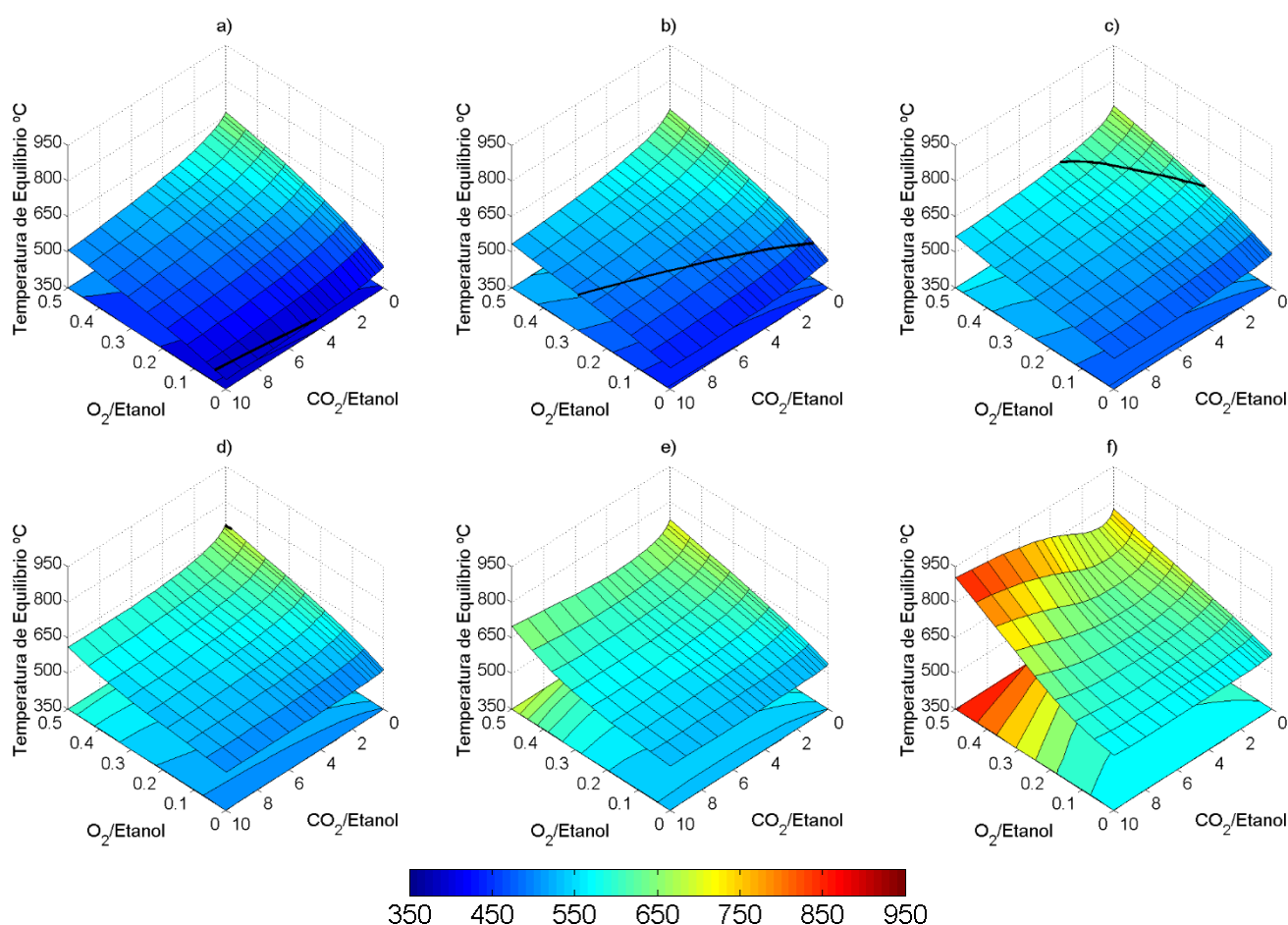


Figura 5.28: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação CO₂/Etanol e O₂/Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

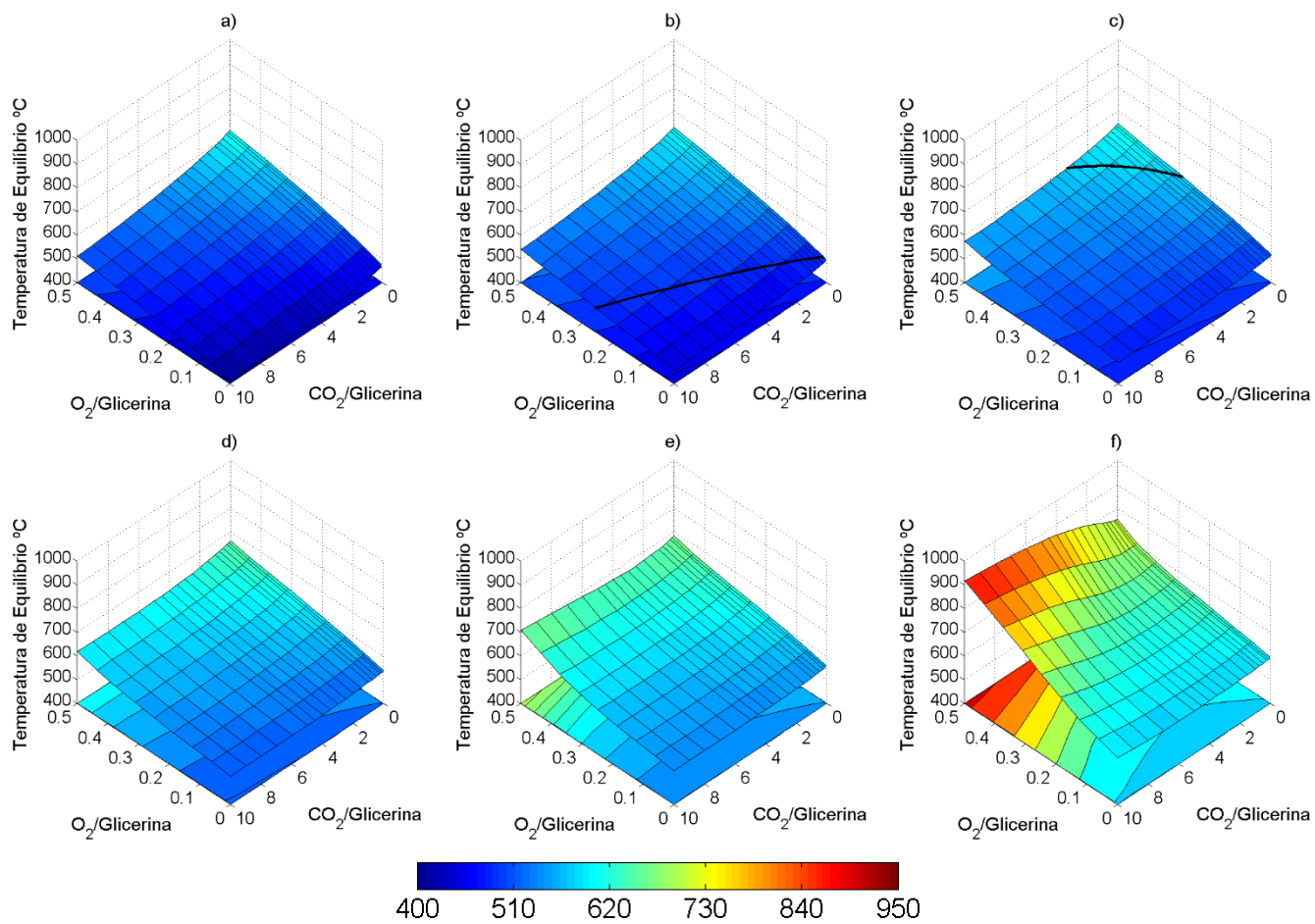


Figura 5.29: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação CO₂/Glicerina e O₂/Glicerina para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

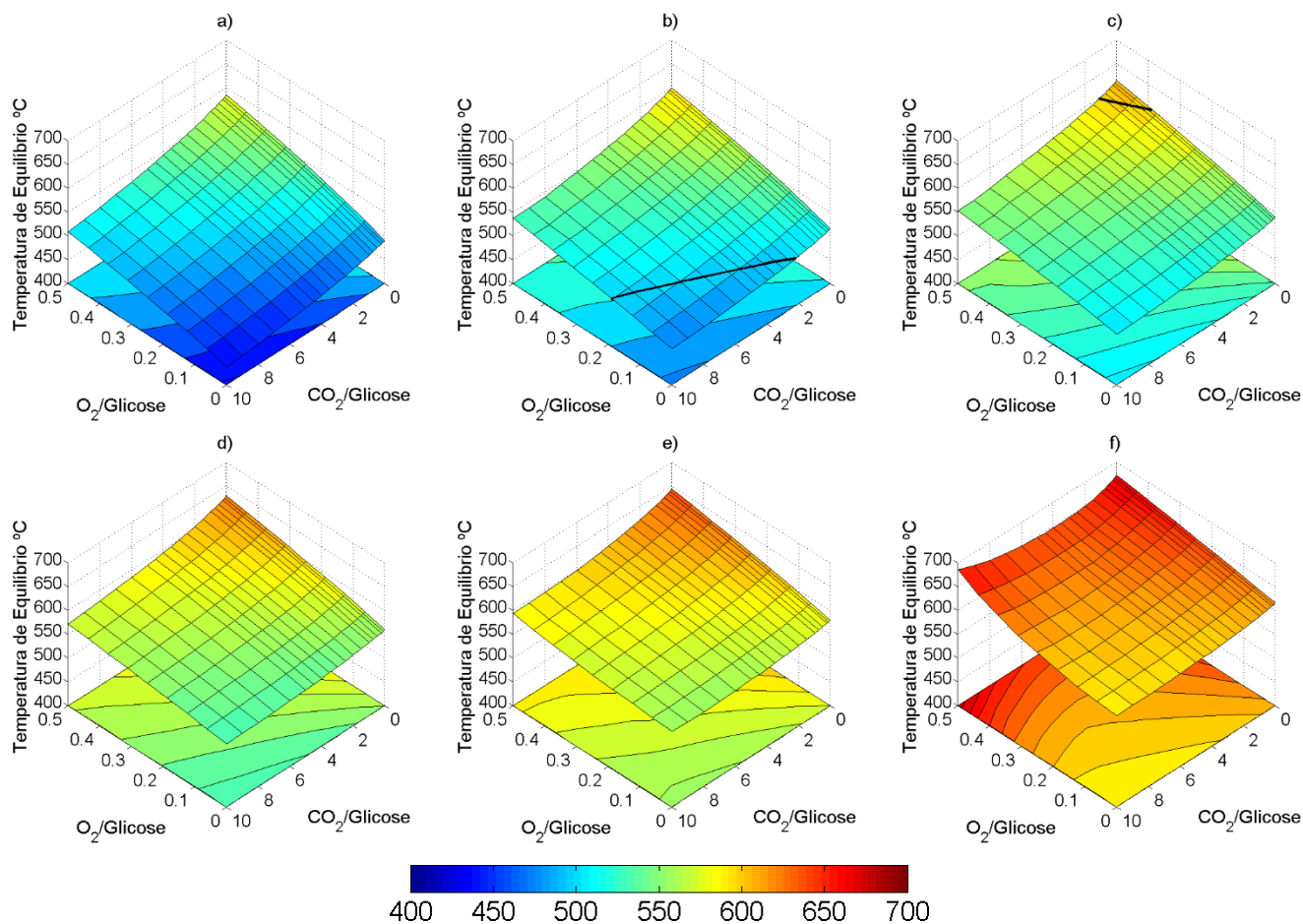


Figura 5.30: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação $\text{CO}_2/\text{Glucose}$ e $\text{O}_2/\text{Glucose}$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAS)

5.3.3. Reforma Autotérmica com Água Supercrítica

Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos do EQF da reação de RAAS dos substratos considerados (etanol, glicerina, glicose). As variáveis de processo avaliadas foram a temperatura de entrada, razão molar de alimentação de água/substrato ($\text{H}_2\text{O}/\text{substrato}$) e oxigênio/substrato ($\text{O}_2/\text{substrato}$). A faixa da temperatura de entrada considerada foi de 400a 1000°C. A razão molar de alimentação de $\text{O}_2/\text{substrato}$ variou numa faixa de 0,0 a 0,5. Enquanto que a razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{substrato}$ variou de 0,0 à 100. A pressão do sistema reacional foi fixada em 240 bar.

Esta região de estudo foi escolhida levando em conta trabalhos experimentais e teóricos encontrados na literatura a respeito da GAS e RAAS (ORTIZ *et al.*, 2011; AZADI *et al.*, 2010; BRUNNER, 2009; CASTELLO & FIORI, 2011; AZADI, & FARNOOD, 2011; GUO *et al.*, 2010; VOLL *et al.*, 2009; COCERO *et al.*, 2002; VOGEL *et al.*, 2005; KOIDO *et al.*, 2010) são citações de GAS e RAAS. Exceto para a razão molar de $\text{O}_2/\text{substrato}$, que é

limitado pela temperatura máxima permitida pelas equações para o cálculo da capacidade calorífica. Valores da razão molar de O_2 /substrato maiores que o limite superior adotado podem levar a temperaturas no equilíbrio superiores ao limite máximo permitido. Os dados termodinâmicos utilizados nos cálculos do EQF se encontram no Apêndice F.

Além dos substratos (etanol, glicerina e glicose) e dos reagentes (oxigênio e água), foi considerada a presença dos seguintes compostos nos cálculos do EQF: hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono, metano (CH_4), metanal, metanol, etano, etileno, acetaldeído, acetona, dietil-éter, propano, propeno, propanal e carbono sólido puro na forma grafite (C). Nos resultados somente são demonstradas as formações do H_2 , CO, CH_4 e C, pois os demais compostos, quando não foram detectados, apresentaram um valor máximo da razão molar em relação a alimentação do substrato na ordem de 1.10^{-4} (formaldeído, etano, etileno, acetaldeído, propano e propeno), exceto pelo CO_2 . A conversão dos substratos é completa em todos os cálculos realizados.

5.3.3.1. Produção de hidrogênio

A produção de hidrogênio é representada como a razão molar de H_2 /substrato nas Figuras 5.31 a 5.33 como uma função das razões molares de alimentação de H_2O /substrato e O_2 /substrato em diferentes temperaturas iniciais. Como pode ser observado ao comparar os gráficos (a-f) das Figuras 5.31 a 5.33, a produção de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura inicial. Também pode ser observado que o aumento da razão molar de alimentação de H_2O /substrato aumenta a produção de hidrogênio, como visto em todos os gráficos das Figuras 5.31 a 5.33. Em temperaturas iniciais mais elevadas, o aumento da produção de hidrogênio com a razão molar de alimentação H_2O /substrato se dá até um determinado valor deste parâmetro a partir do qual a razão H_2 /substrato permanece praticamente constante, sendo este valor máximo atingido muito próximo ao valor estequiométrico da formação de hidrogênio da reação de reforma com vapor d'água do substrato considerado. Para valores baixos da razão molar de alimentação molar de H_2O /substrato, a produção de hidrogênio aumenta com o aumento da razão de alimentação molar de O_2 /substrato, como pode ser observado em todos os gráficos das Figuras 5.31 a 5.33. Entretanto, com o aumento da temperatura inicial e da razão molar de alimentação de H_2O /substrato, a produção de hidrogênio passa a aumentar com a redução da razão molar de alimentação de O_2 /substrato, como o visto nos gráficos (d-f) das Figuras 5.31 a 5.33. Isto sugere um comportamento de máximo na produção de hidrogênio em relação a razão molar de alimentação de O_2 /substrato que depende da razão molar de alimentação de H_2O /substrato e da temperatura inicial.

Na temperatura inicial e razão molar de alimentação de H_2O /substrato mais altas, $1000^\circ C$ e 100, respectivamente, e menor valor da razão molar de alimentação de O_2 /substrato, que é igual a zero, se encontram os valores das razões molares de H_2 /substrato mais elevados. Para a RAAS do Etanol o maior valor da razão molar de H_2 /Etanol é de 6,00. Já para a RAAS da glicerina o maior valor da razão molar de H_2 /Glicerina é de 7,00. Para a RAAS da glicose o maior valor da razão de H_2 /Glicose é de 12.

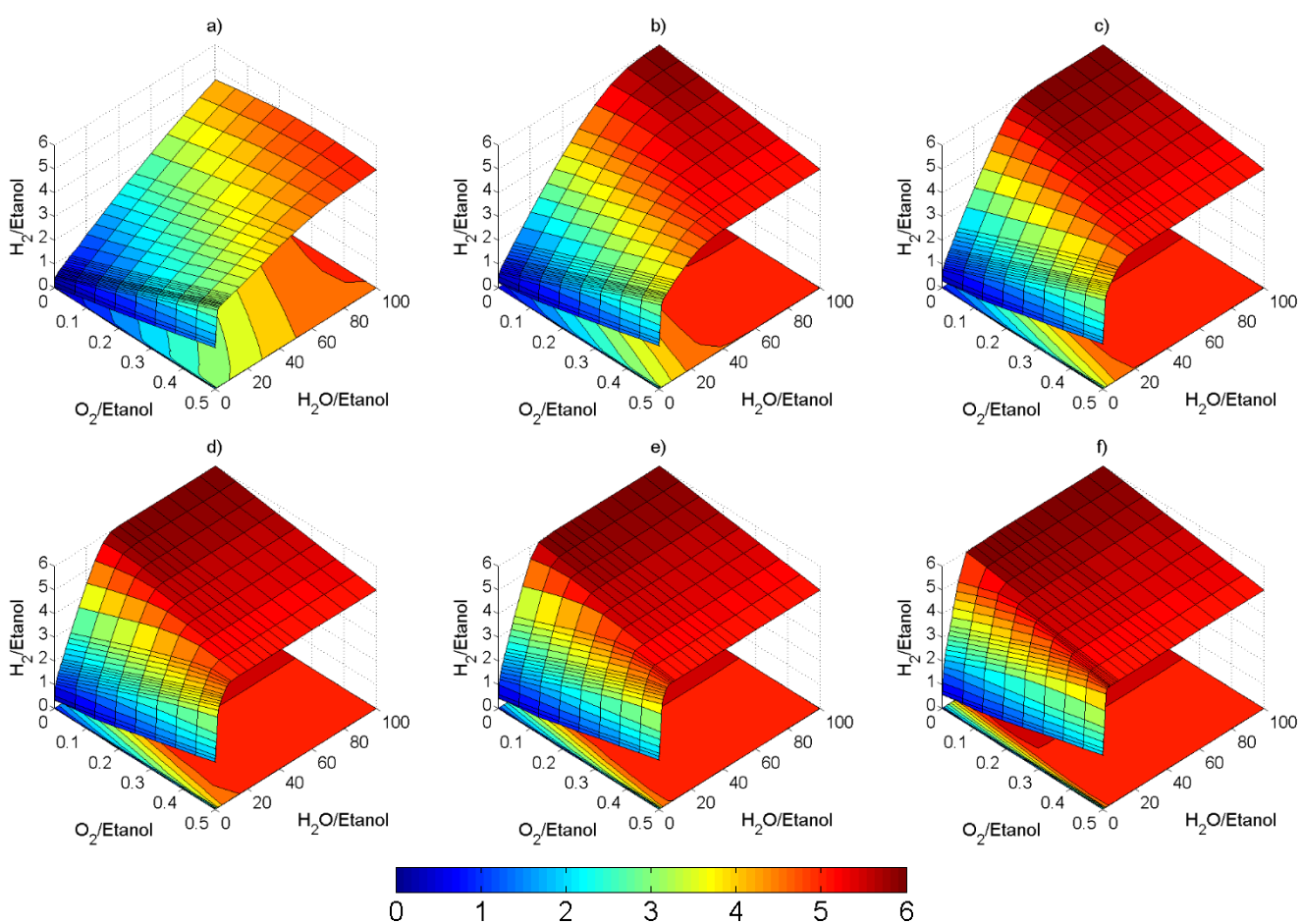


Figura 5.31: Mols de hidrogênio produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Etanol e O_2 /Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) $400^\circ C$, b) $500^\circ C$, c) $600^\circ C$, d) $700^\circ C$, e) $800^\circ C$ e f) $1000^\circ C$. (RAAS)

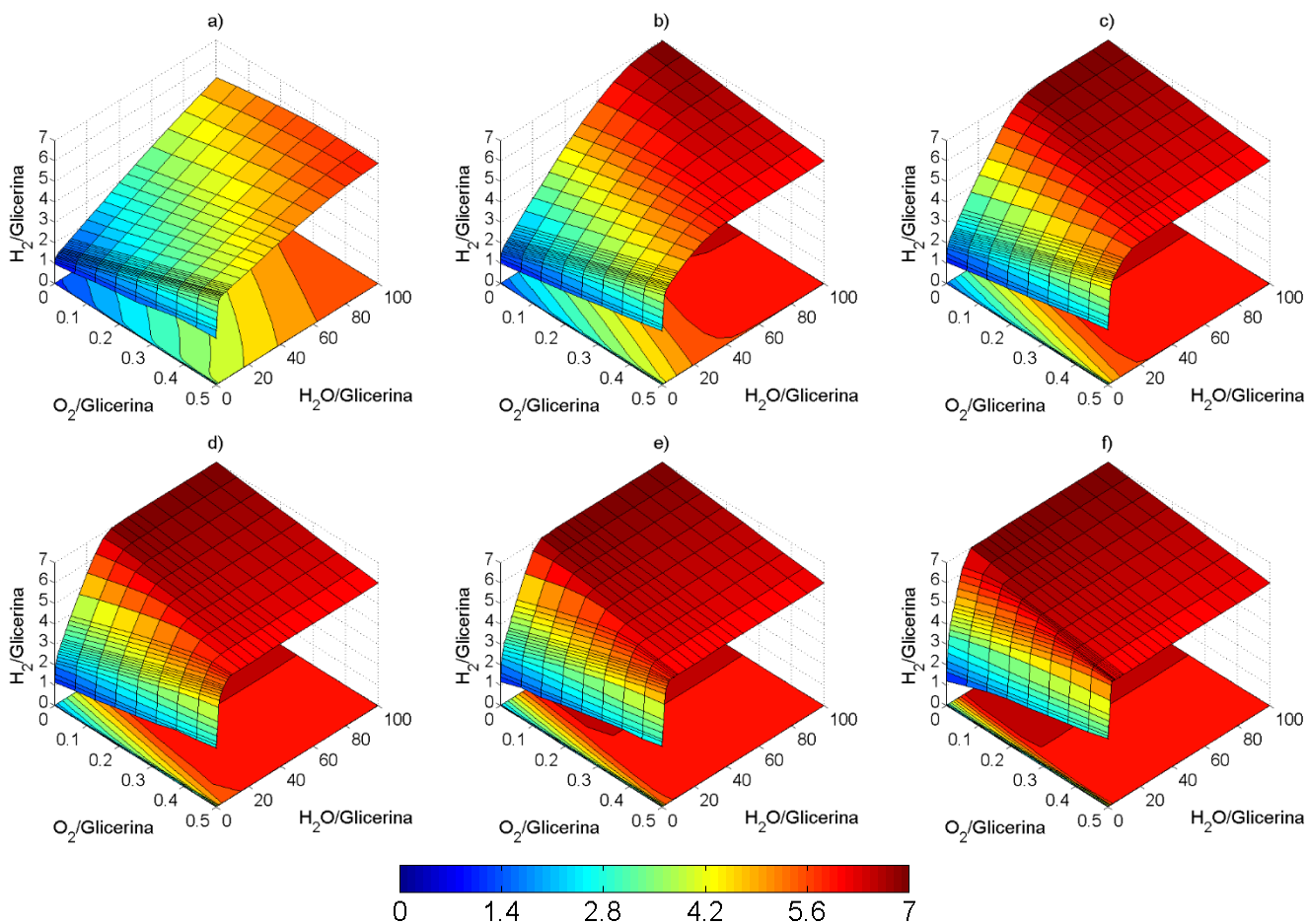


Figura 5.32: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Glicerina e O_2 /Glicerina para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

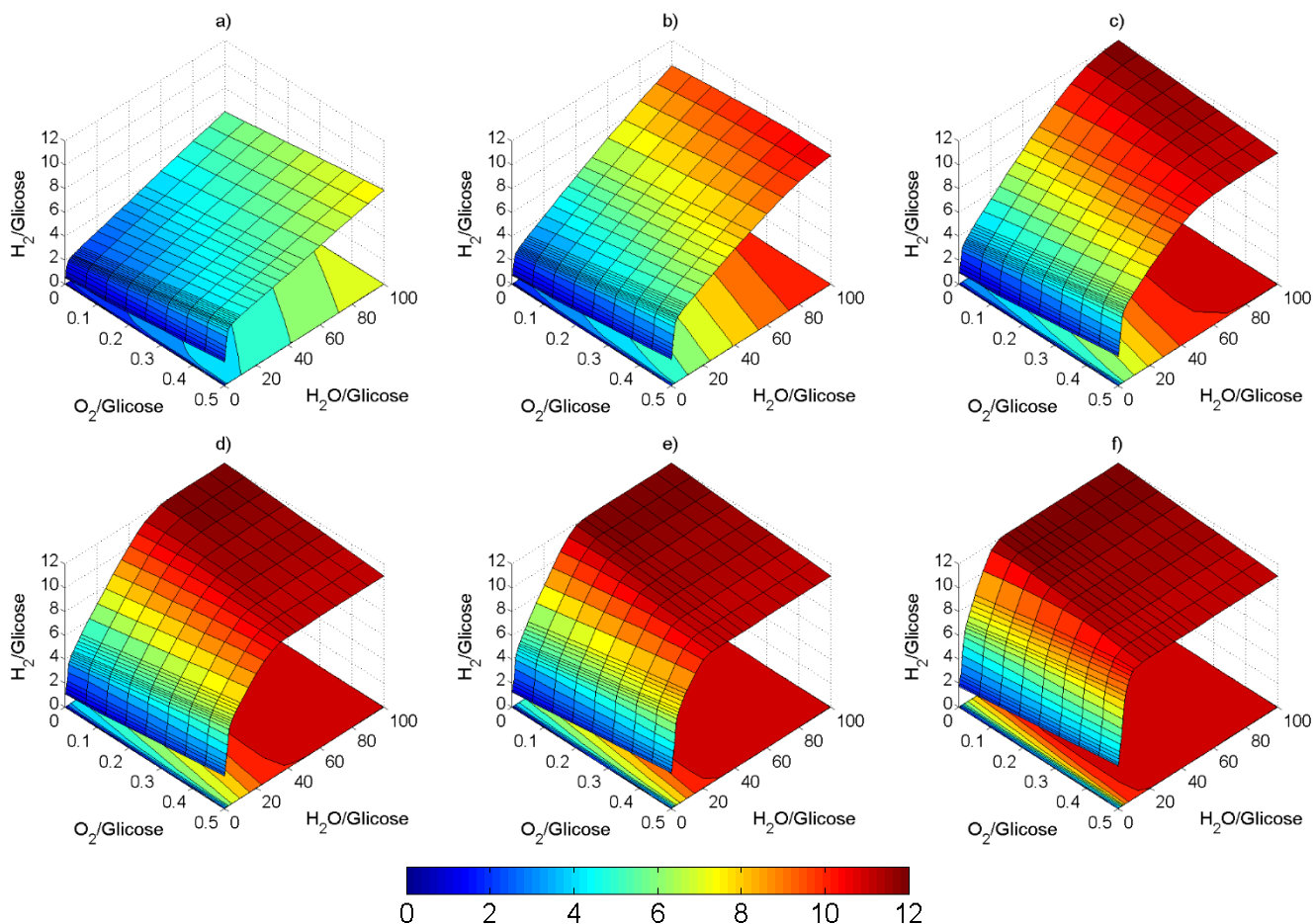


Figura 5.33: Mols de hidrogênio produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Glicose e O_2 /Glicose para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

5.3.3.2. Formação de CO

As Figuras 5.34 a 5.35 mostram a formação de monóxido de carbono como a razão molar de CO /substrato em função das razões molares de alimentação de H_2O /substrato e O_2 /substrato em diferentes temperaturas iniciais. A formação de CO é expressiva somente em uma região específica, encontrada para os menores valores da razão molar de alimentação de H_2O /substrato, como pode ser visto em todos os gráficos das Figuras 5.34 a 5.35. Nesta região a formação de monóxido de carbono aumenta com o aumento da razão molar de alimentação de O_2 /substrato, como esperado. Ao comparar os gráficos das Figuras 5.34 a 5.35 é possível observar que a formação de CO aumenta com o aumento da temperatura inicial. Desta forma os maiores valores da razão molar de CO /substrato encontrados para cada sistema reacional considerado são os seguintes: para a RAAS do etanol este valor é aproximadamente 1,26; para a RAAS da glicerina este valor é em torno de 1,34; para a RAAS da glicose este valor é de aproximadamente 2,54.

Fora da região onde há uma maior formação de CO, isto inclui a região em que a produção de hidrogênio é máxima, a razão molar de CO/substrato é da ordem de $1 \cdot 10^{-5}$, e as concentrações chegam valores mínimos na ordem de 0,1 ppm.

Nas mesmas condições em que a produção de hidrogênio é maximizada (TI=100°C, O_2 /substrato=0,0 e H_2O /substrato=100) os respectivos valores da razão molar CO/substrato para a RAAS do etanol, glicerina e glicose são de $8,55 \cdot 10^{-6}$ (0,08 ppm), $1,49 \cdot 10^{-5}$ (0,14 ppm) e $5,57 \cdot 10^{-5}$ (0,50 ppm).

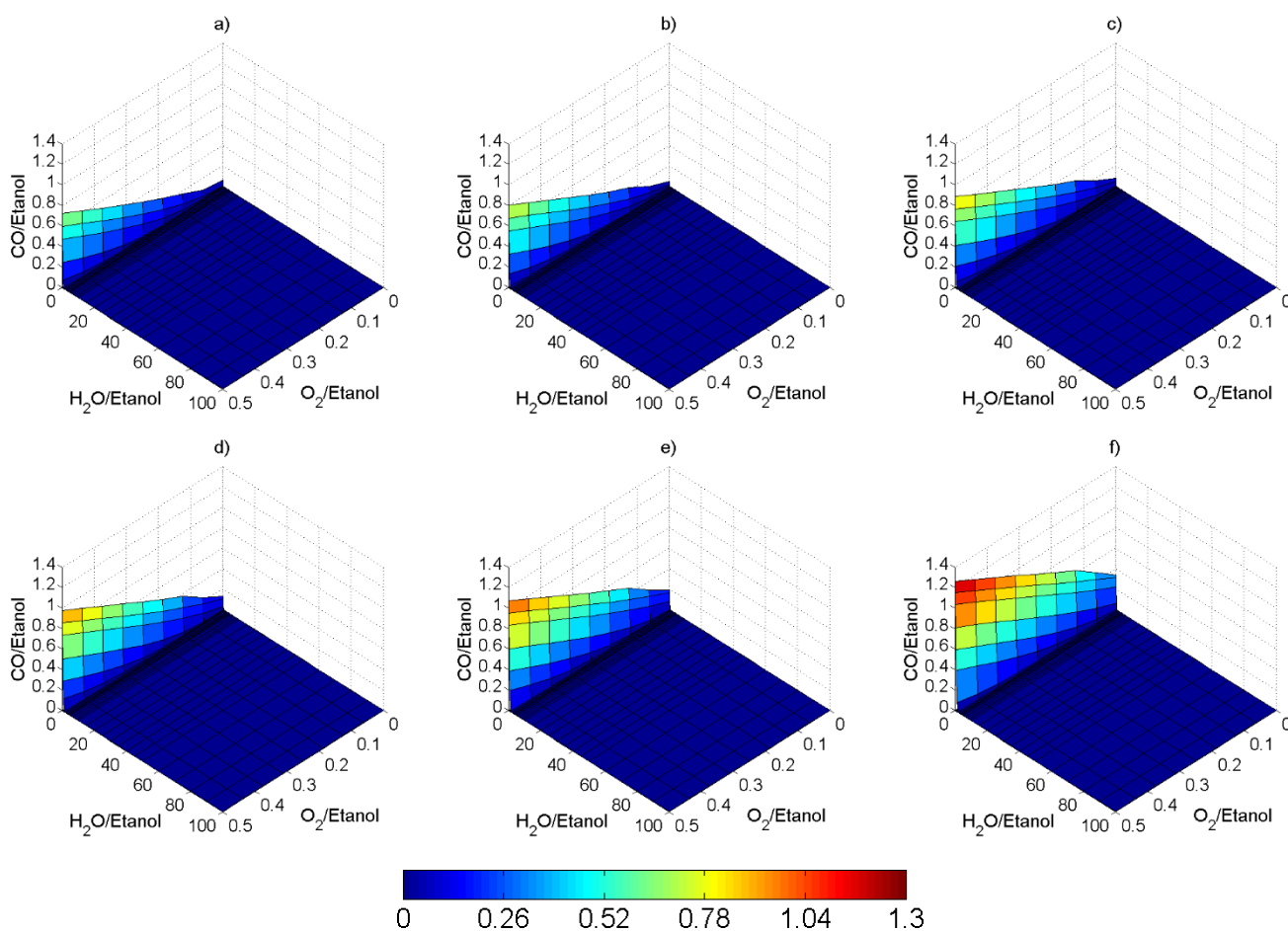


Figura 5.34: Mols de CO produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação H_2O /Etanol e O_2 /Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

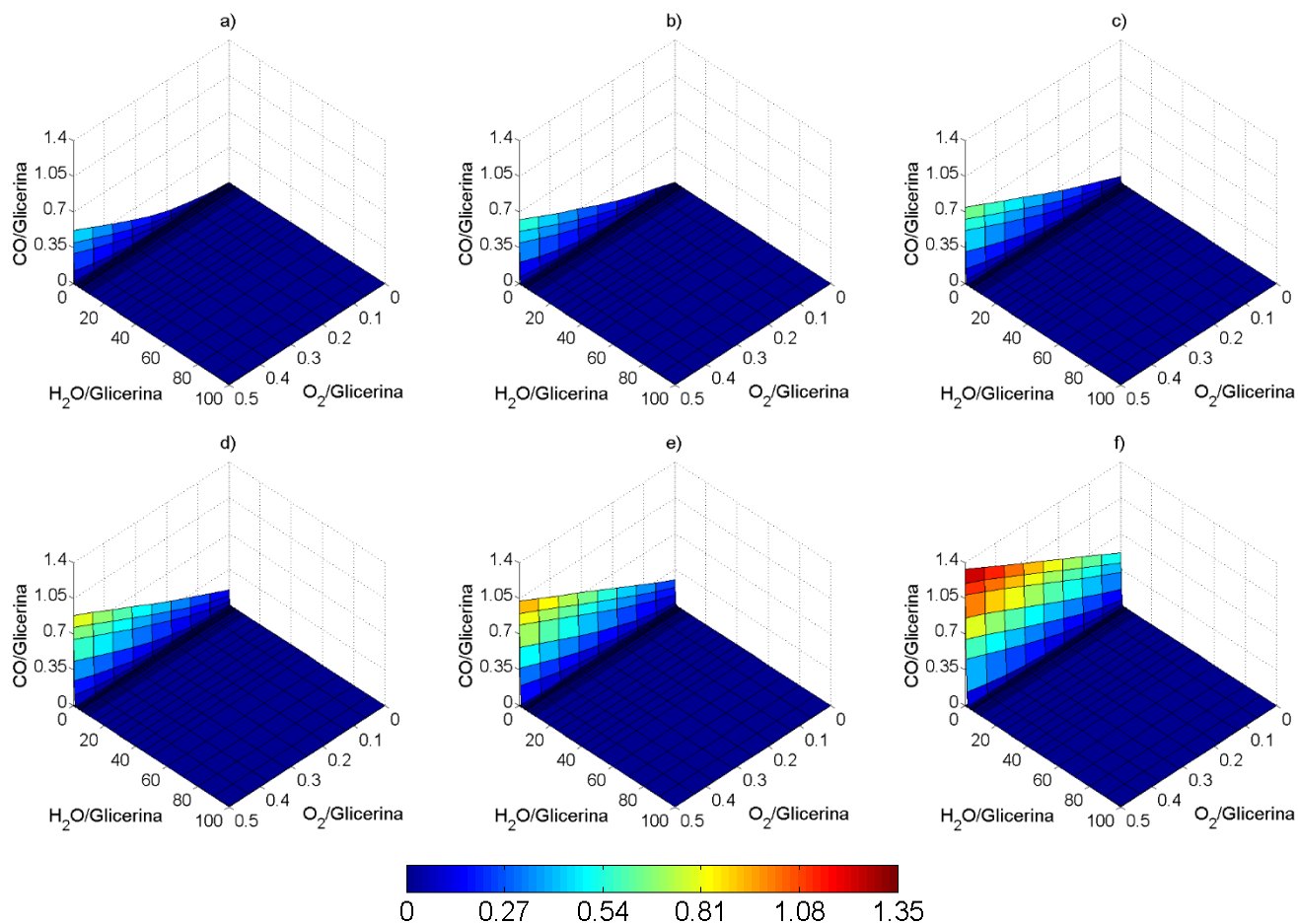


Figura 5.35: Mols de CO produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicerina$ e $O_2/Glicerina$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

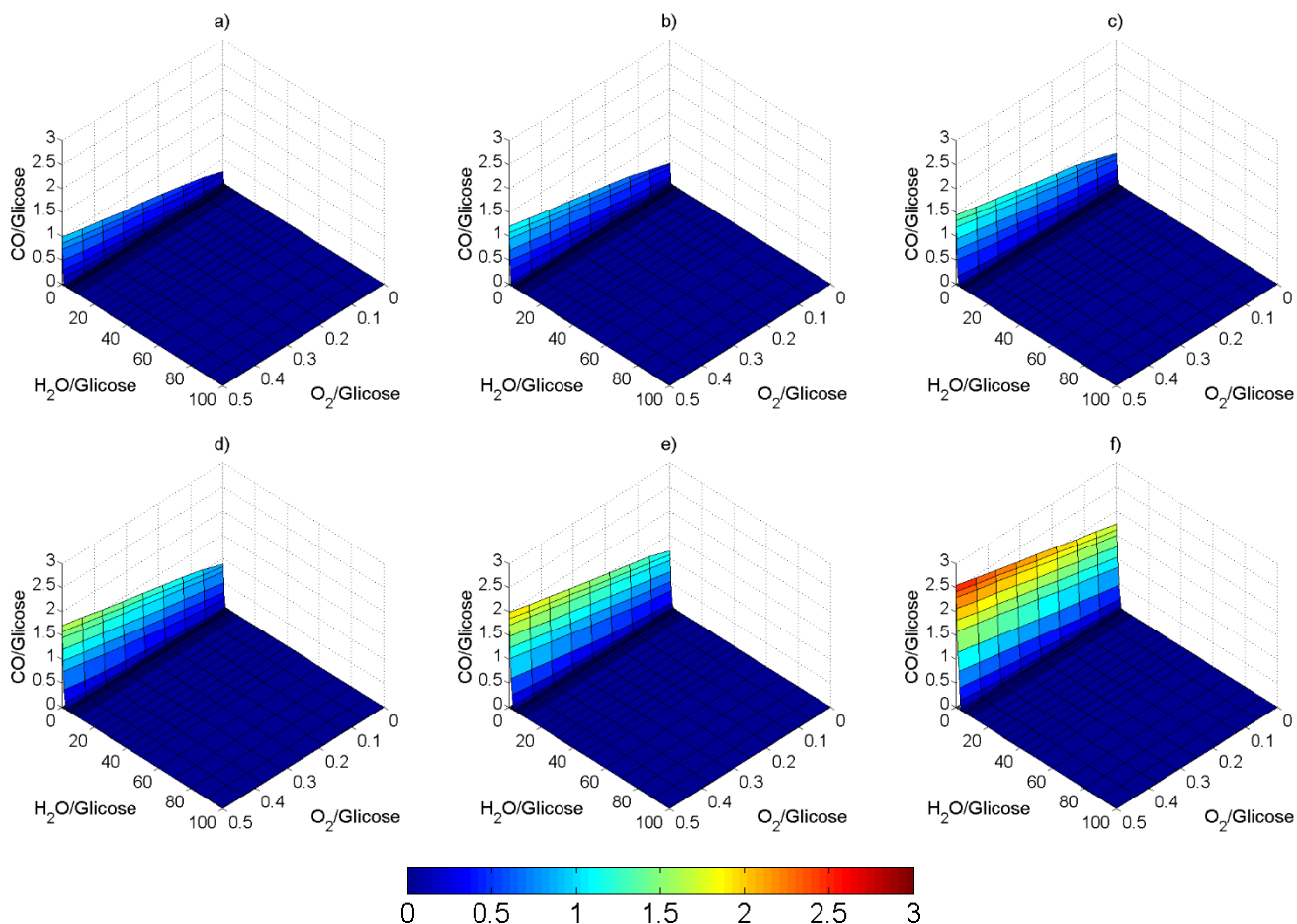


Figura 5.36: Mols de CO produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

5.3.3.3. Formação de metano

A formação de metano é representada pela razão molar de $CH_4/substrato$ apresentada nas Figuras 5.37 a 5.39 como uma função das razões molares de alimentação de $H_2O/substrato$ e $O_2/substrato$ em diferentes temperaturas. O aumento da temperatura inicial reduz efetivamente a formação de metano, como pode ser observado ao comparar os gráficos das Figuras 5.37 a 5.39. A formação de metano também reduz com o aumento das razões molares de alimentação de $H_2O/substrato$ e $O_2/substrato$, segundo o que pode ser visto nos gráficos das Figuras 5.37 a 5.39. Nas condições em que a produção de hidrogênio é maximizada a formação de metano é nula, como pode ser observado no gráfico (f) das Figuras 5.37 a 5.39.

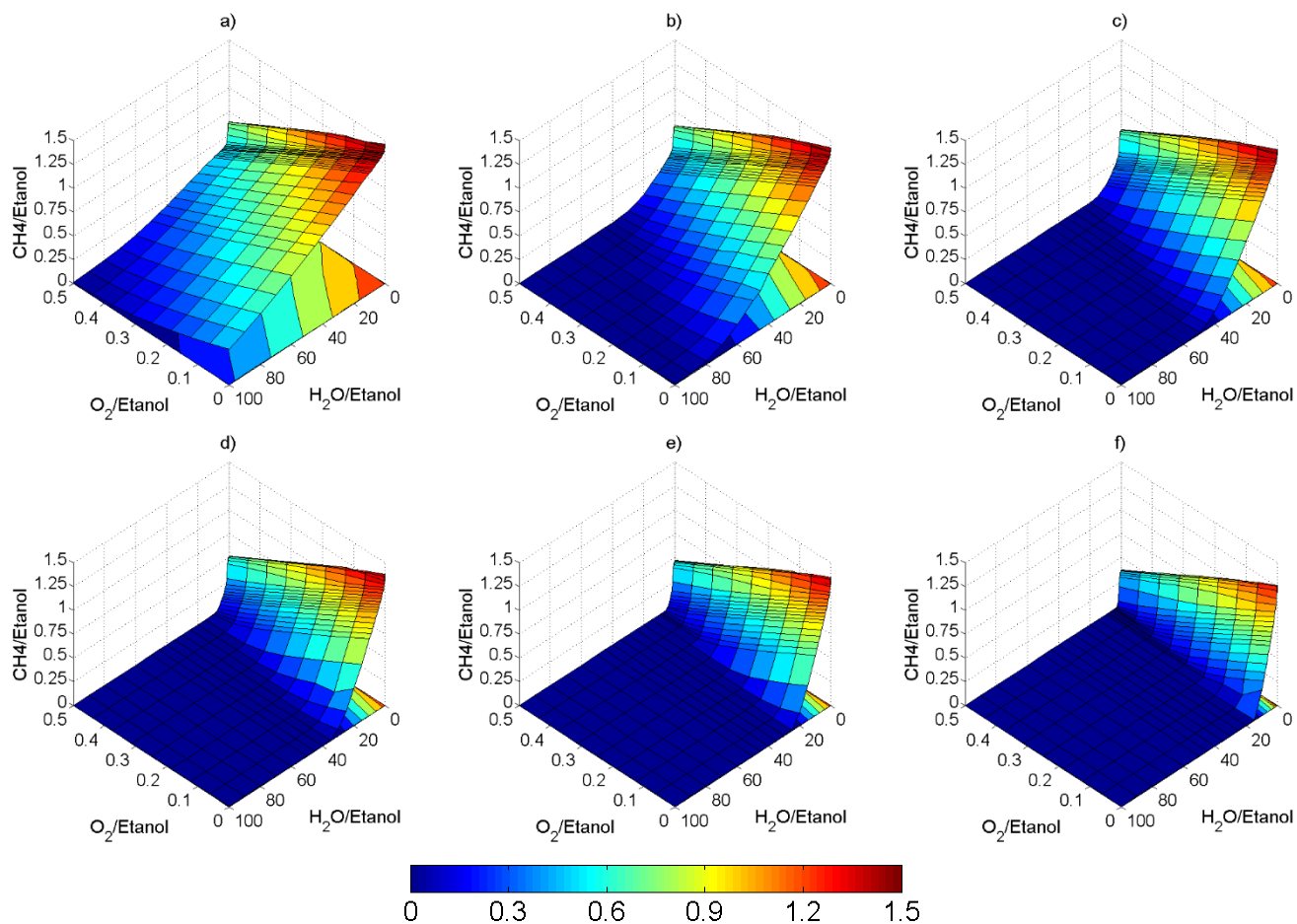


Figura 5.37: Mols de metano produzidos por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação H₂O/Etanol e O₂/Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

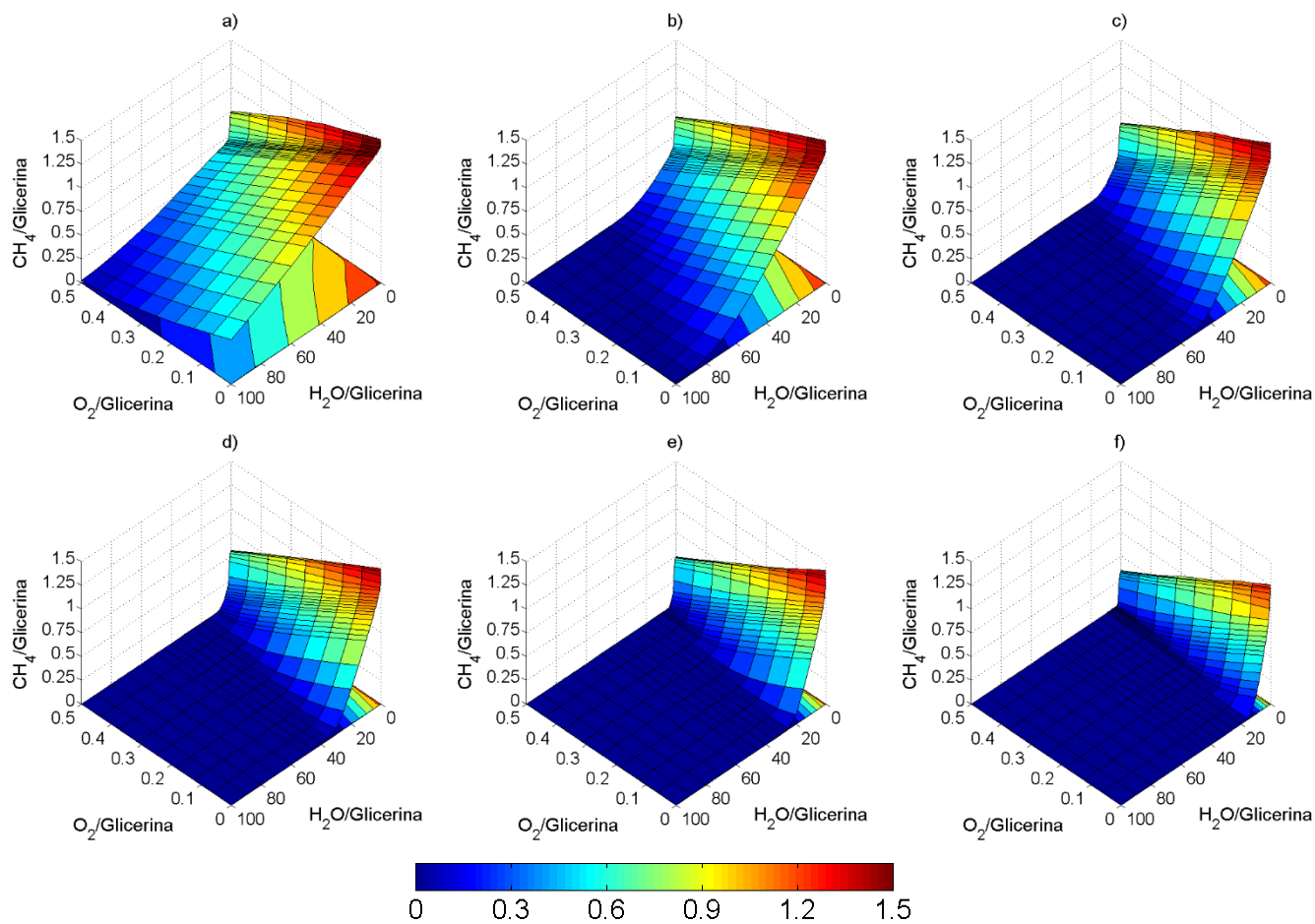


Figura 5.38: Mols de metano produzidos por mol de glicerina alimentado como função das razões de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Glicerina}$ e $\text{O}_2/\text{Glicerina}$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

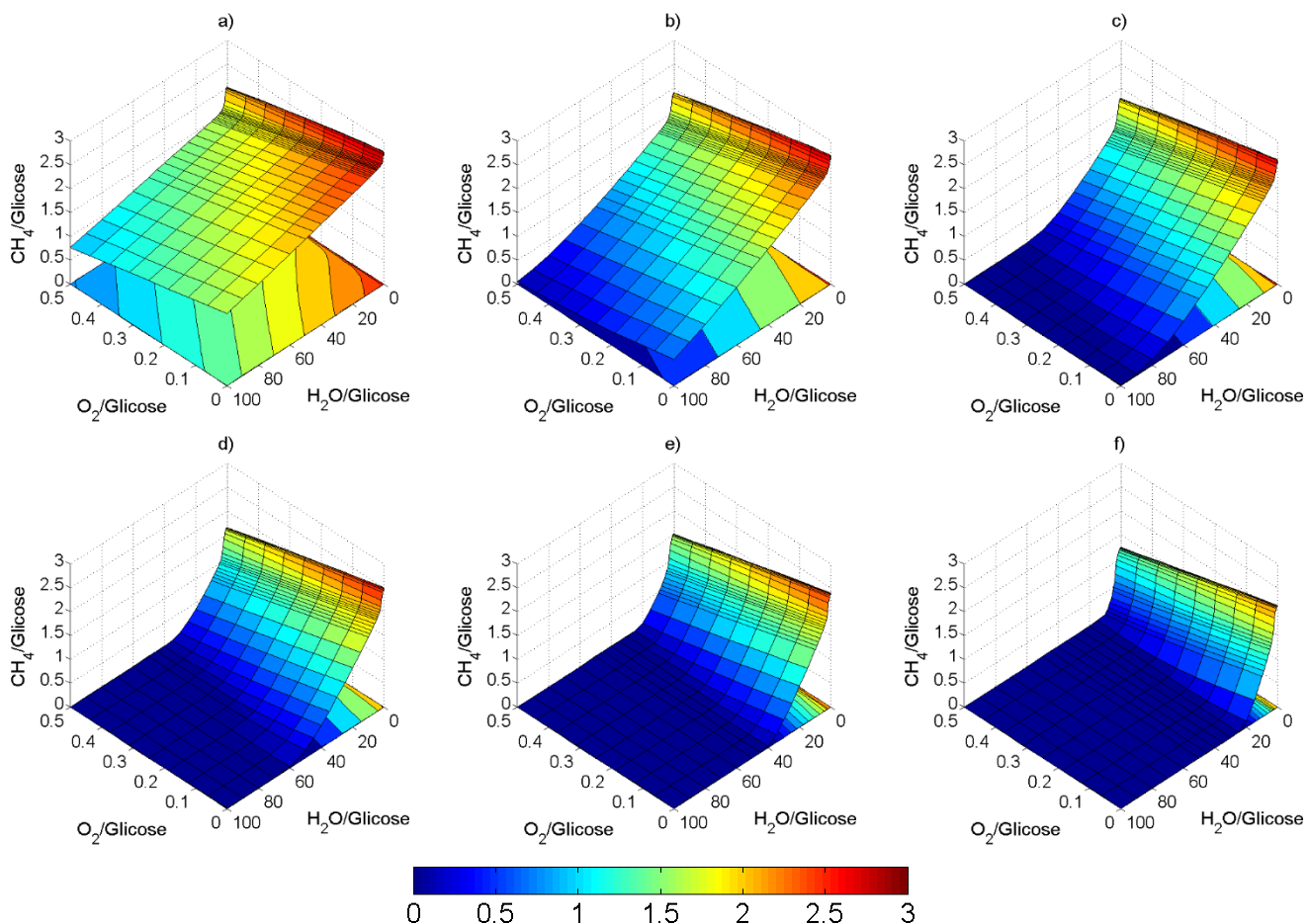


Figura 5.39: Mols de metano produzidos por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Glucose}$ e $\text{O}_2/\text{Glucose}$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

5.3.3.4. Formação de Coque

As Figuras 5.40 e 5.41 mostram a formação de coque a partir da razão molar de C/substrato como uma função das razões molares de alimentação de $\text{H}_2\text{O}/\text{substrato}$ e $\text{O}_2/\text{substrato}$ em diferentes temperaturas iniciais para as RAAS do etanol e da glicose, respectivamente. Exceto para os menores valores das razões molares de alimentação de $\text{H}_2\text{O}/\text{substrato}$ e $\text{O}_2/\text{substrato}$ nas RAAS do etanol e da glicose, em que a formação de coque apresenta somente alguns traços na ordem e 0,1 da razão molar de CO/substrato, a formação de carbono é nula, como pode ser observado nos gráficos das Figuras 5.40 e 5.41. A formação de coque não é representada graficamente para a RAAS da glicerina pois para este sistema reacional não foi identificada a formação de carbono.

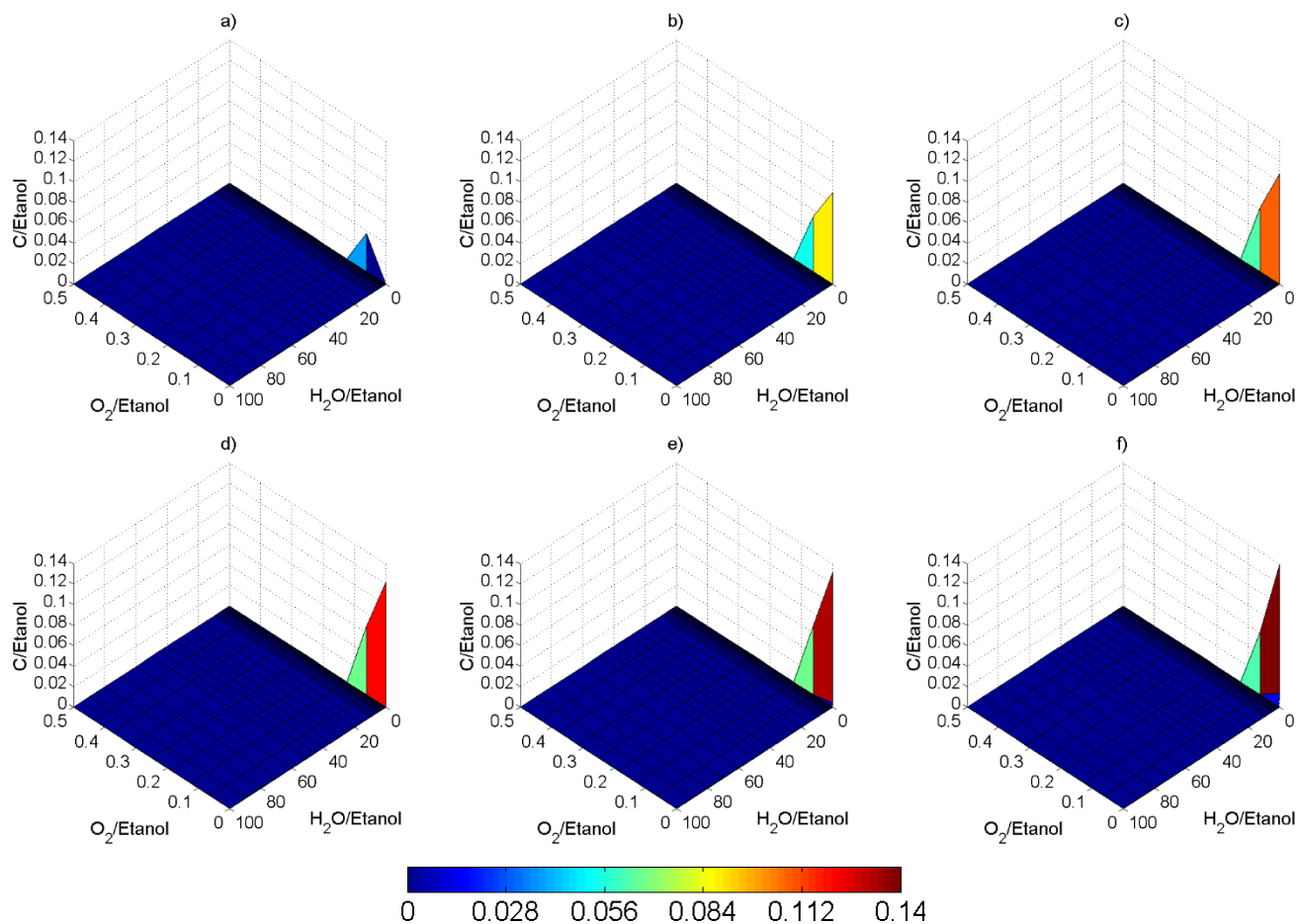


Figura 5.40: Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado como função das razões de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$ e O_2/Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

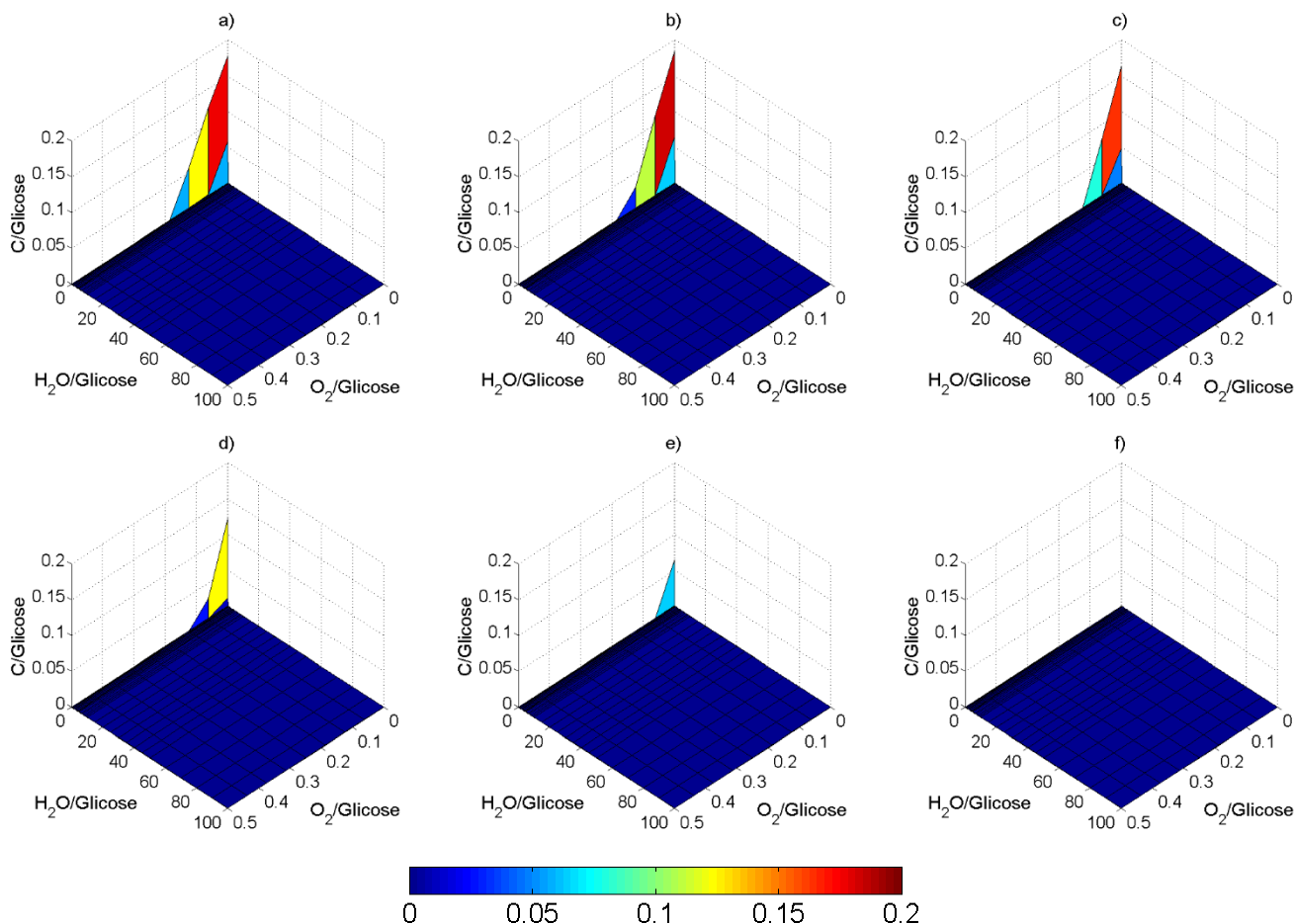


Figura 5.41: Mols de carbono formados por mol de glicose alimentado como função das razões de alimentação $H_2O/Glicose$ e $O_2/Glicose$ para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

5.3.3.5. Temperatura de Equilíbrio

A temperatura de equilíbrio é apresentada como uma função das razões molares de alimentação de H_2O /substrato e O_2 /substrato para diferentes temperaturas iniciais nas Figuras 5.42 a 5.44. Como esperado, a temperatura de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura inicial, o que pode ser visto ao comparar os gráficos das Figuras 5.42 a 5.44. A temperatura de equilíbrio também aumenta com o aumento da razão molar de alimentação de O_2 /substrato, sobretudo na região de baixos valores das razões de alimentação de H_2O /substrato. O aumento da razão molar de alimentação de H_2O /substrato reduz a temperatura de equilíbrio. Entretanto, com o aumento da temperatura inicial, o aumento da razão molar de alimentação de H_2O /substrato causa o aumento da temperatura do equilíbrio. Isto ocorre pois na verdade, o aumento da razão molar de alimentação de H_2O /substrato leva a temperatura de equilíbrio a se aproximar da temperatura inicial.

As linhas que se encontram nas superfícies dos gráficos das Figuras 5.42 a 5.44 marcam as condições quem que a temperatura de equilíbrio é igual a temperatura inicial, condição esta em que as reações exotérmicas e endotérmicas do sistema são balanceadas energeticamente. Assim também podem se observar duas regiões distintas, aquela em que $TE > TI$ e aquela em que $TE < TI$. Na região em que $TE > TI$, as reações exotérmicas suprem energeticamente as reações endotérmicas e elevam a temperatura do sistema. Já na região em que $TE < TI$ as reações endotérmicas não são completamente mantidas energeticamente pelas reações exotérmicas, desta forma o próprio sistema fornece energia a estas reações, reduzindo, desta forma, a temperatura do sistema.

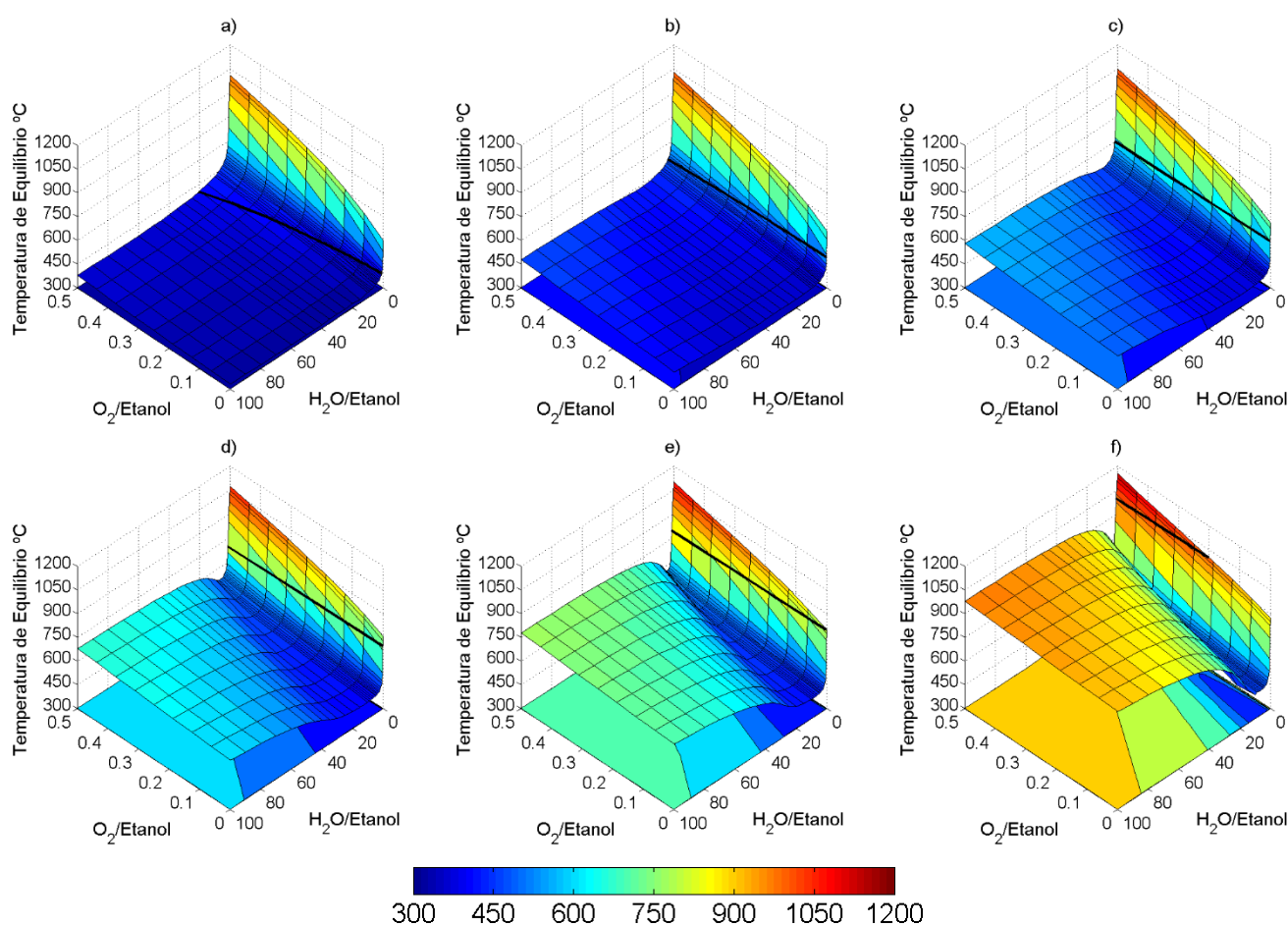


Figura 5.42: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação H_2O /Etanol e O_2 /Etanol para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

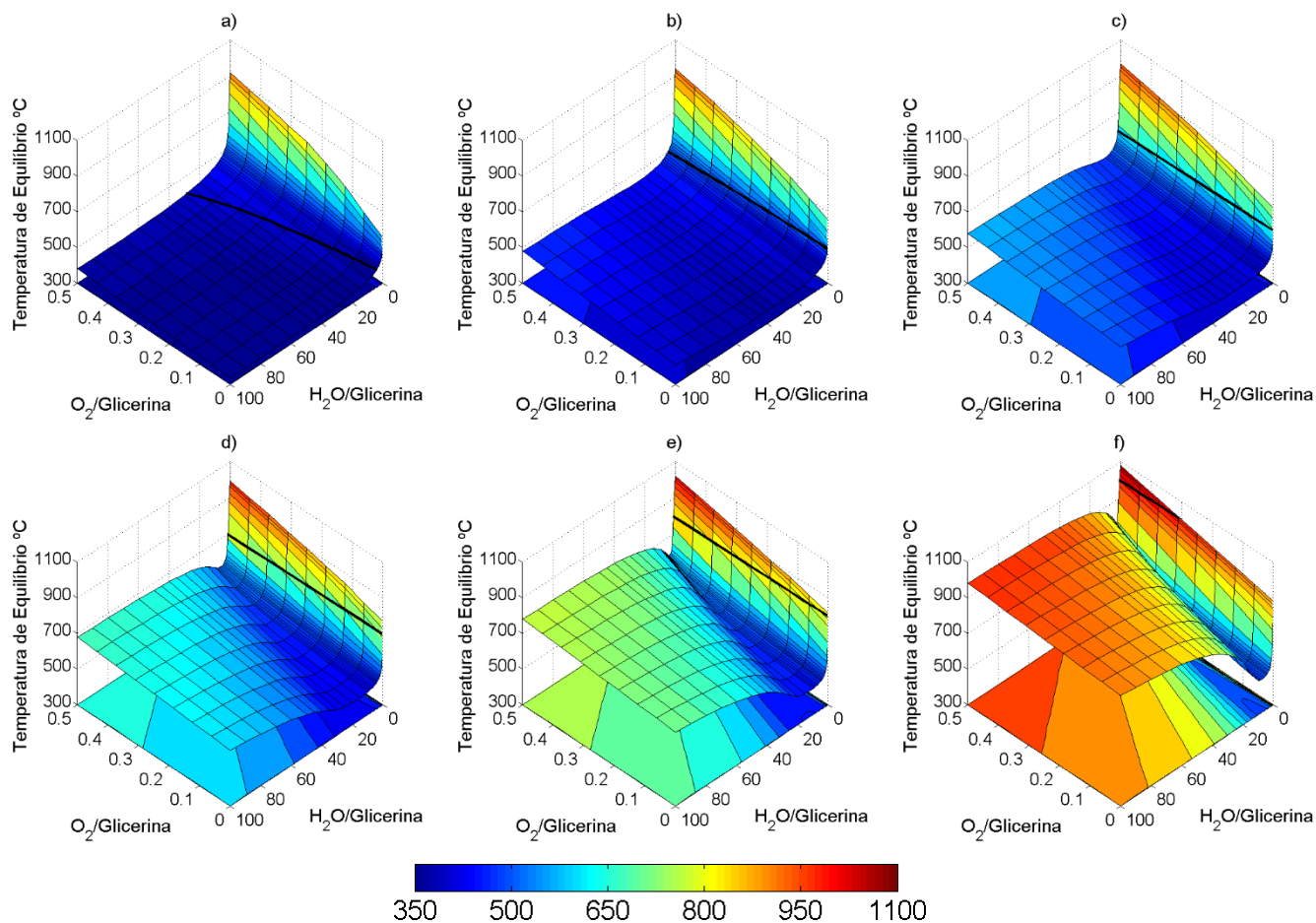


Figura 5.43: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação H_2O /Glicerina e O_2 /Glicerina para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

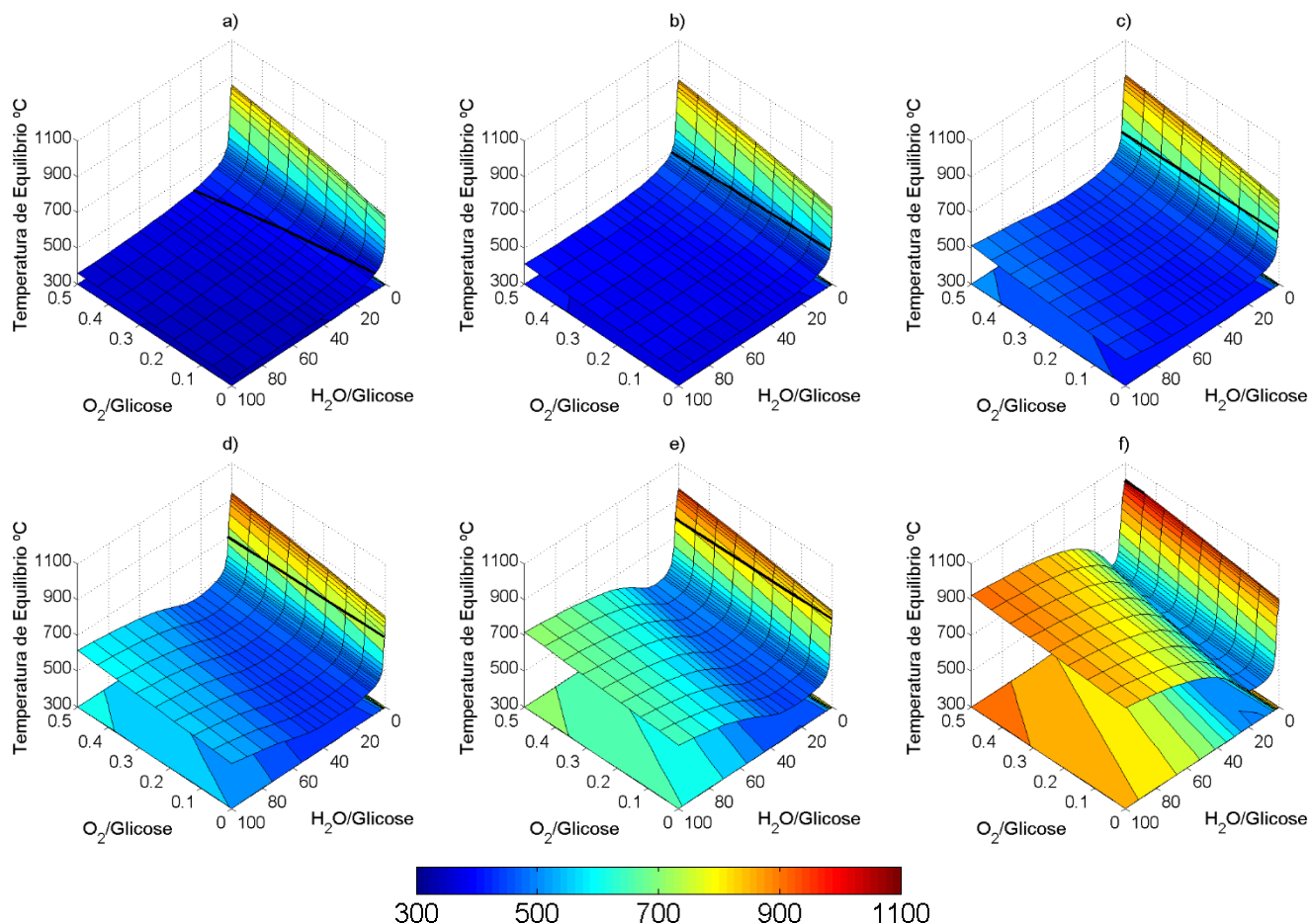


Figura 5.44: Temperatura de equilíbrio como função das razões de alimentação H₂O/Glicose e O₂/Glicose para diferentes temperaturas iniciais: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700 °C, e) 800°C e f) 1000°C. (RAAS)

5.3.4. Comparação entre os sistemas reacionais estudados

Nesta seção são realizadas comparações entre as distintas tecnologias de reforma autotérmica para cada substrato em relação a produção de hidrogênio e gás de síntese.

O gráfico da Figura 5.45 mostra a produção de hidrogênio (H₂/substrato) e a produção de gás de síntese [(H₂+CO)/substrato] nas condições de máxima formação de H₂ obtidas em cada uma das reações de reforma autotérmica (RA, RAS e RAAS) para cada substrato considerado (etanol, glicerina e glicose). Como pode ser observado nesta figura a glicose produz uma razão molar de H₂/substrato maior quando comparada com os demais substratos para todos os processos de reforma autotérmicos avaliados. Entretanto isto se deve à maior quantidade relativa de hidrogênio contido na glicose que nos demais compostos. O mais interessante em relação a isto, é que na condição de produção máxima de hidrogênio das reações de RA e RAAS a razão molar de H₂/substrato atinge o valor da quantidade de mols de H₂ estequiométrico obtido na reação de reforma com vapor d'água

de cada substrato. A produção de gás de síntese, expressa como a razão molar de $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{substrato}$, para os processos de RA e RAAS é aproximadamente a mesma que a produção de H_2 como a razão molar de $\text{H}_2/\text{substrato}$, pois a formação de monóxido de carbono para estes processos é ínfima se comparada com a formação de hidrogênio. Para a RAS é produzida uma quantidade muito inferior se compara com àquela obtida pelas demais tecnologias em cada substrato. Porém, com relação à quantidade de gás de síntese formado, esta diferença entre a RAS e as demais tecnologias é reduzida significativamente. Sem contar que em uma reação de deslocamento gás-água é possível obter H_2 a partir do monóxido de carbono em uma proporção molar de 1:1. Desta forma, a razão molar $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{substrato}$ representa a produção de hidrogênio potencial.

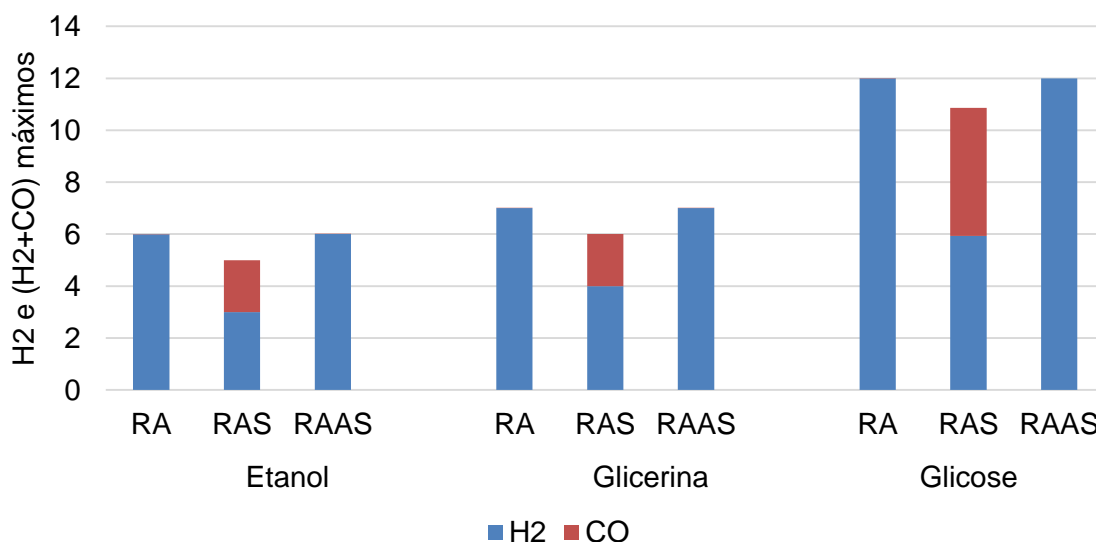


Figura 5.45: Comparação entre a formação de hidrogênio e gás de síntese nas condições de máxima produção de hidrogênio para os processos de RA, RAS e RAAS para o etanol, glicerina e glicose.

Um dos parâmetros mais importantes de serem avaliados é a temperatura, pois está diretamente relacionado ao consumo energético, sendo um dos principais fatores críticos dessas tecnologias. O gráfico da Figura 5.46 mostra a produção de hidrogênio e gás de síntese máxima em cada temperatura inicial para os diferentes processos de reforma avaliados. Como já foi destacado, a produção de hidrogênio e gás de síntese máximas aumentam com a temperatura inicial. Como pode ser observado a RAAS, a produção de hidrogênio e gás de síntese atingem a razão $\text{H}_2/\text{substrato}$ máxima em baixas temperaturas iniciais, para o etanol e a glicerina esta temperatura é de 500°C e para a glicose esta temperatura é de 600°C . Em relação à RA, as máximas razões de $\text{H}_2/\text{substrato}$ e $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{substrato}$ são alcançadas em temperaturas iniciais intermediárias, para o etanol

esta temperatura é de aproximadamente 900°C, para a glicerina é de aproximadamente 800°C e para a glicose é de em torno de 750°C. Em relação a RAS, a produção de hidrogênio máxima é alcançada à temperatura inicial de 700°C para o etanol e para a glicerina, e 950°C para a glicose.

Nas Figuras 5.45 e 5.46 fica muito claro que somente há uma quantidade substancial de CO formada na RAS, o que é natural, pois este é um dos produtos da reação principal. Nas demais reações (RA e RAAS) o CO é um subproduto de reação indesejado, considerando que o objetivo seja a produção de H₂ para células combustíveis.

Na tecnologia de RAAS, é importante analisar o comportamento da máxima produção de hidrogênio (H₂/substrato) com relação a razão molar de alimentação de vapor d'água. Porque é o reagente alimentado em maior quantidade nas regiões ótimas de formação de hidrogênio e, desta forma, tem uma influência importante no consumo energético desse processo. A Figura 5.47 ilustra este comportamento. É possível alcançar valores da razão molar de H₂/substrato próximos ao valor máximo para valores intermediários da razão molar de alimentação de H₂O/substrato. Sendo estes valores de aproximadamente 75 para o etanol, 80 para a glicerina e 85 para a glicose.

Apesar dos gráficos das Figuras 5.45 e 5.46 apresentarem os valores da máxima produção de gás de síntese, esta informação não é suficiente para avaliar a utilidade deste produto. O gás de síntese utilizado como um intermediário na produção de outros químicos, como o metanol e em tecnologias de conversão gás-líquido, deve possuir um valor da razão molar de H₂/CO em torno de 2 (WANG *et al.*, 2008). As reações de RA e RAAS para os diferentes substratos considerados geram uma faixa dos valores da razão H₂/CO muito ampla, partindo desde valores na ordem de 1,0 a 7,5 · 10⁵ para a RAAS do etanol, de 2,3 a 5,0 · 10⁵ para a RAAS da glicerina, 1,0 a 2,8 · 10⁵ para a RAAS da glicose, 1,6 a 7,0 · 10⁴ para a RA do etanol, 2,0 a 4,7 · 10⁴ para a RA da glicerina, 1,4 a 3,9 · 10⁴ para a RA da glicose. Já para a RAS a faixa de valores da razão H₂/CO é mais estreita, variando entre 1,0 a 28,0 para o etanol, entre 1,4 a 12,6 para a glicerina e entre 1,1 a 8,7 para a glicose.

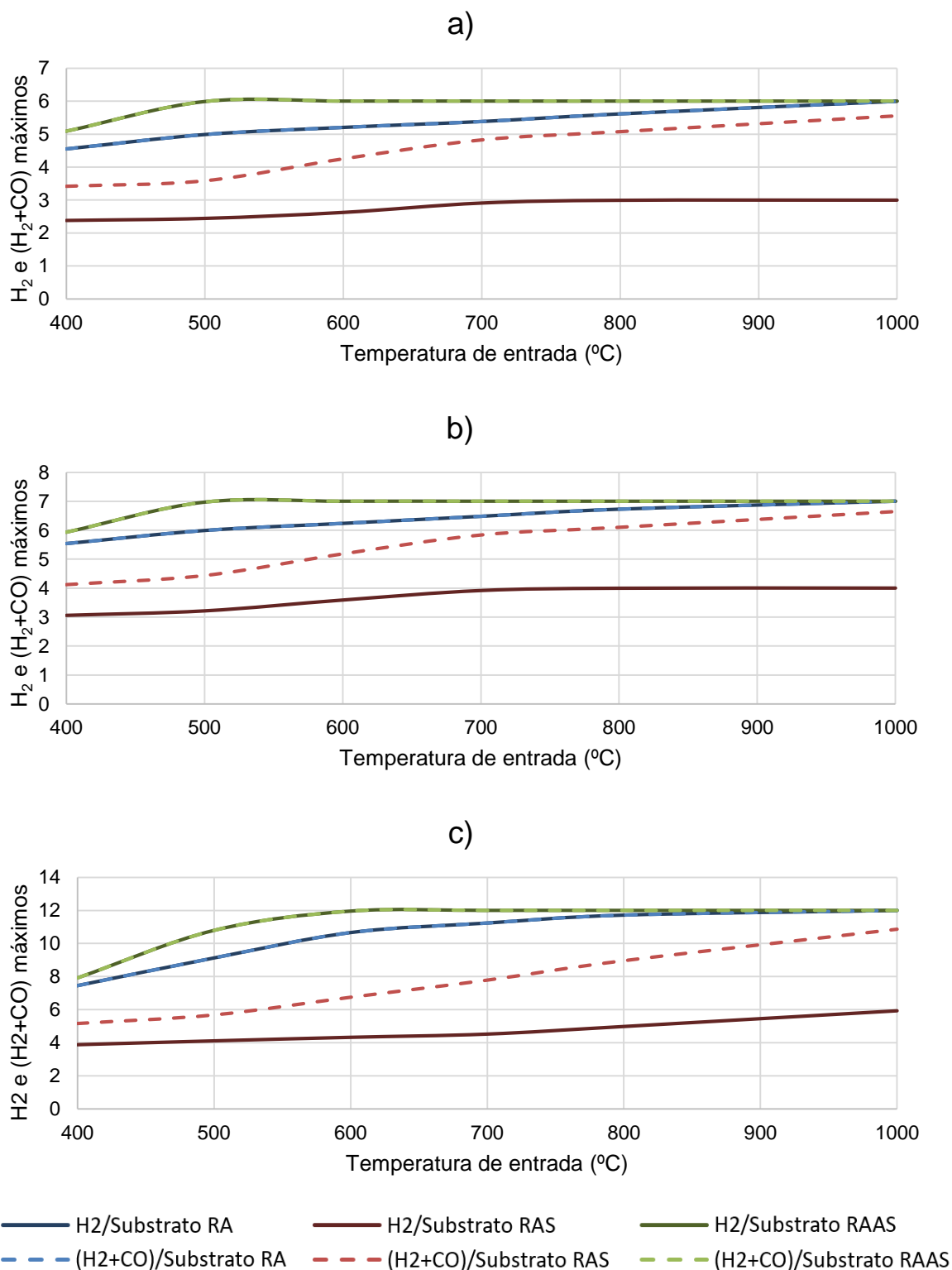


Figura 5.46: Produção máxima de hidrogênio e gás de síntese como função da temperatura inicial para cada processo de reforma (RA, RAS e RAAS) e cada substrato: a) etanol, b) glicerina, c) glicose.

Os gráficos da Figura 5.48 mostram os valores máximos da razão molar de $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{substrato}$ como uma função da temperatura inicial para os diferentes substratos e tecnologias de reforma autotérmicas estudadas nos quais a razão molar de $\text{H}_2/\text{CO} = 2$. Para tanto foi necessário utilizar rotinas de cálculo iterativos, baseado numa heurística de busca simples que minimiza o erro do parâmetro a ser ajustado (H_2/CO). Como pode ser visto nos gráficos desta figura, a maior formação de gás de síntese ocorre para as maiores temperaturas iniciais. Para o etanol, a RA alcançou o maior valor da razão molar $(\text{H}_2+\text{CO})/\text{Etanol}$ (4,58), entretanto, em temperaturas iniciais mais baixas a RAS gera valores maiores deste parâmetro (ver Figura 5.48 a)). No caso da glicerina, a RAAS não produz um gás de síntese com uma razão molar de $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, para a RA isto somente ocorre para a maior temperatura inicial, e a RAS passa a produzir um gás de síntese com $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ a partir de uma temperatura inicial de 700°C .

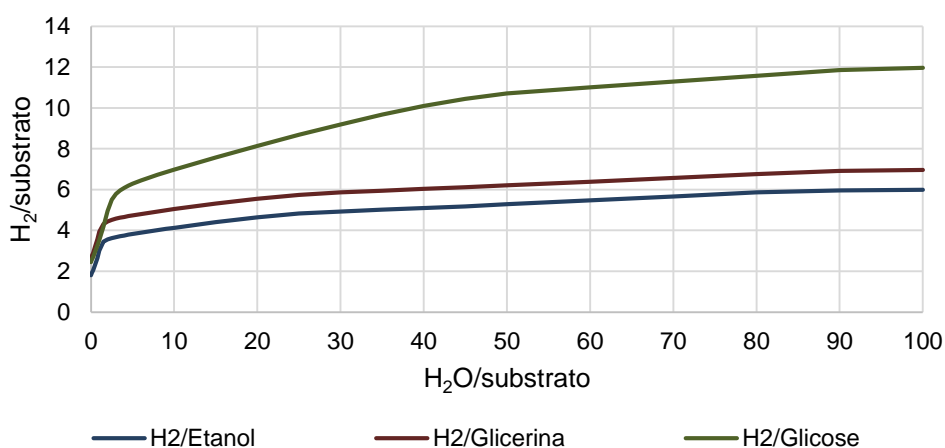


Figura 5.47: Produção máxima de hidrogênio como função da razão molar de alimentação de $\text{H}_2\text{O}/\text{substrato}$ para a RAAS do etanol, glicerina e glicose.

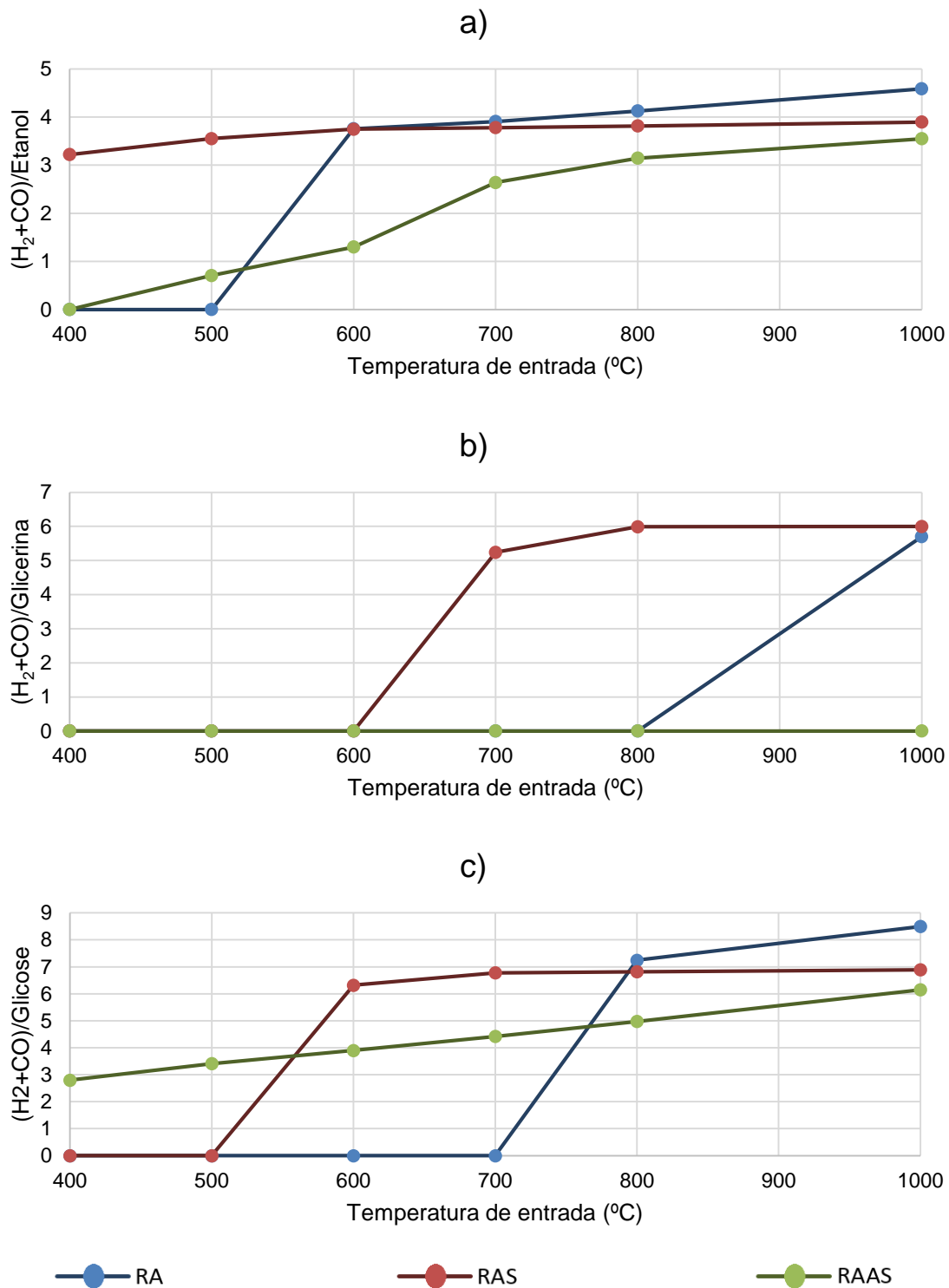


Figura 5. 48: Produção máxima de gás de síntese para a razão molar de $H_2/CO = 2$ como função da temperatura de entrada para cada processo de reforma (RA, RAS e RAAS) e cada substrato: a) etanol, b) glicerina, c) glicose.

5.4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada uma análise termodinâmica das reações de RA, RAS e RAAS do etanol, glicerina e glicose. Foram encontradas as melhores condições para a produção de hidrogênio e gás de síntese. A composição dos produtos e a temperatura no equilíbrio foram calculadas utilizando o método da maximização da entropia em combinação com a equação de estado de Peng-Robinson.

As principais conclusões deste estudo são as seguintes:

- A produção de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura inicial em todas as tecnologias avaliadas;
- Com relação a RA e RAAS, a produção de hidrogênio aumenta com o aumento da razão molar de H₂O/substrato;
- Para a RAS, a maior produção de hidrogênio é alcançada para as maiores razões de alimentação de CO₂/substrato e H₂O/substrato;
- A formação de CO é expressiva somente para baixos valores da razão molar de alimentação de H₂O/substrato para a RA e RAAS. O mesmo ocorre para o coque, sendo possível inibir sua formação do ponto de vista termodinâmico;
- Para a RAS, a formação de CO é mais expressiva, sendo que ela aumenta com o aumento da temperatura inicial e geralmente aumenta com o aumento da razão molar de alimentação de CO₂/substrato e com o aumento da razão molar de O₂/substrato;
- A formação de coque na RAS aumenta com o aumento da temperatura inicial e geralmente aumenta com a redução das razões molares de alimentação de CO₂/substrato e O₂/substrato. Entretanto, o aumento na temperatura inicial reduz a região que o carbono é formado, sendo possível também inibir a formação de carbono em altas temperaturas iniciais e altas razões molares de alimentação de CO₂/substrato e O₂/substrato;
- Nas reações de RA e RAAS a temperatura de equilíbrio é principalmente afetada pela razão molar de alimentação de H₂O/substrato, sendo observado uma região de mínimo para este parâmetro;
- Para todos os substratos as reações de RAAS e a RA são as que promovem a maior formação de hidrogênio;
- Já as reações de RA e RAS mostraram ser mais apropriadas para produzir gás de síntese com uma razão molar de H₂/CO = 2.

Por fim, o modelo proposto implementado no software GAMS com o solver CONOPT2, mostrou ser rápido e robusto (desde que o tempo computacional para cada ponto de equilíbrio foi na ordem de segundos) na predição do EQF de diferentes tecnologias de reforma autotérmica (RA, RAS e RAAS) aplicadas a diferentes substratos (etanol, glicerina e glicose).

ABREVIações

AS	água supercrítica
C/substrato	razão molar de carbono formado por substrato alimentado
CH ₄ /substrato	razão molar de metano formado por substrato alimentado
CO/substrato	razão molar de monóxido de carbono produzido por substrato alimentado
EdE	equação de estado
EQF	equilíbrio químico e de fases
GAMS	General Algebraic Modeling System
GAS	gaseificação com água supercrítica
H ₂ /substrato	razão molar de hidrogênio produzido por substrato alimentado
H ₂ O/substrato	razão molar de vapor d'água alimentado por substrato alimentado
O ₂ /substrato	razão molar de oxigênio alimentado por substrato alimentado
OP	oxidação parcial
PEMFC	célula combustível de membrana de troca de prótons
PR	Peng-Robinson
RA	reforma autotérmica
RAS	reforma autotérmica seca
RAAS	reforma autotérmica com água supercrítica
RS	reforma seca
RV	reforma a vapor
TE	temperatura de equilíbrio
TI	temperatura inicial ou de entrada

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Arábicos

a_{mi}	número de átomos do elemento m no componente i
b_m	número total de átomos do elemento m no sistema
\bar{H}_{ij}	entalpia parcial molar do componente i na fase j
\bar{H}_{ij}^0	entalpia parcial molar do componente i na fase j na condição inicial
H^t	entalpia total do sistema
n_{ij}	número de mols do componente i na fase j
n_{ij}^0	número de mols do componente i na fase j na condição inicial
NC	número de componentes no sistema
NE	número de elementos no sistema
NF	número de fases potenciais no sistema
P	pressão total do sistema
\bar{S}_{ij}	entropia parcial molar do componente i na fase j
S^t	entropia total do sistema
T	temperatura

Subscritos / Sobrescritos

0	valor na condição inicial ou de entrada
i	i -ésimo componente
j	j -ésima fase do sistema
m	m -ésimo elemento do componente
t	valor total

5.5. REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S. R.; TO, S. D. F.; BRICKA, R. M.; STEELE, P. H.; HARVANTO, A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2875-2880, 2007.

AHMED, S. & KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 291-301, 2001.

AUTHAYANUN, S.; ARPORNWICHANOP, A.; PAENGJUNTUEK, W.; ASSABUMRUNGRAT, S. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 6617-6623, 2010.

AZADI, P. & FARNOOD, R. Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 9529-9541, 2011.

AZADI, P.; OTOMO, J.; HATANO, H.; OSHIMA, Y.; FARNOOD, R. Hydrogen production by catalytic near-critical water gasification and steam reforming of glucose. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 3406-3414, 2010.

BASINI, L. Issues in H₂ and synthesis gas technologies for refinery, GTL and small and distributed industrial needs. *Catalysis Today*, v. 106, p. 34-40, 2005.

BENITO, M.; SANZ, J. L.; ISABEL, R.; PADILLA, R.; ARJONA, R.; DAZA, L. Bio-ethanol steam reforming: insights on the mechanism for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, v. 151, p. 11-17, 2005.

BRUNNER, G. Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 47, p. 382-390, 2009.

CASTELLO, D.; FIORI, L. Supercritical water gasification of biomass: Thermodynamic constraints. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 7574-7582, 2011.

CHAO, J. & HALL, K. R. Perfect Gas Thermodynamic Properties of Dimethyl, Ethyl, Methyl, and Diethyl Ethers. *Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties*. Am. Soc. of Mechanical Engineers, v. 1, New York, 1981.

CHAO, J.; WILHOIT, R. C.; HALL, K. R. Perfect Gas Thermodynamic Properties of Methanal, Ethanal and Their Deuterated Species. *Thermochim. Acta*, v. 41, p. 41, 1980.

CHAO, J. & ZWOLINSKI, B. J. Ideal Gas Thermodynamic Properties of Propanone and 2-Butanone. *Journal Physical and Chemical Reference Data*, v. 5, p. 319, 1976.

CHEN, H.; YU, H.; TANG, Y.; PAN, M.; YANG, G.; PENG, F.; WANG, H.; YANG, J. Hydrogen production via autothermal reforming of ethanol over noble metal catalysts supported on oxides. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 18, p. 191-198, 2009.

CHEN, W. H.; LIN, M. R.; LU, J. J.; CHAO, Y.; LEU, T. S. Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 11787-11797, 2010.

CHETAH. *The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program*, ASTM Data Series Publication DS 51, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1974; atualizações menores 1984.

COCERO, M. J.; ALONSO, E.; SANZ, M. T.; FDZ-POLANCO, F. Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 24, p. 37-46, 2002.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, v. 107, p. 2411-2502, 2007.

CORTRIGHT, R. D.; DAYDA, R. R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, v. 418, p. 964-967, 2002.

DIPPR. Design Institute for Physical Property Data. DIADEM Public. *Information and Data Evaluation Manager*, v. 1.2, 2000.

EWAN, B. C. R. & ALLEN, R. W. K. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 809-819, 2005.

GOODWIN, R. D. Carbon Monoxide Thermophysical Properties from 68 to 1000K at Pressures to 100 Mpa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 14, p. 849, 1985.

GRASCHINSKY, C.; GIUNTA, P.; AMADEO, N.; LABORDE, M. Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 10118-10124, 2012.

GUO, Y.; WANG, S. Z.; XU, D. H.; GONG, Y. M.; MA, H. H.; TANG, X. Y. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 334-343, 2010.

GUTIERREZ, A.; KARINEN, R.; AIRAKSINEN, S.; KAILA, R.; KRAUSE, A. O. I. Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 8967-8977, 2011.

HAAR, L., GALLAGHER, J. S., KELL, G. S. NBS/NRC Steam Tables. *Thermodynamics and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units*. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1984.

HOLLADAY, J. D.; HU J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen productions technologies. *Catalysis Today*, v. 139, p. 244-260, 2009.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, p. 4044-4098, 2006.

HUBER, G. W.; O'CONNOR, P.; CORMA, A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A: General*, v. 329, p. 120-129, 2007.

HUBER, G. W.; SHABAKER, J. W.; DUMESIC J. A. Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons. *Science*, v. 300, p. 2075–2077, 2003.

IEA. International Energy Agency (IEA). *Hydrogen Production and Storage: R&D Priorities and Gaps*. Hydrogen Co-ordination Group, OECD/IEA, Paris, 2006.

IUPAC; ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; DE REUCK, K. M. *International Thermodynamic Tables of the Fluid State-Propylene (Propene)*. Pergamon Press, Oxford, 1980.

JANAF. Thermochemical Table, 3th Ed., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v.14, Supplement No. 2, 1985.

JANKHAH, S.; ABATZOGLOU, N.; GITZHOFER, F. Thermal and catalytic dry reforming and cracking of ethanol for hydrogen and carbon nanofilaments' production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4769-4779, 2008.

JAPAS, M. L. & FRANCK, E. U. High pressure phase equilibria and PVT-data of the water-nitrogen system to 673K and 250 MPa. *Ber Bunsenges Phys Chem*, v. 89, p. 793-800, 1985.

KABO, G. J.; VOITKEVICH, O. V.; BLOKHIN, A. V.; KOHUT, S. V.; STEPURKO, E. N.; PAULECHKA, Y. U. Thermodynamic properties of starch and glucose. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 59, 87-94, 2013.

KALE, G. R. & KULKARNI, B. D. Thermodynamic analysis of dry autothermal reforming of glycerol. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 520-530, 2010.

KALE, G. R. & KULKARNI, B. D. Thermoneutral conditions in dry reforming of ethanol. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 9, p. 196-204, 2014.

KOIDO, K.; ISHIDA, Y.; KUMABE, K.; MATSUMOTO, K.; HASEGAWA T. Kinetics of ethanol oxidation in subcritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 55, p. 246-251, 2010.

LABORDE, M. A.; ABELLO, M. C.; AGUIRRE, P.; AMADEO, N.; BUSSI, J.; CORTI, H.; GONZÁLEZ-SUAREZ, E.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A.; KAJAROV, V.; RODRÍGUES, A. Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible, CYTED *Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*, Argentina, 2006.

LI, Y.; WANG, Y.; ZHANG, X.; MI, Z. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 2507-2514, 2008.

LIU, H. S.; SONG, C. J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. J.; Wang, H. J.; WILKINSON, D. P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 155, 95-110, 2006.

LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2010.

MA, F. & HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

MCDOWELL, R. S. & KRUSE, F. H. Thermodynamic Functions of Methane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 8, p. 547, 1963.

NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 3238-3247, 2007.

ORTIZ, F. J. G.; OLLERO, P.; SERRERA, A. Thermodynamic analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 12186-12199, 2011.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; DELLA, P. C. From glycerol to value added products. *Angewndte Chemie International Edition*, v. 46, p. 4434-4440, 2007.

PAIROJPIRIYAKUL, T.; KIATKITTIPONG, W.; WIYARATN, W.; SOOTTITANTAWAT, A.; ARPORNWICHANOP, A.; LAOSIRIPOJANA, N.; CROISET, E.; ASSABUMRUNGRAT, S. Effect of mode of operation on hydrogen production from glycerol at thermal neutral conditions: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 10257-10270, 2010.

QI, A.; WANG, S.; FU, G.; WU, D. Autothermal reforming of noctane on Ru-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 293, p. 71-82, 2005.

RABENSTEIN, G. & HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources*, v. 185, p. 1293-1304, 2008.

RASS-HANSEN, J.; JOHANSSON, R; MØLLER, M.; CHRISTENSEN, C. H. Steam reforming of technical bioethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4547-4554, 2008.

SEWARD, T. & FRANCK, E. The system of hydrogen-water up to 440°C and 2500 bar pressure. *Ber Bunsenges Phys Chem*, v. 85, p. 2-7, 1981.

SIEW, K. W. LEE, H. C.; GIMBUN, J.; CHENG, C. K. Production of CO-rich hydrogen gas from glycerol dry reforming over La-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 6927-6936, 2014.

SOUZA, T. L.; ROSSI, C. C. R. S.; ALONSO, C. G.; GUIRARDELLO, R.; CABRAL, V. F.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SPECCHIA, S.; ZABALOY, M. S.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of autothermal reforming of methane via entropy maximization: Hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, 8257-8270, 2014.

SPECCHIA, S.; FRANZIA, C.; SPINELLI, P. Polymer electrolyte membrane fuel cells. In: LIU, R. S.; ZHANG, L.; SUN, X.; LIU, H.; ZHANG, J. editors. *Electrochemical technologies*

for energy storage and conversion. Wiley-VHC Verlag GmbH & Co., KGaA, p. 601-670, Germany - Weinheim, 2011.

SRISIRIWAT, N. & WUTTHITHANYAWAT, C. Autothermal Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Analysis. *Applied Mechanics and Materials*, v. 415, p. 658-665 2013.

SUN, S.; YAN, W.; SUN, P.; CHEN, J. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. *Energy*, v. 44, p. 911-924, 2012.

TRC. *Selected Values of Properties of Chemical Compounds*. Thermodynamics Research Center, Data Project. The Texas A&M University System, College Station, Texas, 1980.

TRC. *Selected Values of Properties of Hydrocarbon and Related Compounds*. Thermodynamic Research Center, Hydrocarbon Project. Texas A&M University, College Station, Texas, 1980.

TRC. *Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*. American Petroleum Institute Research Project 44, Thermodynamic Research Center. The Texas A&M University System, College Station, Texas, 1980.

TRC. *Thermodynamic Tables-Hydrocarbons*. Thermodynamics Research Center. The Texas A&M University System, College Station, Texas, 1985.

TRC. *Thermodynamic Tables - Non-Hydrocarbons*. Thermodynamics Research Center. The Texas A & M University System, College Station, Texas, 1986.

VOLL, F. A. P.; ROSSI, C. C. R. S.; SILVA, C.; GUIRARDELLO, R.; SOUZA, R. O. M. A.; CABRAL, V. F.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose. *International journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 9737-9744, 2009.

VOGEL, F.; BLANCHARD, J. L. D.; MARRONE, P. A.; RICE, S. F.; WEBLEY, P. A.; PETERS, W. A.; SMITH, K. A.; TESTER, J. W. Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 34, p. 249-286, 2005.

WANG, H.; WANG, X.; LI, M.; LI, S.; WANG, S.; MA, X. Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 5683-5690, 2009.

WANG, W. & WANG, Y. Dry reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 5382-5389, 2009.

WANG, X.; LI, M.; WANG, M.; WANG, H.; LI, S.; WANG, S.; MA, X. Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. *Fuel*, v. 88, p. 2148-2153, 2009.

WEST, R. M.; KUNKES, E. L.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to fuel and chemicals by formation and upgrading of mono-functional hydrocarbon intermediates. *Catalysis Today*, v. 147, p.115-125, 2009.

WU, X. & KAWI, S. Rh/Ce-SBA-15: Active and stable catalyst for CO₂ reforming of ethanol to hydrogen. *Catalysis Today*, v. 148, p. 251–259, 2009.

YANG, G.; YU, H.; PENG, F.; WANG, H.; YANG, J.; XIE, D. Thermodynamic analysis of hydrogen generation via oxidative steam reforming of glycerol. *Renewable Energy*, v. 36, p. 2120-2127, 2011.

YU, D.; AIHARA, M.; ANTAL JR., M. J. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. *Energy Fuels*, v. 7, pgs. 574-577, 1993.

CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES

“A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer de seu próprio conhecimento”

Platão (428-348 a.C.)

De forma geral, o emprego do método da maximização da entropia é o mais apropriado para o cálculo do equilíbrio químico e de fases de reações de reforma autotérmica. Isto pois este método considera a condição adiabática em sua formulação, permitindo não somente obter a composição mas também a temperatura na condição de equilíbrio do sistema.

No trabalho apresentado no capítulo 4 foram realizados cálculos de equilíbrio químico e de fases simultâneos para a reforma autotérmica do metano por meio do método da maximização da entropia utilizando o modelo do gás ideal. Foram obtidas as condições ótimas de operação para maximizar a produção de hidrogênio. Além disso foram identificadas as condições de produção de gás de síntese próprio para diferentes reações de síntese. Uma análise de convexidade conduzida demonstrou a indeterminação da convexidade do problema de otimização gerado para o cálculo do equilíbrio químico e de fases neste mesmo trabalho. Entretanto a comparação dos resultados obtidos utilizando o método determinístico (gradiente reduzido generalizado) empregado para a solução do problema de otimização com um método estocástico (enxame de partículas) demonstrou que os resultados obtidos pelo método empregado são superiores o que corrobora para a afirmação de que os resultados obtidos coincidem com a solução ótima global.

Já no trabalho apresentado no capítulo 5 foram realizados cálculos de equilíbrio químico e de fases simultâneos de diferentes reações de reforma autotérmica (reforma autotérmica, reforma autotérmica seca, reforma autotérmica com água supercrítica) de diversos substratos (etanol, glicerina e glicose) via o método da maximização da entropia utilizando o modelo de Peng-Robinson. Também foi possível observar as melhores condições para a produção de hidrogênio. Apesar de que todas as tecnologias de reforma terem demonstrado potencial na produção de hidrogênio, as reações de reforma autotérmica com água supercrítica e reforma autotérmica se destacaram por promoverem maior formação de hidrogênio para cada substrato. Enquanto que a reforma autotérmica seca e a reforma autotérmica se destacaram pela maior formação de gás de síntese de razão molar $H_2/CO = 2$.

Sugestões para trabalhos futuros

O método da maximização da entropia empregado neste trabalho possibilita o estudo de diversos sistemas reacionais em que a condição de adiabaticidade pode ser prevista. Neste sentido outros trabalhos podem ser conduzidos para investigar outros sistemas reacionais.

Os resultados obtidos neste trabalho ainda são insuficientes para avaliar os processos de reforma autotérmica na produção de hidrogênio e gás de síntese. Neste sentido estes podem ser utilizados em posteriores análises energéticas e exergéticas de processos conceituais para o estudo da viabilidade energética dos mesmos.

Outra possibilidade é a implementação direta do método da maximização da entropia no cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneo no dimensionamento de equipamentos de operação. Um exemplo disto seria a determinação da composição das fases em estágios teóricos de uma coluna de destilação reativa, sem a necessidade de se considerar um modelo cinético.

A maior dificuldade encontrada foi no cálculo do equilíbrio químico e de fases utilizando modelos termodinâmicos não convexos para representar misturas não-ideais, sobretudo quando se considera um grande número de componentes. Neste sentido há uma necessidade de um estudo mais aprofundado dos métodos de otimização empregados na solução de problemas de cálculo de equilíbrio químico e de fases para diferentes equações de estado. Mais especificamente falando sobre o método do enxame de partículas, existe a possibilidade de se realizar uma otimização dos parâmetros deste algoritmo no cálculo do equilíbrio químico e de fases para determinadas equações de estado. Além disso pode ser avaliada a possibilidade da utilização de métodos de otimização híbridos, que combinam métodos determinísticos e estocásticos, visto que métodos estocásticos geralmente necessitam de um tempo computacional muito superior.

APÊNDICE A. DETALHES NA FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO MÉTODO DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

A entropia parcial molar e a entalpia parcial molar de cada componente na mistura satisfaz as seguintes relações (VAN NESS & ABBOTT, 1982):

$$-\bar{S}_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_{ij}}{\partial T} \right)_{P, n_{ij}} \quad (\text{A.1})$$

$$-\frac{\bar{H}_{ij}}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{ij}}{T} \right)_{P, n_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

em que

$$\mu_{ij} = G_i^f + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_{ij}}{f_i^0} \right) \quad (\text{A.3})$$

A energia livre de Gibbs parcial molar relativa se relaciona com a entropia parcial molar e entalpia parcial molar como segue:

$$\bar{G}_{ij} = \bar{H}_{ij} - T \cdot \bar{S}_{ij} \quad (\text{A.4})$$

em que

$$\bar{G}_{ij} = \mu_{ij} = G_i^f + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_{ij}}{f_i^0} \right) \quad (\text{A.5})$$

Em condição de altas temperaturas, a fase fluida se comporta como um gás ideal e a formação de uma fase líquida pode ser desconsiderada. Sob estas condições segue que:

$$\bar{H}_{ij} = H_{ij} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\hat{f}_{ij}}{f_i^0} = \frac{n_{ij} \cdot P}{\sum_{i=1}^{NC} (n_{ij}) \cdot P^0} \quad (\text{A.7})$$

Portanto

$$\mu_{ij} = G_i^f + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{n_{ij} \cdot P}{\sum_{i=1}^{NC} (n_{ij}) \cdot P^0} \right) \quad (\text{A.8})$$

Além disso,

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \cdot \bar{H}_{ij} = \sum_{i=1}^{NC} (n_{i,g} \cdot \bar{H}_{i,g}) + n_{C,s} \cdot \bar{H}_{C,s} \quad (\text{A.9})$$

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij}^0 \cdot \bar{H}_{ij}^0 = \sum_{i=1}^{NC} (n_{i,g}^0 \cdot \bar{H}_{i,g}^0) + n_{C,s}^0 \cdot \bar{H}_{C,s}^0 \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \bar{H}_{i,g}^0 = H_{i,g}^0 = H_i^f + CPA_i \cdot (T_0 - T_r) + CPB_i \cdot (T_0^2 - T_r^2)/2 + CPC_i \cdot (T_0^3 - T_r^3)/3 \\ + CPD_i \cdot (T_0^4 - T_r^4)/4 \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\bar{H}_{C,s}^0 = H_{C,s}^0 = CP_{C,s} \cdot (T - T_r) \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} \bar{H}_{i,g} = H_{i,g} = H_i^f + CPA_i \cdot (T - T_r) + CPB_i \cdot (T^2 - T_r^2)/2 + CPC_i \cdot (T^3 - T_r^3)/3 + \\ + CPD_i \cdot (T^4 - T_r^4)/4 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$H_s = \bar{H}_{C,s} = CP_{C,s} \cdot (T - T_r) \quad (\text{A.14})$$

$$S_{ig}^r = CPA_i \cdot \ln\left(\frac{T}{T_r}\right) + CPB_i \cdot (T - T_r) + CPC_i \cdot \frac{(T^2 - T_r^2)}{2} + CPD_i \cdot \frac{(T^3 - T_r^3)}{3} \quad (\text{A.15})$$

$$\bar{S}_{i,g} = \frac{G_i^f}{T_r} + \frac{H_{ig}^f}{T_r} + S_{ig}^r - \ln(P) - R \cdot \left[\ln(n_{i,g}) - \ln\left(\sum_{i=1}^{NC} n_{i,g}\right) \right] \quad (\text{A.16})$$

$$S_s = \bar{S}_{C,s} = CP_{C,s} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_r}\right) \quad (\text{A.17})$$

LISTAS DE SÍMBOLOS

Símbolos Arábicos

CPA_i	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
CPB_i	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
CPC_i	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
CPD_i	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
$CP_{C,s}$	capacidade calorífica do carbono grafite puro sólido
\hat{f}_{ij}	fugacidade do componente i na fase j
f_i^0	fugacidade do componente i no estado padrão
\bar{G}_{ij}	energia de Gibbs parcial molar do componente i na fase j
G_i^f	energia de Gibbs molar padrão de formação
H_{ij}	entalpia molar do componente i puro na fase j
$H_{i,g}$	entalpia molar do componente i puro na fase gasosa
H_i^f	entalpia padrão de formação
$H_{i,g}^0$	entalpia molar do componente i puro na fase gasosa inicial ou na entrada
\bar{H}_{ij}	entalpia parcial molar do componente i na fase j
$\bar{H}_{i,g}$	entalpia parcial molar do componente i na fase gasosa
\bar{H}_{ij}^0	entalpia parcial molar do componente i na fase j inicial ou na entrada
$\bar{H}_{i,g}^0$	entalpia parcial molar do composto i na fase j inicial ou na entrada
H_s	entalpia molar da fase gasosa
$\bar{H}_{C,s}$	entalpia parcial molar do carbono na fase sólida
$H_{C,s}^0$	entalpia molar do carbono grafite puro
$\bar{H}_{C,s}^0$	entalpia parcial molar do carbono na fase sólida inicial ou na entrada
NC	número de componentes no sistema
NF	número de fases potenciais no sistema
n_{ij}	número de mols do componente i na fase j
$n_{i,g}$	número de mols do componente i na fase gasosa
n_{ij}^0	número de mols do componente i na fase j inicial ou na entrada
$n_{i,g}^0$	número de mols do componente i na fase gasosa inicial ou na entrada
$n_{C,s}$	número de mols de carbono na fase sólida
$n_{C,s}^0$	número de mols de carbono na fase sólida inicial ou na entrada
P	pressão do sistema

P^0	pressão do estado padrão
R	constante universal dos gases
\bar{S}_{ij}	entropia parcial molar do composto i na fase j
$\bar{S}_{i,g}$	entropia parcial molar do componente i na fase gasosa
S_{ig}^r	variável auxiliar da eq. da entropia parcial molar do composto i na fase gasosa
$\bar{S}_{C,s}$	entropia parcial molar do carbono na fase sólida
S_s	entropia molar da fase sólida
μ_{ij}	potencial químico molar do composto i na fase j
T	temperatura
T_0	temperatura inicial ou de entrada
T_r	temperatura no estado de referência

Subscritos / Sobrescritos

0	condição inicial ou condição de entrada / estado padrão
C	carbono grafite puro
f	estado padrão
g	fase gasosa
i	i -ésimo componente
j	j -ésima fase do sistema
k	k -ésimo elemento do componente
r	estado de referência
s	fase sólida

REFERÊNCIAS

VAN NESS, H. C. & ABBOTT, M. M. *Classical Thermodynamic of Nonelectrolyte Solutions: With Applications to Phase Equilibria*. MacGraw Hill, New York, 1982.

APÊNDICE B. DADOS TERMODINÂMICOS DO CAPÍTULO 4

A capacidade calorífica é dada pela seguinte equação:

$$CP_i = CPA_i + CPB_i \cdot T + CPC_i \cdot T^2 + CPD_i \cdot T^3 \quad (\text{B.1})$$

Tabela B. 1: Dados termodinâmicos (POLING *et al.*, 2000; REID *et al.*, 1987; REID *et al.*, 1977; LIU *et al.*, 2010)

Comp.	CPA_i J/molK	CPB_i (10^{-3}) J/molK ²	CPC_i (10^{-6}) J/molK ³	CPD_i (10^{-9}) J/molK ⁴	H_i^f (10^{-5}) J/mol	G_i^f (10^{-5}) J/mol	Faixa de T °C
O ₂	28.110174	0.00376812	17.4597931	-10.6499630	0.00	0.00	323.15 – 1273.15
H ₂ O	32.261387	1.92529995	10.5570161	-3.59855455	-2.42161955	-2.2895310	323.15 – 1273.15
H ₂	27.158097	9.28004207	-13.8193706	7.65012085	0.00	0.00	323.15 – 1273.15
CH ₄	19.263048	52.1633405	11.978016	-11.3273872	-74.9501247	-50.904035	323.15 – 1273.15
CO ₂	19.813193	73.4908994	-56.0570644	17.1612743	-3.94063536	-3.9486405	323.15 – 1273.15
CO	30.890629	-12.8585	-27.9087897	-12.7287092	-1.10673995	-1.3749196	323.15 – 1273.15
N ₂	31.149792	-13.5698373	26.8001251	-11.6799158	0.00	0.00	323.15 – 1273.15
C	9.158206	-	-	-	-	-	323.15 – 1273.15

Nota: Os valores de CPA_i a CPD_i são coeficientes (veja o Apêndice A) para o cálculo da capacidade calorífica à pressão constante dependente da temperatura

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Arábicos

- CP_i capacidade calorífica à pressão constante do componente i
- CPA_i constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
- CPB_i constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
- CPC_i constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
- CPD_i constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
- G_i^f energia de Gibbs molar padrão de formação
- H_i^f entalpia padrão de formação
- T temperatura

Subscritos / Sobrescritos

- f estado padrão
- i i-ésimo componente

REFERÊNCIAS

LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2010.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, P. J. *The properties of gases and liquids*. 5th ed. New York: MacGraw Hill; 2000.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases and liquids*. 3rd ed. MacGraw Hill, New York, 1977.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases and liquids*. 4th ed., MacGraw Hill, New York, 1987.

APÊNDICE C. CONDIÇÕES SOBRE AS QUAIS UMA RA SE DESENVOLVE

Considerando um reator contínuo adiabático de volume constante trabalhando em estado estacionário. O reator pode ser, e.g., um reator tubular. O reator tem uma única corrente de alimentação e uma única corrente de saída. Não existe trabalho de mistura. Assumindo que não exista perda de pressão ao longo do reator. Os balanços de massa e energia combinados (SANDLER, 2006) implicam que a entalpia por unidade de massa na corrente de alimentação é igual a entalpia por unidade de massa na corrente de saída. Desta forma as seguintes equações podem ser escritas:

$$H_1 = H_2 \quad (\text{C.1})$$

$$P_1 = P_2 \quad (\text{C.2})$$

onde H_1 é a entalpia por unidade de massa (em, *i.e.*, joule Kg^{-1}) da corrente de alimentação e H_2 é a entalpia por unidade de massa da corrente de saída. P_1 e P_2 são as pressões absolutas das correntes de alimentação e de saída, respectivamente. Numa transição da entrada do reator para a saída do reator há uma troca de átomos e/ou radicais entre as espécies do sistema reativo. Desta forma a composição da corrente de alimentação difere da corrente de saída. Vamos assumir que a distribuição das espécies (composição), temperatura (T_1) e pressão (P_1) são conhecidos para a corrente de alimentação. Portanto H_1 também é conhecido, se um modelo é disponível para o cálculo para uma dada composição, temperatura e pressão. Desta forma, a partir das equações (C.1) e (C.2), H_2 e P_2 são conhecidos. Também pode-se assumir que a corrente de saída está em estado de equilíbrio termodinâmico. Esta última condição, juntamente com as equações (C.1) e (C.2), implica que encontrar a composição e temperatura da corrente de saída consiste em calcular o equilíbrio termodinâmico de uma unidade de massa da mistura sobre condições de entalpia (H_2), pressão (P_2) e quantidade átomos de variados tipos (estas quantidades são conhecidas a partir da composição inicial). Este problema é idêntico ao problema do cálculo do equilíbrio químico e de fases de um sistema reativo fechado de composição inicial, entalpia e pressão conhecidos. Tal problema é solucionado pela maximização da entropia do sistema sobre condições de entalpia e pressão constantes (MICHELSEN, 1999). Note que, em um sistema reativo, massa é uma quantidade que se conserva enquanto o número de mols de uma dado composto não. Se a queda de pressão não for zero, ainda o estado de equilíbrio corresponde àquele em que a entropia do sistema é máxima sobre condições de entalpia (H_2) e pressão (P_2) conhecidas.

REFERÊNCIAS

SANDLER, S. I. *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*. 4th ed. John Wiley & Sons Inc., p. 32, 2006.

APÊNDICE D. ANÁLISE DE CONVEXIDADE

Rossi et.al. (2011) realizaram cálculos do equilíbrio químico e de fases simultâneo de alguns sistemas reacionais utilizando a metodologia da minimização da energia livre de Gibbs e a maximização da entropia. Neste mesmo trabalho foi realizada uma análise da convexidade da modelagem matemática destes métodos segundo o modelo termodinâmico utilizado, no caso, a fase gasosa foi considerada ideal, as fases líquidas descritas pelo modelo de Wilson e as fases sólidas foram consideradas como componentes puros. Em relação à metodologia da maximização da entropia, os autores demonstraram que, considerando as capacidades caloríficas dos componentes como sendo constantes, a restrição de conservação de entalpia se torna quasi-convexa e a função objetivo, considerada como sendo $-S$, se torna pseudo-convexa, atendendo as condições suficientes para o mínimo global da função objetivo segundo Bazarra *et al.* (2006).

Entretanto, a formulação utilizada neste trabalho não realiza esta simplificação, sendo que a capacidade calorífica dos componentes do sistema da fase gasosa são dados pela seguinte equação:

$$CP_i = CPA_i + CPB_i \cdot T + CPC_i \cdot T^2 + CPD_i \cdot T^3 \quad (D.1)$$

Para que o problema de otimização apresentado atenda as condições suficientes para o cálculo ótimo global da função objetivo, temos que as restrições devem formar um espaço convexo ou quase-convexo.

As restrições de conservação de massa, dada pelo balanço atômico, e da não negatividade do número de mols, dadas respectivamente pelas equações 4.2 e 4.3, são lineares, portanto a análise de convexidade deve se focar na restrição da conservação de entalpia, dada pela equação 4.4, e na função objetivo, dada pela equação 4.1.

Análise de convexidade para a conservação de entalpia

Considerando a equação do CP_i , a matriz Hessiana da equação de conservação de entalpia é dada por:

$$\mathbf{H}_{(H)} = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 & N_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & N_i \\ N_1 & \cdots & N_i & M \end{bmatrix} \quad (D.2)$$

onde \mathbf{H} é uma matriz quadrada $(i + 1) \times (i + 1)$ e

$$N_i = CPA_i + CPB_i \cdot T + CPC_i \cdot T^2 + CPD_i \cdot T^3 \quad (D.3)$$

$$M = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_i \cdot (CPB_i + 2 \cdot CPC_i \cdot T + 3 \cdot CPD_i \cdot T^2) \quad (D.4)$$

Assim os autovalores são:

$$\lambda' = \frac{M + \sqrt{M^2 + 4 \cdot \sum (N_i^2)}}{2} \quad (D.5)$$

$$\lambda'' = \frac{M - \sqrt{M^2 + 4 \cdot \sum (N_i^2)}}{2} \quad (D.6)$$

Devido às diferenças entre as magnitudes das constantes da equação da capacidade calorífica, ou seja $CPA_i > CPB_i > CPC_i > CPD_i$, e para o sistema analisado temos que $T \gg CPA_i$. Portanto os autovalores são diferentes de zero e podem assumir valores positivos e negativos. A matriz Hessiana da restrição de conservação de entalpia pode ser indefinida, ou seja, a região factível do problema não é convexa.

Análise de convexidade da função objetivo

Para a função objetivo, a equação 4.1, a matriz Hessiana é dada por:

$$\mathbf{H}_{(S)} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial n_1^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial n_1 n_2} & \dots & \frac{\partial^2 S}{\partial n_1 n_{ij}} & \frac{\partial^2 S}{\partial n_1 T} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial n_2 n_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial n_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 S}{\partial n_2 n_{ij}} & \frac{\partial^2 S}{\partial n_2 T} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial n_{ij} n_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial n_{ij} n_2} & \dots & \frac{\partial^2 S}{\partial n_{ij}^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial n_{ij} T} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial T n_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial T n_2} & \dots & \frac{\partial^2 S}{\partial T n_{ij}} & \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \end{bmatrix} \quad (D.7)$$

Tomando como exemplo um sistema hipotético formado por somente dois compostos em uma única fase, para simplificar os cálculos e estender a análise para o caso geral. Dessa forma temos que os elementos da matriz Hessiana da função objetivo desse sistema são dados da como segue.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial n_1^2} = \frac{-n_2^2 \cdot R}{n_1^3 + 2 \cdot n_1^2 n_2 + n_1 n_2^2} \quad (D.8)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial n_1 n_2} = \frac{n_2 \cdot R}{n_1^2 + 2 \cdot n_1 n_2 + n_2^2} \quad (\text{D.9})$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial n_1 T} = \frac{CPA_1}{T} + CPB_1 + CPC_1 \cdot T + CPD_1 \cdot T^2 \quad (\text{D.10})$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial n_2^2} = \frac{-n_1^2 \cdot R}{n_2^3 + 2 \cdot n_2^2 n_1 + n_2 n_1^2} \quad (\text{D.11})$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial n_2 n_1} = \frac{n_1 \cdot R}{n_2^2 + 2 \cdot n_2 n_1 + n_1^2} \quad (\text{D.12})$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial n_2 T} = \frac{CPA_2}{T} + CPB_2 + CPC_2 \cdot T + CPD_2 \cdot T^2 \quad (\text{D.13})$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} = n_1 \cdot \left(\frac{-CPA_1}{T^2} + CPC_1 + 2 \cdot CPD_1 \cdot T \right) + n_2 \cdot \left(\frac{-CPA_2}{T^2} + CPC_2 + 2 \cdot CPD_2 \cdot T \right) \quad (\text{D.14})$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T n_1} = \frac{CPA_1}{T} + CPB_1 + CPC_1 \cdot T + CPD_1 \cdot T^2 \quad (\text{D.15})$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T n_2} = \frac{CPA_2}{T} + CPB_2 + CPC_2 \cdot T + CPD_2 \cdot T^2 \quad (\text{D.16})$$

A equação que define os autovalores desta matriz é dada por:

$$A \cdot \lambda^3 + B \cdot \lambda^2 + C \cdot \lambda + D = 0 \quad (\text{D.17})$$

onde

$$A = -aT^2$$

$$B = -b \cdot R \cdot T^2 + a \cdot \alpha$$

$$C = b \cdot R \cdot \alpha + a \cdot \beta$$

$$D = R \cdot (\gamma + \delta)$$

$$a = n_1 \cdot n_2 \cdot (n_1 + n_2)^2$$

$$b = (n_1^3 + n_2^3)$$

$$\alpha = \sum_i [n_i \cdot (-CPA_i + CPC_i \cdot T^2 + 2 \cdot CPD_i \cdot T^3)]$$

$$\beta = \sum_i (CPA_i + CPB_i \cdot T + CPC_i \cdot T^2 + CPD_i \cdot T^3)^2$$

$$\gamma = \sum_i [n_i^3 \cdot (CPA_i + CPB_i \cdot T + CPC_i \cdot T^2 + CPD_i \cdot T^3)^2]$$

$$\delta = (n_1 + n_2) \cdot \prod_i [n_i \cdot (CPA_i + CPB_i \cdot T + CPC_i \cdot T^2 + CPD_i \cdot T^3)]$$

Como pode ser observado, os autovalores podem ser então obtidos a partir da resolução de uma equação polinomial de terceiro grau. Esta depende dos valores das constantes das equações da capacidade calorífica, do número de mols de cada componente e da temperatura final do sistema. Ou seja, a determinação da convexidade da função objetivo é complexa e indefinida, pois depende dos valores das variáveis envolvidas na otimização. Desta forma faz-se importante a aplicação de métodos estocásticos de otimização que não se limitam a condição de convexidade do problema.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Arábicos

<i>A</i>	variável auxiliar para o cálculo dos autovalores da matriz Hessiana
<i>a</i>	variável auxiliar para o cálculo dos autovalores da matriz Hessiana
<i>B</i>	variável auxiliar para o cálculo dos autovalores da matriz Hessiana
<i>b</i>	variável auxiliar para o cálculo dos autovalores da matriz Hessiana
<i>C</i>	variável auxiliar para o cálculo dos autovalores da matriz Hessiana
<i>CP_i</i>	capacidade calorífica à pressão constante do componente <i>i</i>
<i>CPA_i</i>	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto <i>i</i>
<i>CPB_i</i>	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto <i>i</i>
<i>CPC_i</i>	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto <i>i</i>
<i>CPD_i</i>	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto <i>i</i>
<i>D</i>	variável auxiliar para o cálculo dos autovalores da matriz Hessiana
H_(H)	matriz Hessiana a partir da equação da entalpia
H_(S)	matriz Hessiana a partir da equação da entropia
<i>M</i>	elemento da matriz Hessiana
<i>n_i</i>	número de mols do componente <i>i</i>
<i>N_i</i>	elemento da matriz Hessiana
<i>NC</i>	número de componentes no sistema
<i>NF</i>	número de fases potenciais no sistema
<i>R</i>	constante universal dos gases
<i>S</i>	entropia total do sistema
<i>T</i>	temperatura

Símbolos Gregos

α	variável auxiliar para o cálculo dos autovalores da matriz Hessiana
β	variável auxiliar para o cálculo dos autovalores da matriz Hessiana
γ	variável auxiliar para o cálculo dos autovalores da matriz Hessiana
δ	variável auxiliar para o cálculo dos autovalores da matriz Hessiana

Subscritos

1	componente hipotético
2	componente hipotético
i	i -ésimo componente
(H)	equação do cálculo da entalpia
(S)	equação do cálculo da entropia

REFERÊNCIAS

BAZARRA, M. S.; SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M. *Nonlinear Programming: Theory and Algorithms*. 3th ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006

ROSSI, C. C. R. S.; BEREZUK, M. E.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. *Computers & Chemical Engineering*, v. 35, p. 1226-1237, 2011.

APÊNDICE E. ALGORITMO PARA CÁLCULO DO EQF UTILIZANDO O MÉTODO DE ENXAME DE PARTÍCULAS (EP)

O algoritmo implementado nesse trabalho utiliza a forma de Shi e Eberhart (1998). A atualização da velocidade e posição das partículas é dada pelas equações (E.1) e (E.2). O peso de inércia é atualizado de maneira decrescente em cada iteração do algoritmo, conforme a equação (E.3):

$$v_i^{k+1} = \omega v_i^k + c_1 r_1 (x_{m,i}^k - x_i^k) + c_2 r_2 (x_g^k - x_i^k) \quad (\text{E.1})$$

$$x_i^{k+1} = x_i^k + v_i^k \quad (\text{E.2})$$

$$\omega = \omega_0 + (\omega_f - \omega_0) \frac{\alpha}{Nmax} \quad (\text{E.3})$$

em que $Nmax$ é o número máximo de permanência no ótimo, que tem como padrão o valor igual a $4 Nmin$, onde $Nmin$ é o número mínimo de permanência no ótimo e α é igual a zero no início do processo de busca, sendo incrementado de uma unidade ao final de cada iteração. Os parâmetros ω_0 e ω_f correspondem respectivamente aos valores máximo e mínimo do peso de inércia. Quando o número de iterações é pequeno o peso de inércia é próximo a ω_0 , e a medida que o número de iterações aumenta, o peso de inércia tende linearmente para ω_f .

Os parâmetros cognitivo (c_1) e social (c_2) são considerados constantes e assumem o valor padrão de 1,5. Identicamente os pesos de inércia inicial (ω_0) e final (ω_f) assumem respectivamente os valores padrões de 1,0 e 0,1.

Ao final de cada iteração é realizado um teste, chamado de Critério 1, sobre o valor atual do ótimo global encontrado pelo enxame, dado pela seguinte equação:

$$|f_g^k - f_g^{k-1}| < \varepsilon \quad (\text{E.4})$$

onde ε é o valor da tolerância e f_g o valor da função objetivo para a melhor posição já encontrada no enxame em sua respectiva iteração.

Sempre que este teste for verdadeiro o contador (n) é incrementado de um, caso contrário o valor desse contador volta ao seu valor inicial um. Se o valor do ótimo se repetir por um número mínimo de vezes $Nmin$, denominado o número mínimo de permanência, então o critério de convergência do algoritmo é testado.

O critério de convergência utilizado é dado pela distância entre a média ponderada do enxame e a melhor posição já encontrada pelo enxame no instante em questão. Este critério é apresentado pela equação (E.5).

$$\|\bar{y} - y_g\| < \varepsilon \quad (\text{E.5})$$

onde \bar{y} é a posição média ponderada do enxame dada pela equação (E.6) e $y_g = [x_g; f_g]$ são as coordenadas da melhor posição do enxame.

$$\bar{y} = \sum_{i=1; i \neq g}^{Npass} \bar{w}_i y_i \quad (\text{E.6})$$

onde \bar{w}_i é o peso definido pela equação (E.7) e $y_i[x_i; f_i]$ é o vetor da posição da partícula i , que inclui o valor das variáveis normalizadas segundo os valores máximos e mínimos possíveis de cada uma delas e também do valor da função objetivo normalizada segundo os valores máximos e mínimos encontrados na primeira iteração do algoritmo, sendo que o vetor y_g é construído da mesma forma.

$$\bar{w}_i = \frac{1}{\frac{\|y_i - y_g\|}{\sum_{i=1; i \neq g}^{Npass} \frac{1}{\|y_i - y_g\|}}} \quad (\text{E.7})$$

A Figura E.1 apresenta um fluxograma da implementação do algoritmo. No fluxograma, k corresponde ao número de iterações e Max_aval ao número máximo de iterações permitidos no algoritmo. As variáveis $x_{m,i}$ e x_g ainda correspondem à melhor posição já encontrada pela partícula i e a melhor posição já encontrada no enxame, respectivamente e as variáveis $f_{m,i}$ e f_g são os valores da função objetivo relacionado a esses pontos. Já as variáveis x_i são as variáveis não-básicas e y_i as variáveis básicas.

Decidir sobre o método adequado para lidar com restrições é altamente dependente da natureza do problema. Vários métodos foram propostos para lidar com restrições em algoritmos evolucionários, como é o caso do enxame de partículas. Os métodos mais comumente utilizados são (COATH & HALGAMUGE, 2003; ALRASHIDI, *et al.*, 2010):

1 – A preservação da solução viável: Nesta abordagem, soluções iniciais são obtidas no espaço viável e as soluções subsequentes são mantidas por um mecanismo de atualização que gera somente soluções viáveis. Esta abordagem pode limitar a região de busca e depreciar o caráter estocástico do método.

2 – Rejeição das soluções não-viáveis: Este método rejeita qualquer partícula que viole o espaço de busca viável. Tem como desvantagem a perda de uma partícula que tenha o potencial de encontrar a solução ótima.

3 – Função penalidade: Este método adiciona um fator de penalidade à função objetivo uma vez que qualquer violação de restrição ocorre. A maior dificuldade dessa abordagem é a seleção apropriada do valor do fator de penalidade

4 – Método de reparação da solução: Esta abordagem converte a solução não-viável para uma viável por meio da realização de operações especiais.

5 – Substituição das soluções não-viáveis: Se alguma posição de um dado elemento exceder alguma de suas restrições esta partícula é descartada e substituída pela melhor posição alcançada pela mesma partícula. Esta abordagem mantém a partícula inviável ativa como um possível candidato a encontrar a solução ótima ao invés de rejeitá-la completamente.

Neste trabalho, é proposta uma abordagem diferente para um tipo especial de restrições. Baseado no método do Gradiente Reduzido Generalizado, as variáveis do problema foram divididas em dois tipos, variáveis não-básicas e variáveis básicas segundo as restrições de igualdade nas quais possam se obter as variáveis básicas por meio das não-básicas na resolução do sistema de equações gerado. Desta forma estas restrições de igualdade são automaticamente atendidas e o número de variáveis do problema de programação é reduzido do número de restrições utilizadas. No caso deste trabalho, as restrições de balanço atômico foram aquelas utilizadas nesta abordagem.

As restrições de igualdade mais complexas, nas quais não se é possível obter diretamente as variáveis não-básicas, são tratadas como a utilização de um fator de penalidade adicionando um termo de penalidade à função objetivo. Neste trabalho, o fator de penalidade foi associado ao balanço de entalpia. Inicialmente o componente de penalidade da função objetivo foi escolhido como o seguinte:

$$penalidade = -100 \cdot abs(DH) \quad (E.8)$$

onde abs representa a função que retorna o valor absoluto e DH é a diferença entre a entalpia inicial e a entalpia relativa à posição da partícula.

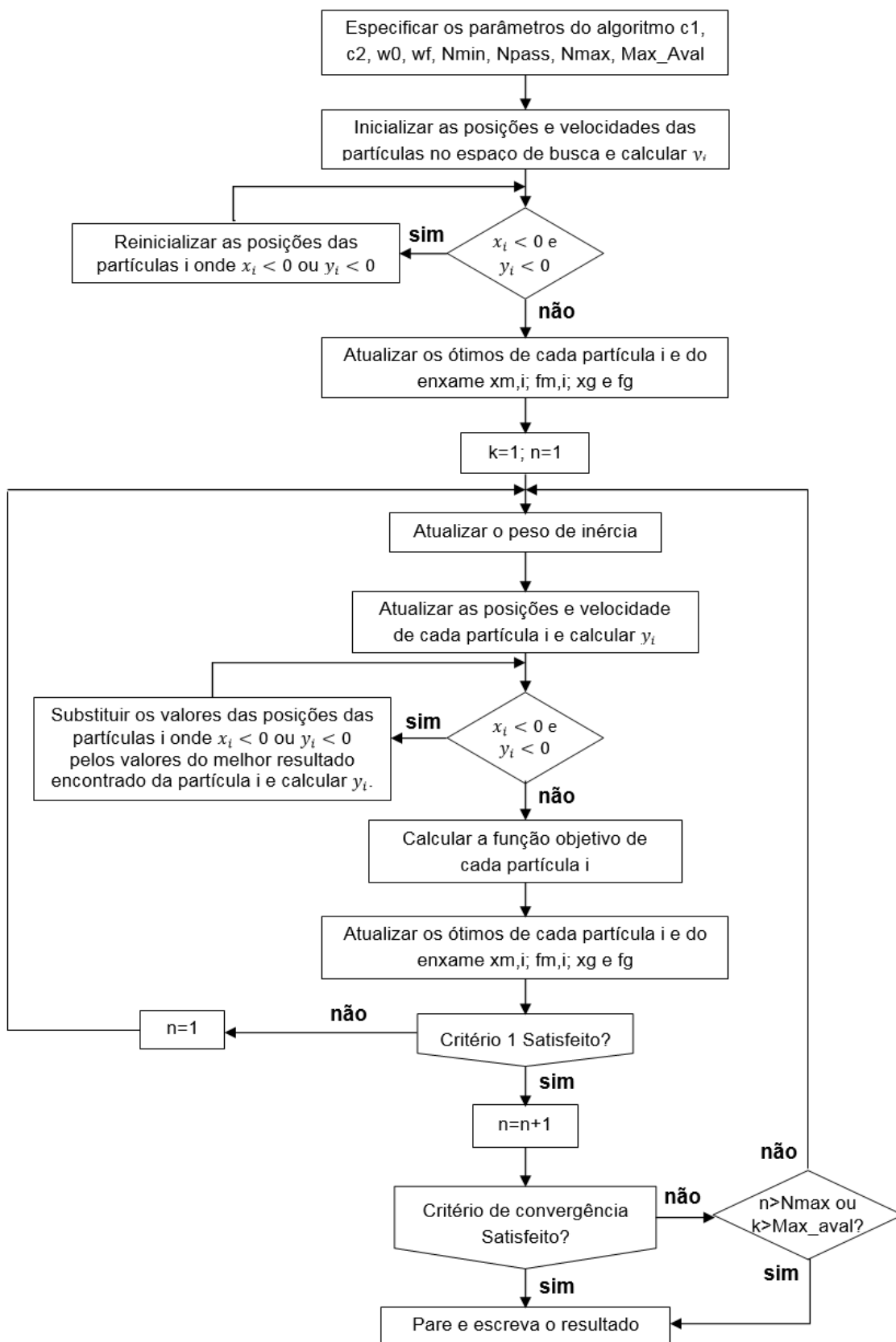


Figura E. 1: Fluxograma da implementação do enxame de partículas.

Já as restrições de desigualdade foram tratadas segundo a abordagem da substituição das soluções não-viáveis. Ou seja, a partícula cuja solução conter qualquer variável básica ou não-básica que exceda algum dos seus limites, sua posição é substituída pela melhor já encontrada por essa partícula. Entretanto na inicialização do algoritmo, ao se gerarem de forma randômica os valores das variáveis não-básicas, mesmo que sejam tomadas as precauções para que estas não estejam fora do espaço viável, algumas das partículas podem apresentar como resultado variáveis básicas que não respeitem os seus limites. Neste caso é necessário que as partículas que apresentem variáveis básicas fora de seus limites devem ter suas posições reinicializadas. No caso deste trabalho as restrições submetidas a esta abordagem são as de não negatividade do número de mols e não negatividade da temperatura absoluta.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Arábicos

c_1	parâmetro cognitivo
c_2	parâmetro social
DH	diferença entre a entalpia inicial e a entalpia relativa a posição da partícula
f_i	valor da função objetivo para a partícula i
f_g^k	valor da função objetivo para a melhor posição encontrada até a iteração k
f_g	valor da função objetivo para a melhor posição do enxame
$f_{m,i}$	valor da função objetivo para a melhor posição da partícula i
N_{max}	número máximo de iterações
N_{min}	número mínimo de permanência no ótimo
N_{pass}	número de partículas
r_1	número randômico
r_2	número randômico
v_i^k	vetor velocidade da partícula i na iteração k
x_i	posição da partícula i
x_i^k	posição da partícula i na iteração k
$x_{m,i}^k$	melhor posição da partícula i encontrada até a iteração k
x_g^k	melhor posição entre todas as partículas até a iteração k
x_g	melhor posição entre todas as partículas
\bar{y}	posição composta media ponderada do enxame de partículas

y_i	posição composta da partícula i
y_g	melhor posição composta entre todas as partículas
\bar{w}_i	peso para a partícula i

Símbolos Gregos

α	contador do processo iterativo
ω	peso de inércia
ω_0	peso de inércia inicial
ω_f	peso de inércia final
ε	tolerância

Subscritos / Sobrescritos

0	valor inicial
f	valor final
g	melhor posição entre todas as partículas
i	i -ésima partícula
k	k -ésima iteração
m	melhor posição de uma partícula

REFERÊNCIAS

SHI, Y. & EBERHART, R. C. Parameter selection in particle swarm optimization. In: *Evolutionary Programming VII: Proceedings of the EP98*, New York: Springer-Verlag, 1998.

COATH, G. & HALGAMUGE, S. K. A comparison of constraint-handling methods for the application of particle swarm optimization to constrained nonlinear optimization problems. *The 2003 Congress on Evolutionary Computation*, v. 4, p. 2419-2425, Canberra, Austrália, 2003.

ALRASHIDI, M. R.; ALHAJIRI, M. F.; EL-HAWARY, M. E. Enhanced Particle Swarm Optimization Approach for Solving the Non-Convex Optimal Power Flow. *Engineering and Technology*, v. 38, p. 651-655, 2010.

APÊNDICE F. DADOS TERMODINÂMICOS DO CAPÍTULO 5

Tabela F.1: Entalpia padrão de formação, energia de Gibbs padrão de formação, temperatura crítica, pressão crítica e fator acentrico (DIPPR database, 2000) dos compostos considerados nos cálculos do equilíbrio químico e de fases

Comp.	H_i^f cal/mol	G_i^f cal/mol	Tc (K)	Pc (10 ⁶) (bar)	ω
H ₂ O	-68269.3226328954	-56656.6351388907	647.130	22,0550	0.34486
O ₂	0	0	154.580	5.0430	0.02218
H ₂	0	0	33.190	1.3130	-0.21599
CO	-26399.6369541823	-32757.7147223931	132.920	3.4990	0.04816
CO ₂	-93988.2487816908	-94193.65625279	304.210	7.3830	0.22362
CH ₄	-17798.796216644	-12059.3293206972	190.564	4.5990	0.01155
C ₂ H ₆	-20020.0630552751	-7623.96102033384	305.320	4.8720	0.09949
C ₂ H ₄	12541.7980318838	16346.6131651519	282.340	5.0410	0.08625
C ₂ H ₅ OH	-66155.5364477465	-41525.7475875702	514.000	6.1370	0.64356
C ₃ H ₆ O*	-59257.6669531587	-37116.6523358358	508.200	4.7010	0.30653
C ₂ H ₄ O	-39743.9571987328	-31838.1580203791	466.000	5.5500	0.29073
(C ₂ H ₅) ₂ O	-66733.5435175838	-29354.1606954583	466.700	3.6400	0.28107
CH ₂ O	-25938.6643736922	-24505.5889939302	408.000	6.5900	0.28185
CH ₃ OH	-57108.0538835157	-39863.3801470463	512.500	8.0840	0.56583
C ₃ H ₈	-25002.3884589144	-5825.45141873253	369.830	4.2480	0.15229
C ₃ H ₆	4707.65262251817	14844.2724753681	364.900	4.6000	0.14112
C ₃ H ₆ O**	-51423.5215437931	-30166.2367439900	504.400	4.9200	0.25591
C ₃ H ₈ O ₃	-159931.212381439	-114311.646125682	850.000	7.5000	0.51269
C ₆ H ₁₂ O ₆	-304122.480175159	-216967.612495967	755.000	4.8200	2.38700

Neste trabalho a equação que representa a capacidade calorífica (CP) tem a seguinte forma:

$$CP_i = CPA_i + CPB_i \cdot T + CPC_i \cdot T^2 + CPD_i \cdot T^3 \quad (\text{F.1})$$

em que CP_i é a capacidade calorífica do componente i , CPA_i , CPB_i , CPC_i e CPD_i são constantes e T é a temperatura.

As constantes da equação foram obtidas de um ajuste segundo o método dos mínimos quadrados a partir de dados da capacidade calorífica experimentais e/ou estimados fornecidos pela literatura para cada composto em uma faixa de temperatura de aproximadamente 400 a 1500 K (126,85 – 1226,85 °C).

Alguns dos compostos considerados (glicerina e glicose) não apresentavam dados de capacidade calorífica para a temperatura de 1500 K. Portanto estes dados foram estimados a partir do método de Benson. Este método foi escolhido pois apresentava menor desvio percentual relativo para os dados disponíveis de capacidade calorífica (nas temperatura mais elevadas) se comparado com os demais métodos testados – método de Joback e método de Constatinou e Gani.

A Tabela F2 apresenta as constantes ajustadas e o erro percentual relativo máximo para cada composto considerado. Os dados experimentais e estimados foram obtidos a partir do DIPPR (2000). Exceto pela referência o), este programa cita as seguintes fontes para os dados utilizados:

- a) Haar, L., Gallagher, J. S., Kell, G. S. NBS/NRC Steam Tables. **Thermodynamics and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units**. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1984.
- b) TRC. **Thermodynamic Tables-Hydrocarbons**. Thermodynamics Research Center. The Texas A&M University System, College Station, Texas, 1985.
- c) JANAF. Thermochemical Table, 3th Ed., **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 14 , Supplement No. 2, 1985.
- d) Goodwin, R. D. Carbon Monoxide Thermophysical Properties from 68 to 1000K at Pressures to 100 Mpa. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 14, p. 849, 1985.
- e) TRC. **Selected Values of Properties of Hydrocarbon and Related Compounds**. Thermodynamic Research Center, Hydrocarbon Project. Texas A&M University, College Station, Texas, 1980.
- f) McDowell, R. S.; Kruse, F. H. Thermodynamic Functions of Methane. **J. Chem. Eng. Data**, v. 8, p. 547, 1963.
- g) TRC. **Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds**. American Petroleum Institute Research Project 44, Thermodynamic Research Center Texas A&M University, College Station, Texas, 1980.
- h) TRC. **Thermodynamic Tables - Non-Hydrocarbons**. Thermodynamics Research Center. The Texas A & M University System, College Station, Texas, 1986.
- i) Chao, J.; Zwolinski, B.; J. Ideal Gas Thermodynamic Properties of Propanone and 2-Butanone. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 5, p. 319, 1976.
- j) Chao, J.; Wilhoit, R. C.; Hall, K. R. Perfect Gas Thermodynamic Properties of Methanal, Ethanal and Their Deuterated Species. **Thermochim. Acta**, v. 41, p. 41, 1980.
- k) Chao, J.; Hall, K. R. Perfect Gas Thermodynamic Properties of Dimethyl, Ethyl, Methyl, and Diethyl Ethers. **Proceedings of the 8th Symposium on**

- Thermophysical Properties.** Am. Soc. of Mechanical Engineers, v. 1, New York, 1981.
- l) IUPAC, Angus, S.; Armstrong, B.; de Reuck, K. M. **International Thermodynamic Tables of the Fluid State-Propylene (Propene).** Pergamon Press, Oxford, 1980.
- m) TRC. **Selected Values of Properties of Chemical Compounds.** Thermodynamics Research Center, Data Project. The Texas A&M University System, College Station, Texas, 1980.
- n) CHETAH. **The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program,** ASTM Data Series Publication DS 51, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1974; atualizações menores 1984.
- o) Kabo, G. J.; Voitkevich, O. V.; Blokhin, A. V.; Kohut, S. V.; Stepurko, E. N.; Paulechka, Y. U. Thermodynamic properties of starch and glucose. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 59, 87–94, 2013.

Tabela F.2: Constantes da equação da capacidade calorífica, erro relativo percentual máximo e referência utilizada para os dados experimentais e estimados da literatura (DIPPR, 2000)

Composto	CPA [cal/molK]	$CPB \times 10^{-3}$ [cal/molK ²]	$CPC \times 10^{-6}$ [cal/molK ³]	$CPD \times 10^{-9}$ [cal/molK ⁴]	Erro máx. (%)	Ref.
H ₂ O	7.44922383	1.09377784	2.00314238	-0.69335322	0,11	a)
O ₂	5.50626589	5.18537040	-3.04116523	0.67747238	0,06	b)
H ₂	7.35294998	-1.51430339	0.179245772	-0.41440784	0,06	c)
CO	6.23790520	1.59773853	4.51350773	-	0,16	d)
CO ₂	5.72880202	13.33777065	-7.79726080	1.70444481	0,06	e)
CH ₄	2.14571326	20.67538766	-5.72886556	0.287031401	0,19	f)
C ₂ H ₆	0.0575790742	46.97117992	-21.52953586	3.78683028	0,04	b)
C ₂ H ₄	1.54389959	35.22438925	-17.68873783	3.48910801	0,14	g)
C ₂ H ₅ OH	1.53915856	55.94212594	-29.43761762	6.06115540	0,14	h)
C ₃ H ₆ O*	1.35958983	63.55259702	-32.65312935	6.46201569	0,07	i)
C ₂ H ₄ O	2.46774744	40.96771393	-20.49086225	3.92982228	0,04	j)
(C ₂ H ₅) ₂ O	2.70294772	97.01784386	-49.17330372	9.60347943	0,07	k)
CH ₂ O	3.00131276	18.56220905	-8.00331401	1.22962953	0,13	j)
CH ₃ OH	1.84698584	31.41223475	-14.46548739	2.59538452	0,02	h)
C ₃ H ₈	-0.347810314	70.40355366	-35.16017599	6.82900690	0,12	b)
C ₃ H ₆	0.808785493	56.84612123	-28.84510423	5.70811540	0,05	l)
C ₃ H ₆ O**	1.24586806	64.55571252	-28.85080274	5.15458026	0,05	m)
C ₃ H ₈ O ₃	17.57818437	50.67734426	-13.60464497	0.409908343	0,59	n)
C ₆ H ₁₂ O ₆	3.48180535	199.17420305	-	25.28056811	0,36	o)

*Propanona/acetona; **Propanal

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Arábicos

CP_i capacidade calorífica à pressão constante do componente i

CPA_i constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i

CPB_i constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i

CPC_i constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i

CPD_i constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i

G_i^f energia de Gibbs molar padrão de formação do componente i

H_i^f entalpia padrão de formação do componente i

T	temperatura
T_c	temperatura crítica
P_c	pressão crítica

Símbolo Grego

ω	fator acentrico
----------	-----------------

Subscritos / Sobrescritos

f	estado padrão
i	i-ésimo componente

APÊNDICE G. MODELAGEM MATEMÁTICA: EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON

O cálculo da entropia total, para os sistemas reacionais considerados nesse trabalho, pode ser dado da seguinte forma:

$$S^t = \sum_{i=1}^{NC} \left[n_{i,g} \cdot (\bar{S}_{i,g}^{gi} + S_g^r) \right] + n_{C,s} \cdot \bar{S}_{C,s} \quad (G.1)$$

onde $\bar{S}_{i,g}^{gi}$ é a entropia parcial molar para o modelo do gás ideal do composto i na fase gasosa, S^r é a entropia residual molar na fase gasosa, $n_{C,s}$ é o número de mols de carbono puro na forma grafite e $\bar{S}_{C,s}$ é a entropia parcial molar do carbono puro na fase sólida.

A entropia parcial molar para o modelo do gás ideal na fase gasosa é dada por:

$$\bar{S}_{i,g} = S_{ig}^{aux} + \frac{G_i^f}{T_r} + \frac{H_i^f}{T_r} - \ln(P) - R \cdot \left[\ln(n_{i,g}) - \ln \left(\sum_{i=1}^{NC} n_{i,g} \right) \right] \quad (G.2)$$

onde G_i^f é a energia Gibbs molar de formação do composto i , H_i^f é a entalpia molar de formação do composto, T_r é a temperatura de referência e S_{ig}^{aux} é uma variável auxiliar para o cálculo de $\bar{S}_{i,g}$, sendo esta dada por:

$$S_{ig}^r = CPA_i \cdot \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + CPB_i \cdot (T - T_r) + CPC_i \cdot (T^2 - T_r^2)/2 + CPD_i \cdot (T^3 - T_r^3)/3 \quad (G.3)$$

A entropia parcial molar do carbono grafite puro é calculada pela seguinte equação:

$$\bar{S}_{C,s} = CP_{C,s} \cdot \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) \quad (G.4)$$

Da mesma forma que a entropia total, a entalpia total do sistema pode ser calculada segundo a seguinte equação:

$$H^t = \sum_{i=1}^{NC} \left[n_{i,g} \cdot (\bar{H}_{i,g}^{gi} + H_g^r) \right] + n_{C,s} \cdot \bar{H}_{C,s} \quad (G.5)$$

onde H^t é a entalpia total do sistema reacional, $\bar{H}_{i,g}^{gi}$ é a entalpia parcial molar para o modelo do gás ideal do composto i na fase gasosa, H_g^r é a entalpia residual molar na fase gasosa, e $\bar{H}_{C,s}$ é a entalpia parcial molar do carbono grafite puro na fase sólida.

A entalpia parcial molar para o modelo do gás ideal é dada por:

$$\begin{aligned} \bar{H}_{i,g}^{gi} = & H_{i,g}^f + CPA_i \cdot (T - T_r) + CPB_i \cdot (T^2 - T_r^2)/2 + CPC_i \cdot (T^3 - T_r^3)/3 + \\ & + CPD_i \cdot (T^4 - T_r^4)/4 \end{aligned} \quad (G.6)$$

Já a entalpia parcial molar do carbono grafite puro é calculada pela seguinte equação:

$$\bar{H}_{C,s} = CP_{C,s} \cdot (T - T_r) \quad (G.7)$$

As propriedades residuais molares (S_g^r , H_g^r) foram calculadas segundo a EdE de Peng-Robinson sendo calculadas segundo as seguintes equações:

$$S_g^r = R \cdot \left[\ln(Z - Z \cdot h) + \frac{T}{2\sqrt{2} \cdot b \cdot R \cdot T} \frac{da}{dT} \ln \left(\frac{1 + h(1 + \sqrt{2})}{1 + h(1 - \sqrt{2})} \right) \right] \quad (G.8)$$

$$H_g^r = R \cdot T \cdot \left[(Z - 1) - \frac{(a - T \frac{da}{dT})}{2\sqrt{2} \cdot b \cdot R \cdot T} \ln \left(\frac{1 + h(1 + \sqrt{2})}{1 + h(1 - \sqrt{2})} \right) \right] \quad (G.9)$$

sendo Z o fator de compressibilidade, e a , b e h variáveis auxiliares dadas a seguir:

$$a = \left(\sum_i x_i \cdot a_i^{1/2} \right)^2, \quad p/k_{ij} = 0 \quad (G.10)$$

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (G.11)$$

$$h = \frac{b \cdot P}{Z \cdot R \cdot T} \quad (G.12)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{R \cdot Tc_i}{Pc_i} \quad (G.13)$$

$$a_i = a_{ci} \cdot \alpha_i^2 \quad (G.14)$$

$$a_{ci} = 0,45724 \frac{(R \cdot Tc_i)^2}{Pc_i} \quad (G.15)$$

$$\alpha_i = 1 + m_i \left[1 - \left(\frac{T}{Tc_i} \right)^{1/2} \right] \quad (G.16)$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2 \quad (G.17)$$

O fator de compressibilidade é calculado por meio da solução da seguinte equação cúbica:

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 2B - 3B^2) \cdot Z - (A \cdot B - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{G.18})$$

onde

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{G.19})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{G.20})$$

As raízes dessa equação polinomial de 3º grau são obtidas por meio do método de Cardano e Tartaglia.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Arábicos

a	termo de atração da equação de estado de Peng-Robinson
A	parâmetro da equação cúbica do fator de compressibilidade
a_i	termo de atração do componente i
a_{ci}	parâmetro para o cálculo do termo de atração
b	termo de repulsão da equação de estado de Peng-Robinson
B	parâmetro da equação cúbica do fator de compressibilidade
b_i	termo de repulsão do componente i
CPA_i	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
CPB_i	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
CPC_i	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
CPD_i	constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do composto i
$CP_{C,s}$	capacidade calorífica do carbono grafite puro sólido
G_i^f	energia de Gibbs molar padrão de formação do componente i
h	parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson
H_i^f	entalpia padrão de formação do componente i
H_g^r	entalpia residual molar da fase gasosa
$\bar{H}_{i,g}^{gi}$	entalpia parcial molar do componente i para o modelo do gás ideal
$\bar{H}_{C,s}$	entalpia parcial molar do carbono na fase sólida
H^t	entalpia total do sistema
k_{ij}	parâmetro de interação binária
m_i	parâmetro para o cálculo do termo de atração do componente i
NC	número de componentes no sistema

$n_{i,g}$	número de mols do componente i na fase gasosa
$n_{C,s}$	número de mols de carbono na fase sólida
P	pressão do sistema
P_{C_i}	pressão crítica do componente i
R	constante universal dos gases
$\bar{S}_{i,g}$	entropia parcial molar do componente i na fase gasosa
$\bar{S}_{i,g}^{gi}$	entropia parcial molar do componente i para o modelo do gás ideal
S_{ig}^{aux}	variável auxiliar para o cálculo da entropia parcial molar
S_g^r	entropia residual molar da fase gasosa
$\bar{S}_{C,s}$	entropia parcial molar do carbono na fase sólida
S^t	entropia total do sistema
T	temperatura
T_{C_i}	temperatura crítica do componente i
T_r	temperatura no estado de referência
x_i	fração molar do componente i
Z	fator de compressibilidade

Símbolos Gregos

α_i	parâmetro para o cálculo do termo de atração do componente i
ω_i	fator acêntrico do componente i

Subscritos / Sobrescritos

aux	referente à variável auxiliar
C	carbono grafite puro
f	estado padrão
g	fase gasosa
gi	referente ao modelo do gás ideal
i	i -ésimo componente
j	j -ésima fase do sistema
r	estado de referência
s	fase sólida

APÊNDICE H. ESTRATÉGIA PARA A RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE PROGRAMAÇÃO NÃO-LINEAR:

A EdE de PR é uma equação cúbica de estado, o que torna o problema de programação para o cálculo do EQF via método de maximização ainda mais complexo. Portanto há a necessidade de obter boas estimativas iniciais para a realização destes cálculos. A Figura H.1 mostra um fluxograma da implementação da estratégia utilizada para o cálculo EQF via o método da maximização da entropia empregando a EdE de PR. O primeiro passo da estratégia é obter uma estimativa inicial para o equilíbrio, descrito pela composição e temperatura, estes calculados utilizando o modelo do gás ideal. Em seguida este resultado é utilizado para o cálculo do fator de compressibilidade (Z), sendo este então utilizado no cálculo do equilíbrio químico e de fases empregando a EdE de PR. Ao final o Z é calculado novamente e comparado com o valor obtido anteriormente, caso o erro seja aceitável ($< 1e-8$) a rotina é encerrada, caso contrário é realizado um novo cálculo do EQF empregando a EdE de PR e uma nova comparação entre os valores do fator de compressibilidade calculados até que o erro seja aceitável.

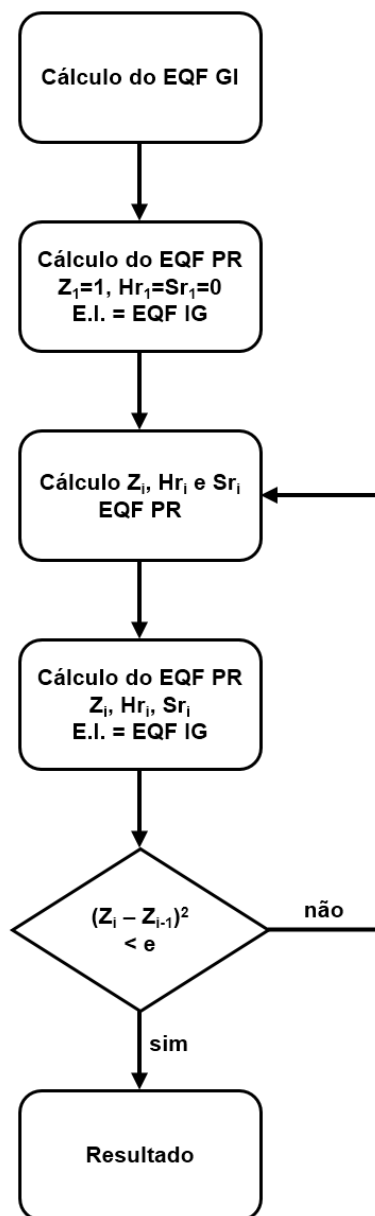


Figura H. 1: Fluxograma da estratégia de cálculo do EQF via maximização da entropia utilizando a EdE de Peng-Robinson.