

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MARCUS VINICIUS SGOBI

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA REFORMA A
VAPOR DO ETANOL**

SÃO CARLOS - SP
2026

Marcus Vinicius Sgobi

Modelagem Matemática da Reforma a Vapor do Etanol

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar (área de concentração: Simulação e Controle de Processos Químicos), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro

São Carlos - SP

2026

Marcus Vinicius Sgobi

Modelagem Matemática da Reforma a Vapor do Etanol/ Marcus Vinicius Sgobi. –
São Carlos - SP, 2026-
100p. : il.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – , 2026.

1. Reforma a vapor do etanol. 2. Produção de hidrogênio. 3. Modelagem fenomenológica. 4. Cinética química. 5. Ajuste paramétrico. 6. CMA-ES. I. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Departamento de Engenharia Química. IV. Modelagem Matemática da Reforma a Vapor do Etanol

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Marcus Vinicius Sgobi, realizada em 23/04/2026.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Antonio Jose Gonçalves da Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. Edson Romano Nucci (UFSJ)

Agradecimentos

Agradecer é uma tarefa bastante árdua: não por ingratidão nem algo do tipo, mas por receio de cometer injustiças. Nomear pessoas no agradecimento, então? Pior ainda: eu precisaria de alguns dias para pensar e listar todos os nomes da forma que julgo justa.

Não cabendo mais tanta reflexão numa sessão tão curta, e sem definir aqui uma ordem de importância, vale agradecer quem me ajudou mais nesse período de mestrado: em primeiro lugar meu orientador Marcelo, que sempre esteve disponível e me ajudou a não desistir mesmo com sucessivas tentativas negativas; meus pais, que sempre me colocaram como prioridade, às vezes acima de si próprios; ao grupo de pesquisa, que, tal como o Marcelo, sempre me fez sentir incluído e, por último, mas não menos importante, aos meus amigos, tanto próximos, como distantes: cada pequena atividade que fizemos juntos me ajudou manter a resiliência necessária e finalizar meu trabalho.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) - Bolsa # 174865/2022-4.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Apoio à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) - Projeto # 2024/03456-0.

“For better or worse, whether he wishes it or not, no man on this earth rides alone. We are all of us bound together, heart to heart and soul to soul – all of us bit players in stories bigger than we know - stories we have no hand in writing”
(Gudsforlادت)

Resumo

A histórica dependência global de combustíveis fósseis e a crescente preocupação com o agravamento do efeito estufa demandam a diversificação da matriz energética rumo a alternativas mais sustentáveis. Nesse cenário, o hidrogênio se destaca como um vetor energético promissor graças à sua alta densidade energética e à ausência de emissões de gases de efeito estufa em seu uso. Embora a produção atual de hidrogênio seja dominada pela reforma a vapor do metano fóssil, a reforma a vapor do etanol desponta como uma nova rota sustentável. Para viabilizar a reforma a vapor do etanol, catalisadores suportados, como os bimetálicos à base de Níquel e Cobalto, têm demonstrado grande potencial na inibição da formação de coque e no aumento do rendimento de H_2 . No entanto, a alta complexidade química da molécula de etanol gera variadas reações paralelas e consecutivas, o que dificulta a elucidação da cinética para o processo. Com base neste contexto, o presente trabalho propôs uma rota reativa e a partir dela foi desenvolvido um modelo cinético fenomenológico capaz de descrever a reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio. A partir de dados experimentais de triagem obtidos previamente pelo grupo de pesquisa, o estudo implementou e comparou três diferentes algoritmos para o ajuste paramétrico do modelo desenvolvido: Mínimos Quadrados Não-Lineares, Recozimento Simulado e a Estratégia Evolutiva de Adaptação da Matriz de Covariância. Antes do ajuste paramétrico, uma análise termodinâmica comprovou que os ensaios experimentais de triagem operavam distantes do equilíbrio. Os resultados dos ajustes evidenciaram as limitações das otimizações determinísticas tradicionais, destacando a robustez do algoritmo evolutivo em contornar mínimos locais e realizar a estimação das incertezas através de intervalos de confiança. Embora os dados preliminares tenham sido limitados, eles provaram ser suficientes para estimar os parâmetros cinéticos iniciais. Essas estimativas foram feitas para os catalisadores 4Co4Ni, 8Co e 8Ni e resultaram num valor de R^2 superior a 0.95 para a conversão de etanol em todos os casos.

Palavras-chave: Reforma a vapor do etanol, Produção de hidrogênio, Modelagem fenomenológica, Cinética química, Ajuste paramétrico, CMA-ES.

Abstract

The historical global dependence on fossil fuels and the growing concern regarding the worsening of the greenhouse effect demand the diversification of the energy matrix towards more sustainable alternatives. In this scenario, hydrogen stands out as a promising energy vector due to its high energy density and the absence of greenhouse gas emissions during its use. Although current hydrogen production is dominated by fossil methane steam reforming, steam reforming of ethanol emerges as a new sustainable route. To make steam reforming of ethanol viable, supported catalysts, such as Nickel and Cobalt-based bimetallics, have shown great potential in inhibiting coke formation and increasing the H₂ yield. However, the high chemical complexity of the ethanol molecule generates various parallel and consecutive reactions, which hinders the elucidation of the process kinetics. Based on this context, the present work proposed a reaction pathway and, from it, developed a phenomenological kinetic model capable of describing steam reforming of ethanol for hydrogen production. Using experimental screening data previously obtained by the research group, the study implemented and compared three different algorithms for the parametric fitting of the developed model: Non-Linear Least Squares, Simulated Annealing, and the Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy. Before the parametric fitting, a thermodynamic analysis proved that the experimental screening tests operated far from equilibrium. The fitting results highlighted the limitations of traditional deterministic optimizations, emphasizing the robustness of the evolutive algorithm in bypassing local minima and performing uncertainty estimation through confidence intervals. Although the preliminary data were limited, they proved to be sufficient to estimate the initial kinetic parameters. These estimates were for the 4Co4Ni, 8Co, and 8Ni catalysts and resulted in R² greater than 0.95 for ethanol conversion.

Keywords: Ethanol steam reforming, Hydrogen production, Phenomenological modeling, Chemical kinetics, Parametric fitting, CMA-ES.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Algumas reações possíveis na reforma a vapor do etanol.	32
Figura 2 – Mecanismos de reação para a reforma do etanol.	34
Figura 3 – Representação simplificada do reator utilizado por Braga (2016).	41
Figura 4 – Frações de equilíbrio para H_2 comparadas com o efluente do reator. . .	58
Figura 5 – Frações de equilíbrio para CO comparadas com o efluente do reator. . .	59
Figura 6 – Frações de equilíbrio para CH_4 comparadas com o efluente do reator. . .	60
Figura 7 – Frações de equilíbrio para CO_2 comparadas com o efluente do reator. . .	61
Figura 8 – Frações de equilíbrio para CH_3CHO comparadas com o efluente do reator.	62
Figura 9 – Conversões de equilíbrio para CH_3CH_2OH comparadas com o efluente do reator.	62
Figura 10 – Comparação de vazões de coque e H_2 no equilíbrio.	63
Figura 11 – Ajuste $lsqnonlin$ para os diferentes efluentes gasosos no catalisador $4Co4Ni$	65
Figura 12 – Ajuste CMA-ES para os diferentes efluentes gasosos no catalisador $4Co4Ni$	69
Figura 13 – Ajuste CMA-ES para os diferentes efluentes gasosos no catalisador $8Co$.	70
Figura 14 – Ajuste CMA-ES para os diferentes efluentes gasosos no catalisador $8Ni$.	71
Figura 15 – Simulação de perfil axial para o catalisador $4Co4Ni$	74
Figura 16 – Regiões de confiança para o catalisador $4Co4Ni$	76
Figura 17 – Regiões de confiança para o catalisador $8Co$	77
Figura 18 – Regiões de confiança para o catalisador $8Ni$	78

Lista de tabelas

Tabela 1 – Diferença entre métodos de ajuste paramétrico.	37
Tabela 2 – Dados extraídos para o catalisador 15Ni.	39
Tabela 3 – Dados extraídos para o catalisador 7.5Co7.5Ni.	40
Tabela 4 – Dados extraídos para o catalisador 15Co.	40
Tabela 5 – Dados extraídos para o catalisador 8Ni.	40
Tabela 6 – Dados extraídos para o catalisador 4Co4Ni.	41
Tabela 7 – Dados extraídos para o catalisador 8Co.	41
Tabela 8 – Grau de avanço aplicado às vazões molares.	44
Tabela 9 – Vazões molares no equilíbrio, em $\mu\text{mol/s}$	57
Tabela 10 – Resíduo da função objetivo do equilíbrio.	57
Tabela 11 – Função objetivo e Raiz do Erro Quadrático Médio para os ajustes por algoritmo evolutivo.	66
Tabela 12 – Coeficiente de determinação e raiz do erro quadrático médio para as variáveis de saída	67
Tabela 13 – Região de busca dos parâmetros usada nos algoritmos de ajuste paramétricos.	91
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos da otimização para o catalisador 4Co4Ni.	93
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos da otimização para o catalisador 8Co.	94
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos da otimização para o catalisador 8Ni.	95
Tabela 17 – Intervalos de confiança (95%) dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos via CMA-ES para o catalisador 4Co4Ni.	97
Tabela 18 – Intervalos de confiança (95%) dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos via CMA-ES para o catalisador 8Co.	98
Tabela 19 – Intervalos de confiança (95%) dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos via CMA-ES para o catalisador 8Ni.	99

Lista de abreviaturas e siglas

CMA-ES	<i>Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy</i>
Co	Cobalto
EtOH	Etanol
IC	Intervalo de Confiança
Ni	Níquel
RMSE	Raiz do Erro Quadrático Médio
RVE	Reforma a Vapor do Etanol
CCUS	<i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i>

Lista de símbolos

A	Fator pré-exponencial de Arrhenius
a_L	Concentração de sítios ativos livres (termo de adsorção)
C_T	Concentração total de sítios ativos
E_a	Energia de ativação
F_i	Vazão molar da espécie i em um ponto qualquer do leito
F_{i_0}	Vazão molar da espécie i na alimentação do leito
K	Constante de equilíbrio
k	Constante cinética (taxa específica de reação)
P	Pressão total do reator
P^0	Pressão do "estado padrão"
R	Constante Universal dos Gases
r'	Taxa líquida de reação
y_i	Fração molar da espécie i
W	Massa de catalisador
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia
$\nu_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico da espécie i na reação j
ξ_j	Grau de avanço da reação j
λ	Vetor para o cálculo do sistema de reações linearmente independentes

Sumário

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVOS	27
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1	Reforma a Vapor	29
3.1.1	Reforma a Vapor do Metano	29
3.1.2	O etanol como alternativa sustentável	30
3.2	Reforma a Vapor do Etanol	31
3.2.1	Catálise heterogênea na Reforma a Vapor do Etanol	32
3.2.2	Mecanismos de reação	33
3.2.3	Modelos cinéticos para a Reforma a Vapor do Etanol	33
3.2.3.1	Modelos ajustados na literatura	34
3.3	Algoritmos de Ajuste Paramétrico	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Extração de dados experimentais	39
4.1.1	Condições experimentais	41
4.2	Equilíbrio Químico	42
4.2.1	Determinação do Número Reações	42
4.2.2	Cálculo das Vazões no Equilíbrio	44
4.3	Modelo do reator	45
4.4	Modelagem Cinética	46
4.4.1	Rede Reacional e Derivação das Leis de Taxa	47
4.4.1.1	Definição da Rede Reacional	47
4.4.1.2	Tratamento das Reações e Fontes dos Mecanismos	48
4.4.1.3	Etapas Elementares da Desidrogenação do Etanol	48
4.4.1.4	Etapas Elementares da Reforma a Vapor do Metano	48
4.4.1.5	Etapas Elementares do Deslocamento Gás-Água	49
4.4.2	Derivação Matemática das Leis de Taxa	50
4.4.2.1	Derivação das Taxas de Reação	50
4.4.2.2	Balanço de Sítios e o Termo de Adsorção (Denominador)	52
4.4.3	Dependência dos Parâmetros com a Temperatura	53
4.5	Sistema de Equações do Reator	54
4.6	Integração Numérica	55
4.7	Ajuste Paramétrico	55

4.8	Estimação de Incertezas	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	Condição de equilíbrio	57
5.2	Ajustes Paramétricos	64
5.2.1	Otimização por Mínimos Quadrados Não-Lineares	64
5.2.2	Otimização por simulannealbnnd	64
5.2.3	Otimização por algoritmo evolutivo CMA-ES	66
5.3	Simulação de Perfil Axial	72
5.4	Estimação de Incertezas	75
6	CONCLUSÕES	79
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICES	89
	APÊNDICE A – MAPEAMENTO DA REGIÃO DE BUSCA PARA- MÉTRICA	91
	APÊNDICE B – PARÂMETROS ÓTIMOS VIA AJUSTE CMA-ES	93
B.1	4Co4Ni	93
B.2	8Co	94
B.3	8Ni	95
	APÊNDICE C – REGIÕES DE CONFIANÇA DO AJUSTE CMA-ES	97

1 Introdução

Historicamente, materiais não-renováveis como petróleo, carvão e gás natural tiveram um papel central na produção de energia (ZHAO *et al.*, 2016); protagonismo esse que se estende até os dias atuais. Entretanto, cresce a preocupação no que diz respeito ao esgotamento desses materiais e o papel deles na emissão de gases que contribuem para o agravamento do efeito estufa (SAHOO *et al.*, 2007) e, em última análise, para a aceleração do exício da humanidade.

Uma forma de mitigar os efeitos danosos das fontes supracitadas é diversificar a matriz energética, buscando alternativas sustentáveis que atendam às demandas da sociedade. As células a combustível são uma alternativa com grande destaque, e utilizam hidrogênio como fonte de energia, tendo potencial, por exemplo, de substituir motores a gasolina ou diesel, já que o hidrogênio possui uma grande densidade energética, de 141,6 kJ/g (BEPARI; SARKAR; PRADHAN, 2022).

O hidrogênio pode ser produzido via diferentes rotas, como reforma a vapor, reforma a seco e reforma a vapor oxidativa. Dentre elas, a reforma a vapor do metano é a que gera maior rendimento (XU; FROMENT, 1989). No entanto, a dependência do metano (um recurso fóssil) como matéria-prima intensifica as emissões de gases de efeito estufa.

Além do metano, outras matérias-primas podem ser utilizadas para a rota de reforma a vapor, principalmente hidrocarbonetos, mas também algumas moléculas funcionalizadas, como alcoóis, cetonas e aldeídos. Um dos alcoóis que vem ganhando destaque em reformas a vapor é o etanol.

Dentre os atrativos do etanol estão (i) um alto percentual molar de hidrogênio por molécula; (ii) alta disponibilidade a baixos custos de produção; (iii) transporte, armazenamento e manuseio fáceis e seguros; e (iv) não-toxicidade e (v) produção sustentável via fermentação de biomassa (VIZCAÍNO; CARRERO; CALLES, 2007). No Brasil, o etanol se destaca ainda mais, já que possui logística e produção maduras, por ser usado há décadas como opção à combustíveis fósseis para veículos comerciais

Embora a reforma a vapor do etanol seja uma potencial forma de produzir hidrogênio em larga escala, essa rota ainda possui entraves no desenvolvimento de catalisadores com estabilidade estrutural e alta seletividade (BRAGA *et al.*, 2021) e no entendimento do mecanismo reacional favorecido por tais catalisadores.

Isso se dá porque a molécula de etanol é funcionalizada e bastante reativa, o que favorece a formação de subprodutos indesejados, tais como óxidos de carbono, metano, etileno, acetaldeído, propanona e coque (PALMA *et al.*, 2014). Essa formação é influenciada

pelas características do catalisador (VAIDYA; WU; RODRIGUES, 2018), além de condições de pressão, temperatura e composição no leito.

Os catalisadores bimetálicos a base de Ni e Co suportados em aluminato de magnésio sintetizados por Braga (2016) têm mostrado resultados promissores em termos de seletividade a hidrogênio na reforma a vapor do etanol, além de resistência à desativação e baixa formação de coque. Apesar disso, nenhum estudo cinético foi feito utilizando os dados de triagem desses catalisadores.

Estudos cinéticos são fundamentais para a construção de modelos matemáticos, os quais possibilitam a simulação de diferentes reatores, otimização matemática do processo e estudo da viabilidade econômica da reação. Além disso, uma abstração da cinética bem fundamentada, pode levar à redução de etapas de experimentação e medição, permitindo economia de tempo e recursos financeiros (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

Duas classes principais de modelos cinéticos podem ser encontradas na literatura para reforma a vapor. Uma delas foca em modelos empíricos, baseados em leis de potência. Esses modelos, geralmente mais simples, com poucos parâmetros, por sua natureza não podem ser extrapolados a condições diferentes das quais foram ajustadas (VAIDYA; WU; RODRIGUES, 2018).

A segunda classe de modelos é baseada nos mecanismos de reação, conhecidos como modelos fenomenológicos, e que são gerados a partir da proposição dos passos da reação. Esses modelos geralmente podem ser extrapolados, salvo hipóteses colocadas, e constituem ferramentas poderosas para o projeto e otimização de reatores (AKANDE et al., 2006). Contudo, esses modelos são fortemente não lineares e possuem um conjunto muito grande de parâmetros que os tornam difíceis de serem ajustados.

Exemplos de modelo dessa segunda classe na literatura, para a reforma a vapor de etanol, podem ser encontrados em trabalhos como o de Wu et al. (2014) e de Mosayebi (2022). Wu et al. (2014) desenvolvem um modelo se utilizando de numerosas hipóteses simplificadoras; já Mosayebi (2022) aplica um nível maior de rigor, assumindo inclusive que o catalisador com o qual trabalha tem mais de um sítio ativo diferente.

Procedimentos de triagem de catalisadores são comumente utilizados na busca de materiais e composições que levem a uma melhor reatividade e seletividade para uma reação específica. Braga (2016), por exemplo, estudando a reforma a vapor do etanol, avaliou diversas composições de catalisador bimetálicos à base de Níquel e Cobalto, suportados em aluminato de magnésio. Utilizando experimentos baseados em reatores diferenciais, os autores encontraram candidatos promissores a catalisadores como: 8Co, 8Ni e 4Co4Ni.

Após a triagem, é comum realizar estudos cinéticos para a modelagem; porém, os dados obtidos durante a triagem são raramente utilizados nesses modelos, com exceção de técnicas de planejamento experimental baseados em modelos empíricos lineares, cujos

modelos acabam sendo pouco úteis para a exploração de diferentes reatores ([CHEN et al., 2023](#)).

Este projeto, então, se propõe a desenvolver um modelo cinético para a reforma a vapor de uma mistura de etanol e água visando a produção de H_2 . Dados de triagem obtidas por [Braga et al. \(2021\)](#) serão utilizados para fazer um ajuste inicial dos parâmetros do modelo.

2 Objetivos

Objetivo geral:

- Desenvolver a modelagem matemática da reforma a vapor do etanol baseado nos dados de triagem de [Braga \(2016\)](#).

Objetivos específicos:

- Propor uma rota reacional para a RVE;
- Desenvolver a modelagem fenomenológica das reações da rota proposta;
- Fazer o ajuste paramétrico do modelo desenvolvido;
- Determinar as regiões e intervalos de confiança do ajuste feito.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Reforma a Vapor

Conforme dados apresentados no relatório World Energy Outlook 2024, da Agência Internacional de Energia (IEA) ([International Energy Agency, 2024](#)), a produção mundial de hidrogênio atingiu a marca de 97 milhões de toneladas no ano de 2023. Essa produção representa um aumento próximo de 2.5 % em relação ao ano anterior.

Em termos de modo de produção desse vetor energético, ainda predomina a matriz fóssil sem implementação de quaisquer tecnologias para mitigação de emissões (o que se denomina processo *unabated*). A reforma a vapor do metano (em específico, a feita a partir de gás natural e sem captura de carbono, denominada CCUS) é a rota mais utilizada, representando 63 % de toda a produção global de hidrogênio.

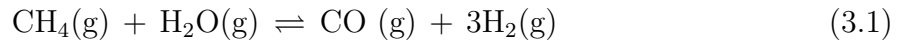
Uma reação de reforma a vapor consiste, sumariamente, no processo químico que transforma um hidrocarboneto, introduzido a um reator junto com água, em gás de síntese (isso é, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono) com subprodutos variados a depender do hidrocarboneto utilizado ([BIČÁKOVÁ; STRAKA, 2012](#)).

Pela predominância da reforma a vapor do metano em nível industrial ([DINCER; ACAR, 2015](#)), esta reação se tornou um sinônimo de toda uma classe. Um dos motivos para esse domínio é sua eficiência energética, que está entre 70 e 85 % ([SORENSEN; SPAZZAFUMO, 2018](#)). Além disso, a reação já foi estudada em detalhes por vários autores em diferentes aspectos. É relevante para o tema do presente projeto o estudo de [XU e FROMENT \(1989\)](#), no qual foi feita a proposição de um modelo matemático dessa reação.

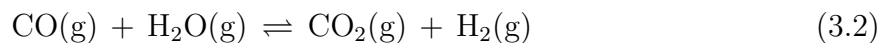
O produto principal das reações de reforma (hidrogênio) tem aplicações que vão além de ser um vetor energético, pois ocupa um grande espaço na indústria química (por exemplo, na produção de amônia) ([BRAGA, 2016](#)). A reforma do metano, contudo, vem gerando preocupações ambientais. Estas são originadas pela fonte fóssil do CH₄ (o gás natural), que insere carbono na atmosfera pela liberação de CO₂ não capturado no efluente ([LE et al., 2024; International Energy Agency, 2024](#)).

3.1.1 Reforma a Vapor do Metano

A reforma a vapor do metano é uma reação endotérmica, com entalpia padrão de reação a 298 K de +206,1 kJ/mol ([LINSTROM; MALLARD, 2025](#)). Ela é favorecida em pressões baixas ([ARMOR, 1999](#)) e pode ser representada, em sua forma global, pela Equação 3.1.



Via de regra, a reforma a vapor do metano é realizada na presença de catalisador. A presença do catalisador é importante porque a ligação C-H do metano é muito estável. O catalisador abaixa a Energia de Ativação para a ocorrência da reação em temperaturas viáveis. Assim, a Equação 3.1 é acompanhada de reações paralelas e/ou consecutivas. Dois exemplos (não exaustivos) dessas reações estão nas Equações 3.2 e 3.3, que são, respectivamente, a reação deslocamento gás-água e a formação de coque a partir do CO.



Ainda que a estequiometria sugira que a proporção de vapor d'água para metano na Equação 3.1 seja 1:1, é comum utilizar excesso de água. Se a reação é feita na proporção estequiométrica, mais subprodutos derivados de carbono são formados (ARMOR, 1999). A formação desses subprodutos não é desejável pois eles são os principais precursores do coque. O que é chamado de coque é um depósito de carbono sólido nos poros e vazios de catalisadores heterogêneos. Ao bloquear o acesso das espécies reagentes a parte ou à totalidade dos sítios catalíticos, prejudica a eficiência e o rendimento do reator (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

3.1.2 O etanol como alternativa sustentável

Dentre as diversas proposições de alternativas sustentáveis e independentes de combustíveis fósseis para a produção de hidrogênio, tem ganhado destaque a reforma a vapor do etanol. São motivos para esse destaque o processo de produção desse álcool, que é bastante maduro pela rota fermentativa, o fato de possuir mais hidrogênio que outros átomos em sua molécula, sua alta energia específica, segurança para manuseio e não-toxicidade (CHEN et al., 2023).

Em termos de sustentabilidade, as análises de ciclo de vida feitas com etanol mostram que seu uso como combustível na produção a partir da cana-de-açúcar ainda tem pegada de carbono (LIU et al., 2023). Ainda assim, outros autores, como Colombaroli (2011) defendem que a reforma do etanol sequestra carbono da atmosfera. Numa análise técnico-econômica realizada por (MORAES et al., 2019), concluiu-se que uma planta para reforma do etanol seria viável economicamente.

No contexto brasileiro, o etanol se torna ainda mais atrativo para a produção de hidrogênio. Isso se dá pois, mesmo num cenário de retração, o último levantamento de

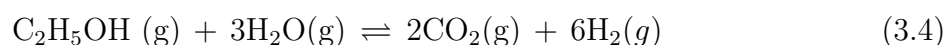
safras feito pela CONAB mostrou produção de 26,77 bilhões de litros desse combustível em 2025/2026 ([Companhia Nacional de Abastecimento \(Conab\), 2025](#)). Com uma produção dessa proporção, que tanto abastece o mercado interno como atende a exportações, já há uma logística desenvolvida para distribuir o etanol por todo o país ([MILANEZ et al., 2010](#)).

Malgrado todas suas potencialidades, ainda há alguns aspectos que impedem a reforma a vapor do etanol de ser aplicada em larga escala. O aspecto com maior destaque é relacionado aos catalisadores heterogêneos. Em função das moléculas do etanol serem funcionalizadas, os catalisadores de metais de transição que têm melhores desempenhos para a reforma do metano (que são a base para o estudo de outras reformas a vapor) não podem ser utilizados sem adaptações em sua estrutura ([BRAGA, 2016](#)). Mesmo com alterações estruturais, esses catalisadores ainda enfrentam dificuldades significativas com deposição de coque e nem sempre podem ser recuperados totalmente ([FENG et al., 2023](#)).

Além disso, catalisadores a base de metais nobres, que são seletivos a hidrogênio na RVE e não apresentam dificuldades tão pronunciadas com desativação e inativação, possuem custo proibitivo para uma escala maior que a laboratorial ([CONTRERAS et al., 2014](#)). Numa temática fora da catálise, a integração energética de uma planta para reforma a vapor do etanol vem se mostrando desafiadora ([CHEN; UBANDO; CALPATIA, 2026](#)) em função da reação exigir temperaturas altas para otimizar sua seletividade e rendimento a hidrogênio.

3.2 Reforma a Vapor do Etanol

Comumente, se representa a reação de reforma a vapor do etanol pela Equação 3.4. Assim como a reforma a vapor do metano, a RVE também é uma reação endotérmica, com entalpia padrão de reação a 298 K de 347,4 kJ/mol ([HARYANTO et al., 2005](#)).



Assim como no caso da reforma a vapor do metano, reações paralelas e/ou consecutivas são possíveis de acontecer. Elas são ainda mais prováveis pelo fato da molécula de etanol ter uma função orgânica, e por conseguinte ser mais reativa.

A Figura 1, adaptada do trabalho de [Wu et al. \(2014\)](#), ilustra as reações possíveis durante a conversão do etanol a hidrogênio com presença de água. Essa figura diferencia reações favorecidas por suportes catalíticos ácidos (em vermelho) de básicos (em verde).

Em suportes ácidos, há uma maior tendência à formação de coque, uma vez que a reação de desidratação do etanol é favorecida frente a desidrogenação. Além disso, a formação de metano é menos favorecida nesses suportes, e metano é a molécula com maior

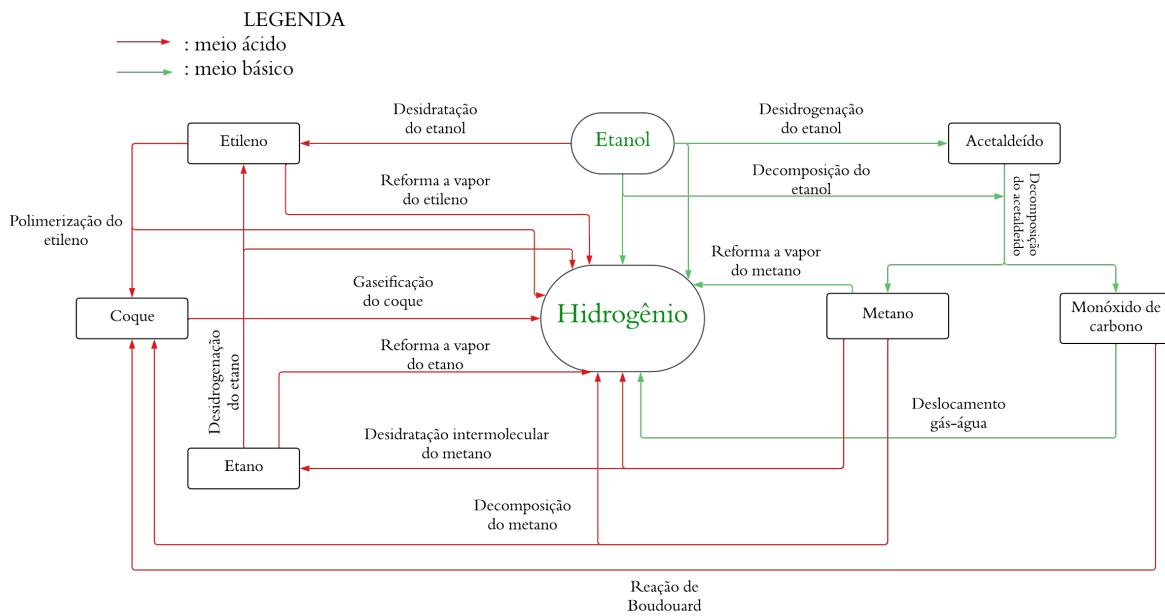


Figura 1 – Algumas reações possíveis na reforma a vapor do etanol.

rendimento em hidrogênio nas reações de reforma (XU; FROMENT, 1989). Essas são duas características que fazem suportes catalíticos ácidos serem preteridos frente aos básicos.

Ressalta-se, aqui, que os dados utilizados para este trabalho foram obtidos por Braga (2016) e provém de suporte catalítico básico; mais especificamente, $MgAl_2O_4$.

3.2.1 Catálise heterogênea na Reforma a Vapor do Etanol

Catalisadores baseados em metais nobres, como Ródio, Rutênio, Platina e Paládio, são frequentemente citados na literatura como o padrão de referência para a reforma a vapor do etanol (CONTRERAS et al., 2014). Estes materiais demonstram um desempenho catalítico superior, combinando alta atividade com uma estabilidade notável, apresentando formação de coque insignificante ou nula durante a reação. Dentre eles, o Ródio é consistentemente reportado como o mais ativo. Contudo, o principal entrave para a implementação destes catalisadores em processos industriais é o seu custo proibitivo e a sua baixa disponibilidade na natureza. Essa barreira econômica fundamental impulsiona a busca por alternativas mais acessíveis e abundantes, notavelmente os metais de transição não-nobres (OGO; SEKINE, 2020).

O Cobalto surge como uma das alternativas mais estudadas, apresentando alta atividade para a RVE e, crucialmente, uma menor tendência à formação de metano (CH_4) como subproduto, quando comparado a outros metais não-nobres. O desafio central dos catalisadores à base de Co é a sua desativação progressiva devido à deposição de coque (OGO; SEKINE, 2020). As estratégias de pesquisa para mitigar este problema focam na otimização do suporte e no uso de promotores. Suportes com propriedades redox, como a

Céria (CeO_2) (SOHN et al., 2016), auxiliam na oxidação e remoção do coque formado, enquanto suportes básicos (como hidroxiapatita) ou promotores alcalinos (como K, Mg, La) neutralizam sítios ácidos na superfície do catalisador (SHARMA et al., 2017), suprimindo a reação de desidratação do etanol a etileno.

O Níquel, por sua vez, é o metal não-nobre mais tradicionalmente empregado em processos de reforma, graças ao seu baixo custo e à sua excelente capacidade de clivar as ligações C-C. No entanto, sua aplicação na RVE é limitada por dois motivos: tendência acentuada à formação de coque e uma alta seletividade para a formação de metano (CH_4) no efluente (ZANCHET et al., 2015). A formação de metano ocorre facilmente pela decomposição direta do etanol ou do acetaldeído sobre os sítios de Ni (MATTOS et al., 2012). Embora o CO e o CH_4 formados possam ser subsequentemente reformados a vapor, esta rota de reação é problemática, especialmente em temperaturas mais baixas, nas quais a reforma do metano é desfavorecida, resultando em perdas significativas no rendimento de hidrogênio (OGO; SEKINE, 2020).

Uma proposta de solução para as desvantagens intrínsecas ao Cobalto e ao Níquel, feita por Braga (2016) em sua tese com resultados promissores, é a de unir esses dois metais num catalisador bimetálico; pretendendo, com isso, amplificar suas capacidades positivas ou, no mínimo, mitigar as desvantagens de um metal com o outro.

3.2.2 Mecanismos de reação

Os autores Zanchet et al. (2015) propuseram mecanismos para a reação de reforma a vapor do etanol sob diferentes catalisadores. Estes autores deram destaque para os catalisadores de metais nobres, como Platina, Paládio e Ródio, mas não deixaram de lado metais de transição, principalmente Níquel e Cobalto.

Os mecanismos são trazidos na Figura 2. Essa Figura é uma adaptação da apresentada por Baig e Sonal (2024), que também se basearam na proposta de Zanchet et al. (2015).

Numa síntese sobre os mecanismos reacionais, cabe dizer que o catalisador deve facilitar a quebra das ligações C-H, C-C e O-H, e permitir que os fragmentos se recombinem de forma a gerar CO, CO_2 e H_2 . Mais a frente, a Figura 2 é retomada para justificar a escolha de rota durante a modelagem.

3.2.3 Modelos cinéticos para a Reforma a Vapor do Etanol

A literatura propõe diversos modelos cinéticos para representar a reação de reforma a vapor do etanol; contudo, nem sempre esses modelos estão acompanhados de ajuste paramétrico aos dados experimentais.

Em termos de modelos mecanísticos, alguns não são capazes de descrever completamente os resultados experimentais que foram base para o desenvolvimento do presente trabalho, tal como o de [Mosayebi \(2022\)](#). Malgrado seu esforço em propor um modelo para dois sítios ativos de catalisador e seu texto ter mostrado ser possível ajustar um grande número de parâmetros a dados experimentais, o autor considera o acetaldeído apenas como um intermediário reativo, nunca sendo liberado em forma gasosa; contudo, os dados de [Braga \(2016\)](#) mostram que, em temperaturas mais baixas, esse aldeído é detectado pelo cromatógrafo no efluente do reator.

De todo modo, o modelo cinético proposto por [Mosayebi \(2022\)](#) está reproduzido nas Equações 3.6 até 3.9. Nessas equações, r_{SER} , r_{ED} , r_{SRM} e r_{WGS} são, respectivamente, as taxas de velocidade das reações de reforma a vapor do etanol, desidrogenação do etanol, reforma a vapor do metano e deslocamento gás-água, que foram as reações globais consideradas por [Mosayebi \(2022\)](#) para desenvolver sua modelagem cinética.

$$r_{SRE} = \frac{k_7 P_{CO}^{\frac{1}{n}} K_3 K_1 K_9 P_{H_2O}^{\frac{1}{n}} (1 - \sum s_1)}{P_{H_2}^{\frac{1}{n}}} - k_{-7} P_{CO_2}^{\frac{1}{n}} (1 - \sum s_1) \quad (3.6)$$

$$r_{ED} = k_8 (CO - s_1) (H - s_1)^4 - k_{-8} P_{CH_4}^{\frac{1}{n}} (O - s_1) (1 - \sum s_1)^4 \quad (3.7)$$

$$r_{SRM} = k_6 (CO - s_1) - k_{-6} P_{CO}^{\frac{1}{n}} (1 - \sum s_1) \quad (3.8)$$

$$r_{WGS} = k_{14} (CO_2 - s_2) - k_{-14} P_{CO_2}^{\frac{1}{n}} (1 - \sum s_2) \quad (3.9)$$

Nas Equações acima, os termos $1 - \sum s_1$ e $1 - \sum s_2$ são provenientes do balanço de massa nos dois sítios ativos diferentes assumidos pelo autor para um catalisador de Ni-Pt, explicitados pela Equação 3.10 e Equação 3.11, respectivamente.

$$1 - \sum s_1 = \frac{1}{\left[\begin{aligned} &1 + K_1 P_{H_2O}^{\frac{1}{n}} + K_2 P_{C_2H_5OH}^{\frac{1}{n}} \\ &+ \frac{K_3 K_1 K_9 P_{H_2O}^{\frac{1}{n}}}{P_{H_2}^{\frac{1}{n}}} + \frac{K_4 K_9 K_2 P_{C_2H_5OH}^{\frac{1}{n}} (1 - \sum s_1)}{P_{H_2}^{\frac{1}{n}}} \\ &+ \left(\frac{K_5 K_4 K_2 K_3 K_1 K_9^4 P_{H_2O}^{\frac{1}{n}} P_{C_2H_5OH}^{\frac{1}{n}}}{P_{H_2}^{\frac{4}{n}}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &+ K_9^{-0.5} P_{H_2}^{\frac{1}{2n}} \end{aligned} \right]} \quad (3.10)$$

$$1 - \sum s_2 = \frac{1}{\left[1 + K_8 P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\frac{1}{n}} + \frac{K_9 K_8 K_{12} P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\frac{1}{n}}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{n}}} + \frac{K_8 K_9 K_{10} K_{12}^2 P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\frac{1}{n}}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{2}{n}}} + K_{12}^{-0.5} P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2n}} \right]} \quad (3.11)$$

Assim como no caso de [Mosayebi \(2022\)](#), o modelo proposto por [Sahoo et al. \(2007\)](#) não prevê presença de acetaldeído no efluente em seu estudo feito num catalisador de Co suportado em Al_2O_3 .

Nos modelos de ambos os autores, assim como no de outros não abordados diretamente aqui, poder-se-ia incluir a reação de desidrogenação do etanol além das já propostas, a fim de ser possível prever o acetaldeído no efluente. Contudo, fazer isso geraria uma limitação pela quantidade disponível de dados experimentais, uma vez que, com a inclusão de mais uma reação, os parâmetros para ajuste superariam o número de pontos coletados para cada catalisador, definindo um sistema subdeterminado ([NELLES, 2020](#)).

Depreende-se, assim, dessa breve revisão sobre o estado-da-arte apresentada, que a reforma a vapor do etanol se constitui como uma rota estratégica e promissora, sobretudo no contexto brasileiro, para a produção de hidrogênio. Demonstrou-se, ademais, que os catalisadores bimetálicos de Ni-Co surgem como soluções de ponta que. Entretanto, esses catalisadores ainda carecem de mais estudo cinético.

Conforme explorado nesta última seção, os modelos atualmente propostos na literatura apresentam limitações significativas para os dados em mãos: ou por seu caráter puramente empírico, que restringe a extrapolação ou por sua incapacidade de explicar todos os fenômenos observados nos dados de ([BRAGA, 2016](#)).

3.3 Algoritmos de Ajuste Paramétrico

A fim de conectar o modelo cinético proposto, que tem caráter puramente matemático, com os dados experimentais, são necessários algoritmos de ajuste dos parâmetros desconhecidos do modelo. Nesse trabalho, o ajuste paramétrico foi feito usando três algoritmos diferentes, sendo eles: (i) Mínimos Quadrados Não-Lineares; (ii) Recozimento Simulado (ou *Simulated Annealing*) e (iii) CMA-ES (cuja sigla significa *Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy*).

O algoritmo que aqui é chamado de Mínimos Quadrados Não-Lineares se utiliza, na verdade, de um método numérico derivado do algoritmo de Levenberg-Marquadt denominado *trust region reflective*; porém, o nome Mínimos Quadrados Não-Lineares faz referência à função do MATLAB utilizada (`lsqnonlin`) ao invés do método interno dela.

Tanto o ajuste por Mínimos Quadrados Não-Lineares como o por Recozimento Simulado foram feitos num algoritmo de MATLAB desenvolvido pelo grupo de pesquisa. No caso do CMA-ES, foi feita uma implementação nova a partir da biblioteca *cma* do software *Python*.

Como principais diferenças entre eles, cabe citar que o algoritmo de Mínimos Quadrados Não-Lineares é determinístico, enquanto os outros dois são estocásticos (ou probabilísticos). Em termos de uso da informação da derivada, apenas o algoritmo de Mínimos Quadrados Não-Lineares o faz, tanto para a matriz Jacobiana como para a matriz Hessiana. Já em questões de busca, cabe destacar que somente o algoritmo de Mínimos Quadrados Não-Lineares é local, sendo sensível ao início. Tanto Recozimento Simulado como CMA-ES são métodos globais (Bäck; CENTRUM; SCHWEFEL, 1999).

A principal diferença entre Recozimento Simulado e CMA-ES surge nas dimensões (equivalentes ao número de parâmetros) em que ambos são eficazes. No caso do Recozimento Simulado, o método é sujeito à chamada de "maldição da dimensionalidade", ou seja, sua eficácia diminui exponencialmente conforme aumentam as dimensões. Já para o CMA-ES, há evidência de que seja bastante eficiente para um número de dimensões menor que 100 (HANSEN; OSTERMEIER, 2001). Nesse quesito, o algoritmo de Mínimos Quadrados Não-Lineares pode ou não ser eficaz, pois sua efetividade depende se a matriz Hessiana (calculada ou aproximada) é densa, ou seja, se a grande maioria dos seus elementos é diferente de zero.

As diferenças entre os três algoritmos utilizados para o ajuste paramétrico fica melhor ilustrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Diferença entre métodos de ajuste paramétrico.

	Mínimos Quadrados Não-Lineares	Recozimento Simulado	CMA - ES
Natureza	Determinístico	Estocástico	Estocástico
Usa informação da derivada?	Sim Jacobiana/Hessiana	Não	Não
Tipo de busca	Local (sensível ao início)	Global	Global
Escala da busca	Escala mal se H for densa	Sofre da "maldição da dimensionalidade"	Eficiente em $N_{\text{dim}} < 100$

Fonte: Produzido pelo autor

4 Materiais e Métodos

4.1 Extração de dados experimentais

Este trabalho não contou com uma etapa experimental. Desta forma, todos os dados utilizados foram extraídos da tese de Braga (2016) com autorização prévia; sobretudo os dados presentes no capítulo 5 da tese, que traz a fração molar percentual normalizada no efluente do leito para catalisadores com diferentes cargas metálicas. A fração molar é chamada de normalizada pois o cromatógrafo utiliza He como gás de arraste e não mede a composição de H₂O; dessa forma, estas espécies não compõem no cálculo da fração molar.

Como os dados experimentais não estavam disponíveis na forma de Tabelas, foram extraídos através da leitura de gráficos assistida por um algoritmo em Python. O algoritmo foi desenvolvido durante o projeto, e tem função de extrair dados através de um cálculo automático da proporção entre *pixels* num gráfico. Os pontos resultantes dessa extração de dados estão reproduzidos, para cada catalisador, nas Tabelas 2 a 7.

É importante destacar que há fontes de erros não contabilizadas, tanto nos dados experimentais como no método de extração deles. Em se tratando dos dados experimentais, estes erros derivam, além de fontes aleatórias, de fatores como a calibração do cromatógrafo ou condensação de espécies na tubulação desse equipamento. Na extração, os erros são provenientes das limitações de resolução do monitor utilizado e da própria dificuldade em centralizar perfeitamente os pontos experimentais. Entretanto, os dados nas Tabelas 2-7 serão assumidos como os valores verdadeiros obtidos nas triagens. A representação dos valores de fração normalizada e conversão com quatro casas decimais nessas tabelas foi adotada de forma arbitrária e não tem a ver com a precisão dos dados de triagem.

Tabela 2 – Dados extraídos para o catalisador 15Ni.

Temperatura(°C)	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{CO_2}	y_{CH_3CHO}	$X_{CH_3CH_2OH}$
300	0.5128	0.1624	0.2062	0.0985	0.0164	0.8796
350	0.5091	0.0182	0.2810	0.2044	0.0018	1.0000
400	0.5967	0.0347	0.1861	0.1934	0.0000	1.0000
450	0.6697	0.0712	0.1004	0.1715	0.0000	1.0000
500	0.7044	0.1186	0.0401	0.1369	0.0000	0.9982
550	0.7172	0.1588	0.0274	0.1113	0.0000	1.0000
600	0.7172	0.2007	0.0055	0.0876	0.0000	0.9982
650	0.7172	0.2190	0.0000	0.0730	0.0000	0.9964

Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 3 – Dados extraídos para o catalisador 7.5Co7.5Ni.

Temperatura(°C)	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{CO_2}	y_{CH_3CHO}	$X_{CH_3CH_2OH}$
300	0.4780	0.1147	0.1013	0.0727	0.0287	0.3384
350	0.5832	0.0631	0.1434	0.1740	0.0019	0.7170
400	0.6539	0.0421	0.1147	0.1836	0.0038	0.9312
450	0.6711	0.0631	0.0841	0.1778	0.0000	1.0000
500	0.7055	0.1224	0.0344	0.1415	0.0019	1.0000
550	0.7132	0.1702	0.0134	0.1128	0.0019	1.0000
600	0.7189	0.1912	0.0000	0.0975	0.0019	1.0000
650	0.7151	0.2161	0.0000	0.0746	0.0000	0.9981

Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 4 – Dados extraídos para o catalisador 15Co.

Temperatura(°C)	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{CO_2}	y_{CH_3CHO}	$X_{CH_3CH_2OH}$
300	0.3043	0.0567	0.0246	0.0132	0.0813	0.2836
350	0.6427	0.1115	0.0586	0.1021	0.0284	0.6352
400	0.7032	0.0567	0.0643	0.1720	0.0038	0.9546
450	0.7051	0.0888	0.0529	0.1626	0.0000	1.0000
500	0.7032	0.1380	0.0321	0.1342	0.0000	1.0000
550	0.7146	0.1853	0.0151	0.1021	0.0019	1.0000
600	0.7183	0.1928	0.0019	0.0907	0.0019	1.0000
650	0.7183	0.2136	0.0000	0.0737	0.0019	0.9962

Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 5 – Dados extraídos para o catalisador 8Ni.

Temperatura(°C)	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{CO_2}	y_{CH_3CHO}	$X_{CH_3CH_2OH}$
300	0.5218	0.1366	0.1689	0.0797	0.0114	0.6072
350	0.5655	0.0588	0.1992	0.1632	0.0000	0.9488
400	0.5769	0.0304	0.2030	0.1935	0.0000	0.9981
450	0.6414	0.0607	0.1328	0.1670	0.0000	1.0000
500	0.6926	0.1139	0.0626	0.1271	0.0000	1.0000
550	0.7059	0.1746	0.0285	0.0968	0.0000	1.0000
600	0.7078	0.2144	0.0038	0.0740	0.0000	1.0000
650	0.7116	0.2296	0.0000	0.0569	0.0000	1.0000

Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 6 – Dados extraídos para o catalisador 4Co4Ni.

Temperatura(°C)	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{CO_2}	y_{CH_3CHO}	$X_{CH_3CH_2OH}$
300	0.2732	0.0651	0.0390	0.0019	0.0372	0.2100
350	0.5353	0.1543	0.0985	0.0502	0.0167	0.4851
400	0.6543	0.0669	0.1171	0.1468	0.0000	0.9033
450	0.6636	0.0706	0.1115	0.1636	0.0019	0.9963
500	0.6896	0.1283	0.0576	0.1264	0.0000	1.0000
550	0.7082	0.1877	0.0279	0.0874	0.0019	0.9963
600	0.7100	0.2175	0.0074	0.0706	0.0037	1.0000
650	0.7119	0.2305	0.0000	0.0595	0.0037	0.9963

Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 7 – Dados extraídos para o catalisador 8Co.

Temperatura(°C)	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{CO_2}	y_{CH_3CHO}	$X_{CH_3CH_2OH}$
300	0.0037	0.0281	0.0169	0.0075	0.0618	0.0712
350	0.5300	0.1011	0.0375	0.0712	0.0393	0.3184
400	0.6835	0.0618	0.0449	0.1648	0.0056	0.7378
450	0.7060	0.0918	0.0449	0.1573	0.0000	0.9963
500	0.7041	0.1217	0.0318	0.1442	0.0019	0.9981
550	0.7135	0.1573	0.0169	0.1161	0.0000	1.0000
600	0.7247	0.1779	0.0000	0.0974	0.0000	0.9963
650	0.7191	0.1891	0.0000	0.0918	0.0000	0.9981

Fonte: Produzido pelo autor

4.1.1 Condições experimentais

O reator utilizado por Braga (2016) foi tubular de leito fixo, com diâmetro interno de 12 mm e carregado com 120 mg de catalisador com cargas (porcentagens mássicas) de Ni e Co variáveis, totalizando 6 catalisadores, cujas cargas metálicas e efluentes do reator são especificados a seguir: (i) 15 % em massa de Ni (Tabela 2); (ii) 7,5 % em massa de Ni e 7,5 % em massa de Co (Tabela 3); (iii) 15 % em massa de Co (Tabela 4); (iv) 8 % em massa de Ni (Tabela 5); (v) 4 % em massa de Ni e 4 % em massa de Co (Tabela 6) e (vi) 8 % em massa de Co (Tabela 7).

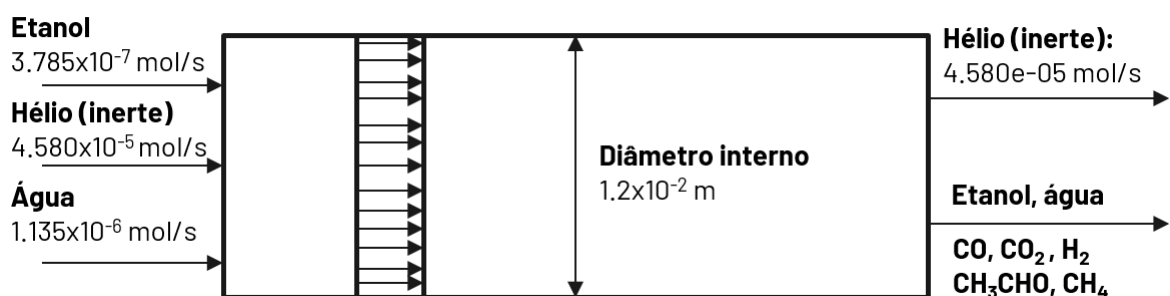


Figura 3 – Representação simplificada do reator utilizado por Braga (2016).

A alimentação e dimensões do reator estão representadas de maneira simplificada na Figura 3. O reator é alimentado com $45.8 \mu\text{mol}/s$ de hélio, que é inerte; $0.38 \mu\text{mol}/s$ de etanol e $1.14 \mu\text{mol}/s$ de água. Tanto o etanol como a água estão em fase gasosa, e no reator não se assume que haja queda de pressão, sendo esta mantida constante em 3.43 bar. A razão entre as vazões molares de água e etanol na alimentação deste reator é 3:1.

Em termos de temperatura, Braga (2016) fez suas triagens catalíticas em 8 patamares distintos para cada um dos 6 catalisadores. O intervalo de avaliação parte de 300 °C e vai até 650 °C, com passo de 50 °C entre os patamares. Assim como a pressão, a temperatura no reator é mantida constante por uma camisa de aquecimento para cada patamar.

4.2 Equilíbrio Químico

É bastante importante, antes da proposição de qualquer modelo, conhecer o ponto exato em que o reator entra em equilíbrio. Nesta condição termodinâmica, a taxa líquida de reação é zero. Desse modo, se houverem dados experimentais em equilíbrio, seu uso será redundante ao ajuste.

4.2.1 Determinação do Número Reações

Em termodinâmica, para calcular as concentrações de equilíbrio de um sistema com múltiplas reações, o primeiro passo é determinar um conjunto de reações químicas linearmente independentes que o descrevem (SMITH et al., 2018). O número de reações a serem definidas é calculado a partir da Equação 4.1, na qual N é o número total de espécies químicas no sistema; C é o número de "componentes", que é igual ao posto (*rank*) da matriz atômica, e aqui corresponde ao número de elementos (átomos) no leito; e R é o número de reações.

$$R = N - C \quad (4.1)$$

A partir da Equação 4.1, considerando-se um sistema com $N = 8$ espécies e $C = 3$ elementos (C, H e O), o número de reações linearmente independentes (R) determinado foi 5. Ressalta-se que este conjunto de reações é uma construção estequiométrica para a análise termodinâmica. Ele é conceitualmente diferente do mecanismo cinético, ainda que possam haver reações químicas idênticas.

Com conhecimento do número de reações linearmente independentes necessárias, pode-se utilizar de um método algébrico, que parte da construção da matriz reproduzida na Equação 4.2. Para esse método, um conjunto de 3 espécies (número igual a C) serão usadas como base para formar todas as outras. Essas espécies devem conter todos os

elementos químicos presentes no leito e ser linearmente independentes entre si. O uso desse método resolve um balanço atômico para formar cada uma das outras 5 espécies no leito, e cada solução obtida define necessariamente uma reação estequiometricamente independente, formando uma base para descrever qualquer mudança de composição no sistema a caminho do equilíbrio.

	v_1	v_2	v_3	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	CO	H ₂ O	H ₂	Etanol	Acetaldeído	CO ₂	CH ₄	C _{grafite}
C:	1	0	0	2	2	1	1	1
H:	0	2	2	6	4	0	4	0
O:	1	1	0	1	1	2	0	0

(4.2)

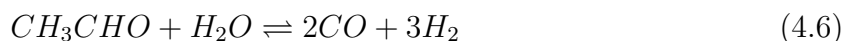
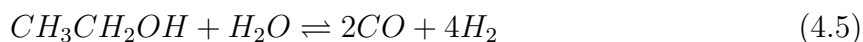
O balanço atômico em 4.2 pode ser representado como uma equação matricial (como está em 4.3), ou, ainda, como um sistema de equações, como na Equação 4.4.

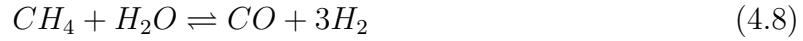
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 2 & 2 & 1 & 1 & 1 \\ 6 & 4 & 0 & 4 & 0 \\ 1 & 1 & 2 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \lambda_4 \\ \lambda_5 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

$$\begin{cases} v_1 = -2\lambda_1 - 2\lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4 - \lambda_5 \\ v_2 + v_3 = -3\lambda_1 - 2\lambda_2 - 2\lambda_4 \\ v_1 + v_2 = -\lambda_1 - \lambda_2 - 2\lambda_3 \end{cases} \quad (4.4)$$

A partir da Equação 4.4, a definição de um sistema de reações depende apenas da escolha de cinco conjuntos de vetores $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5)$ linearmente independentes entre si e, para cada um desses vetores, cálculo do vetor $v = (v_1, v_2, v_3)$.

Os vetores aqui escolhidos para λ foram a base canônica do espaço \mathbb{R}^5 (ou seja, $\lambda^{(1)} = (1, 0, 0, 0, 0)$; $\lambda^{(2)} = (0, 1, 0, 0, 0)$; $\lambda^{(3)} = (0, 0, 1, 0, 0)$; $\lambda^{(4)} = (0, 0, 0, 1, 0)$; $\lambda^{(5)} = (0, 0, 0, 0, 1)$), o que garante que sejam linearmente independentes (ANTON; RORRES, 2012). A partir desses vetores, as reações mostradas pelas Equações 4.5 a 4.9 foram determinadas.





4.2.2 Cálculo das Vazões no Equilíbrio

Assumindo, por hipótese, que a mistura gasosa pode ser tratada como gás ideal, a constante de equilíbrio para cada reação j pode ser calculada pela Equação 4.10 (SMITH et al., 2018), na qual $y_i = F_i/F_T$ é a fração molar da espécie i , P é a pressão total do reator e P° é a pressão do "estado padrão" (aqui, de 10^5 Pa).

$$K_j = \prod_i (y_i)^{\nu_{i,j}} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta \nu_j} \quad (4.10)$$

Contudo, as vazões F_i não são variáveis independentes. Pelo balanço de massa, podem ser expressas em função do grau de avanço da reação (ξ), que é uma variável que quantifica o progresso de uma reação química. Ela aparece no balanço de massa das espécies no reator, e a forma com que cada vazão depende do grau de avanço está dada na Tabela 8.

Tabela 8 – Grau de avanço aplicado às vazões molares.

Espécie (i)	F_i (Vazão no equilíbrio)
CH ₃ CH ₂ OH	$F_{CH_3CH_2OH,0} - \xi_1$
H ₂ O	$F_{H_2O,0} - \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 - \xi_5$
CO	$2\xi_1 + 2\xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5$
H ₂	$4\xi_1 + 3\xi_2 - \xi_3 + 3\xi_4 + \xi_5$
CH ₃ CHO	$-\xi_2$
CO ₂	$-\xi_3$
CH ₄	$-\xi_4$
C _{grafite}	$-\xi_5$
He	$F_{He,0}$
Total(T)	$F_{CH_3CH_2OH,0} + F_{H_2O,0} + F_{H_2O,0} + 4\xi_1 + 3\xi_2 + 2\xi_4$

Fonte: Produzido pelo autor

$$K_1 = \frac{(2\xi_1 + 2\xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5)^2 \cdot (4\xi_1 + 3\xi_2 - \xi_3 + 3\xi_4 + \xi_5)^4}{(F_{CH_3CH_2OH,0} - \xi_1) \cdot (F_{H_2O,0} - \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 - \xi_5)} \cdot \left(\frac{P/P^\circ}{F_{T,0} + 4\xi_1 + 3\xi_2 + 2\xi_4} \right)^4 \quad (4.11)$$

$$K_2 = \frac{(2\xi_1 + 2\xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5)^2 \cdot (4\xi_1 + 3\xi_2 - \xi_3 + 3\xi_4 + \xi_5)^3}{(-\xi_2) \cdot (F_{H_2O,0} - \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 - \xi_5)} \cdot \left(\frac{P/P^\circ}{F_{T,0} + 4\xi_1 + 3\xi_2 + 2\xi_4} \right)^3 \quad (4.12)$$

$$K_3 = \frac{(2\xi_1 + 2\xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5) \cdot (F_{H_2O,0} - \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 - \xi_5)}{(-\xi_3) \cdot (4\xi_1 + 3\xi_2 - \xi_3 + 3\xi_4 + \xi_5)} \quad (4.13)$$

$$K_4 = \frac{(2\xi_1 + 2\xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5) \cdot (4\xi_1 + 3\xi_2 - \xi_3 + 3\xi_4 + \xi_5)^3}{(-\xi_4) \cdot (F_{H_2O,0} - \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 - \xi_5)} \cdot \left(\frac{P/P^\circ}{F_{T,0} + 4\xi_1 + 3\xi_2 + 2\xi_4} \right)^2 \quad (4.14)$$

$$K_5 = \frac{(2\xi_1 + 2\xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5) \cdot (4\xi_1 + 3\xi_2 - \xi_3 + 3\xi_4 + \xi_5)}{(F_{H_2O,0} - \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 - \xi_5)} \quad (4.15)$$

As Equações 4.11 a 4.15 constituem um sistema de cinco equações algébricas não-lineares, no qual as cinco incógnitas são os componentes do vetor de graus de avanço, $\xi = (\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5)$.

$$F_i(\xi) \geq 0, \quad \forall i \in \{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_3\text{CHO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, C_{\text{grafite}}, \text{He}\} \quad (4.16)$$

Dada a natureza não-linear do sistema das equações e a presença de restrições de desigualdade, o problema é mais robustamente resolvido na forma de um problema de otimização com restrições. Para este fim, utilizou-se o pacote *cma* em Python. Este pacote implementa o algoritmo evolutivo CMA-ES, que foi discutido na seção 3.3. O objetivo da otimização foi encontrar o vetor ξ que satisfizesse simultaneamente às cinco equações de equilíbrio (Equações 4.11-4.15), sujeito ao conjunto de restrições de não-negatividade de todas as espécies, sendo que as constantes K_j foram calculadas através de valores tabelados de parâmetros termodinâmicos (ΔG_f^0 , ΔH_f^0 , C_P) encontrados na literatura. Sendo um problema de otimização, foi necessário que se definisse uma função objetivo. Esta função é dada na Equação 4.17.

$$f_{obj} = \sum_{j=1}^5 \left(K_j - \prod_i (y_i)^{\nu_{i,j}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta \nu_j} \right)^2 \quad (4.17)$$

4.3 Modelo do reator

Com uma representação esquemática do reator feita, o próximo passo é descrever matematicamente esse sistema físico. Para isso, usou-se do balanço de massa de uma

espécie i num fluido homogêneo em movimento, segundo a expressão proposta por [Froment, Bischoff e Wilde \(2010\)](#), conforme a Equação 4.18. Antes de qualquer simplificação, essa equação assume que o fluido é homogêneo, hipótese considerada aqui válida pelo fato do fluido em estudo estar sempre em fase gasosa.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i u) + \nabla \cdot J_i = R_i \quad (4.18)$$

Na Equação 4.18, o primeiro termo à esquerda da igualdade representa a variação transiente, o segundo, o transporte por convecção, e o terceiro, a difusão, enquanto que o único termo à direita corresponde à taxa de geração ou consumo da espécie pela reação, em termos de volume do leito.

Para além da hipótese de fluido homogêneo, que já é assumida, optou-se por usar como hipóteses simplificadoras adicionais para a Equação 4.18 as seguintes: (i) regime permanente; (ii) ausência de dispersão axial; (iii) gás ideal; (iv) temperatura e pressão constantes; (v) área de seção transversal constante.

A partir dessas hipóteses e expressando a taxa de geração/consumo em termos de massa do catalisador ao invés de volume do leito, obtém-se a Equação 4.19 como equação de projeto do reator de leito fixo. Nessa expressão, W é a massa do catalisador, em gramas; F_j , a vazão da espécie i , subscrito que engloba todas as espécies gasosas presentes no meio reacional, isso é, He, CH₃CH₂OH, H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄ e CH₃CHO e R'_i a taxa de reação da espécie i .

$$\frac{dF_i}{dW} = R'_i \quad (4.19)$$

4.4 Modelagem Cinética

O termo R'_i na Equação de projeto do reator (Equação 4.19) representa a taxa líquida de produção ou consumo da espécie i por unidade de massa de catalisador. Como já visto em outro momento, em um sistema complexo como a reforma a vapor do etanol, múltiplas reações ocorrem simultaneamente. Assim, o termo R'_i não necessariamente representará apenas uma reação, sendo o resultado líquido da contribuição de todas as j reações que ocorrem na rede reacional; desta forma, a taxa global para a espécie i é definida como a soma algébrica das taxas de reação (r'_j) de cada etapa elementar ou global j em que i participa, ponderada por seu respectivo coeficiente estequiométrico ($\nu_{i,j}$), como trazido pela Equação 4.20, sendo nela N_R o número total de reações.

$$R'_i = \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} \cdot r'_j \quad (4.20)$$

O desafio central da modelagem consiste, portanto, em definir o conjunto de reações (j) que descreve adequadamente o sistema e, subseqüentemente, derivar expressões de taxa (r'_j) para cada uma delas.

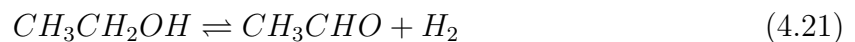
4.4.1 Rede Reacional e Derivação das Leis de Taxa

Com base nos principais produtos observados nos dados de traigem e na literatura acerca da reforma de etanol (CHEN et al., 2023), o modelo cinético proposto neste trabalho considera uma rede de reações heterogêneas. O formalismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (FOGLER, 2016) foi empregado para derivar as leis de taxa, assumindo que os fenômenos ocorrem em sítios ativos na superfície do catalisador, sujeitos às seguintes hipóteses: (i) Todas as etapas reversíveis estão em equilíbrio (com constantes de equilíbrio K_i), exceto as etapas determinantes da cinética (ou EDC); (ii) A superfície catalítica é homogênea com sítios idênticos e uma única espécie ligada por sítio; (iii) a soma das frações de cobertura do catalisador é igual a 1 e (iv) há competição das espécies presentes pelos sítios ativos do catalisador.

Com estas hipóteses estabelecidas, o próximo passo é definir o conjunto de N_R reações que compõem a rede.

4.4.1.1 Definição da Rede Reacional

Para descrever o sistema, foi selecionado um conjunto de $N_R = 4$ reações fundamentais, baseando-se no trabalho de Wu et al. (2014) e Zanchet et al. (2015), que propuseram, respectivamente, um universo reacional para a reforma a vapor do etanol (Figura 1) e um mecanismo mais afunilado para catalisadores de Ni e Co (Figura 2). A derivação dessas reações, dadas pelas Equações de 4.21 a 4.24, permite obter os parâmetros cinéticos a serem ajustados.



4.4.1.2 Tratamento das Reações e Fontes dos Mecanismos

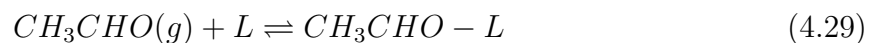
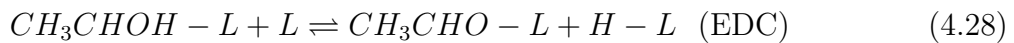
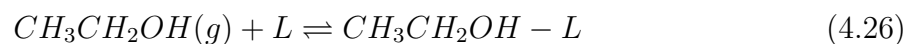
Para a aplicação do formalismo LHHW, é necessário conhecer as etapas elementares. Este formalismo é aplicado às reações catalíticas do sistema (Equações 4.21 a 4.23). A reação de decomposição do acetaldeído (Equação 4.24) será tratada de forma distinta, uma vez que foi assumido que ela ocorre por um mecanismo térmico em fase gasosa (pirólise), já elucidado e estudado desde meados de 1930 (FLETCHER; HINSHELWOOD, 1933). Portanto, a taxa dessa composição será descrita por uma lei de potência homogênea que não compartilha do denominador de adsorção do modelo LHHW.

$$r_{\text{dec}} = k_{\text{dec}} \exp\left(\frac{-E_{A_{\text{dec}}}}{RT}\right) \left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{RT}\right)^{1.5} \quad (4.25)$$

No caso da desidrogenação do etanol (Equação 4.21), o trabalho em DFT desenvolvido por Giannakakis et al. (2021) foi utilizado como base para obter as reações elementares. Para as reações de reforma a vapor do metano (Equação 4.22) e deslocamento gás-água (Equação 4.23), o estudo de XU e FROMENT (1989) foi a principal referência.

4.4.1.3 Etapas Elementares da Desidrogenação do Etanol

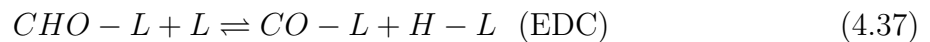
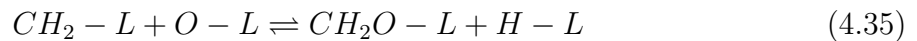
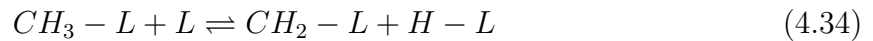
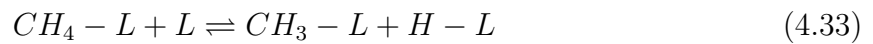
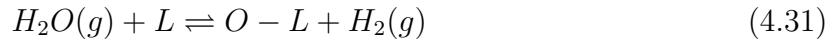
O mecanismo proposto por Giannakakis et al. (2021) para a desidrogenação do etanol é aqui reproduzido, numa forma simplificada, já levando em conta a hipótese de que os sítios são idênticos, pelas Equações 4.26 a 4.30. A EDC foi definida através de simulação das reações elementares. Nesse e nos demais mecanismos catalíticos, L representa o sítio catalítico, que pode estar livre (L) ou ligado a uma espécie qualquer (L-X).



4.4.1.4 Etapas Elementares da Reforma a Vapor do Metano

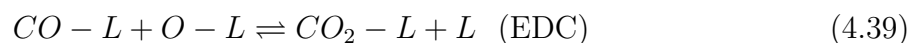
Para a reforma a vapor do metano (RVM), foi adotado um mecanismo LHHW similar aos de XU e FROMENT (1989), que considera a adsorção dissociativa sequencial do

metano e a adsorção dissociativa da água e está representado pelas Equações 4.31 até 4.38, adicionadas da Equação 4.30, que é compartilhada com o mecanismo da desidrogenação do etanol. A etapa dada na Equação 4.37, que corresponde à quebra da espécie $CHO - L$ para formar $CO - L$ e hidrogênio adsorvido, foi assumida como a etapa determinante da cinética, como proposto por XU e FROMENT (1989). Todas as outras etapas foram consideradas em quase-equilíbrio.



4.4.1.5 Etapas Elementares do Deslocamento Gás-Água

As reações elementares que compõem essa reação global, assim como sua EDC, também foram retiradas do trabalho seminal de XU e FROMENT (1989). Além das reações dadas pela Equação 4.31 e Equação 4.38, que são compartilhadas com o mecanismo de reforma a vapor do metano, há duas novas etapas elementares, a saber: (i) a Equação 4.39, que é a EDC, e (ii) a Equação 4.40, que corresponde à adsorção/dessorção de dióxido de carbono.



4.4.2 Derivação Matemática das Leis de Taxa

A partir dos mecanismos elementares e EDCs propostos, é possível chegar às leis de taxa (r'_{deh} , r'_{rvm} e r'_{dga}). Para obter uma reação de taxa pelo método LHHW, assume-se, em primeiro lugar, que a taxa líquida de uma reação global (r'_j) é igual à taxa líquida de sua respectiva EDC.

A derivação para cada taxa, então, obedece ao seguinte algoritmo: (i) a lei de taxa da EDC é escrita em termos das atividades (ou concentrações de superfície) das espécies adsorvidas e dos sítios de catalisador livres (L) envolvidos; (ii) utilizando as demais etapas elementares, que estão, por hipótese, em quase-equilíbrio, as atividades dos intermediários adsorvidos são expressas em função de quantidades mensuráveis, como, por exemplo, pressões parciais das espécies em fase gasosa (P_i) e da atividade dos sítios vagos; (iii) as expressões de equilíbrio da segunda etapa são substituídas na lei de taxa desenvolvida na primeira etapa, obtendo-se como resultado uma expressão que contém, no numerador, um termo cinético, único para cada reação, e um termo de adsorção no denominador, sendo este compartilhado entre todas as reações catalíticas do sistema, uma vez que é hipótese sua competição pelos mesmos sítios.

Para ilustrar melhor o que se quis dizer com o algoritmo, esse processo foi aplicado às reações catalíticas.

4.4.2.1 Derivação das Taxas de Reação

Começando pela reação de desidrogenação do etanol: a taxa desta reação, mostrada pela Equação 4.41 é determinada ao se tratar a Equação 4.28 como reversível.

$$r'_{deh} = k_3 \cdot a_{CH_3CHOH-L} \cdot a_L - k_{-3} \cdot a_{CH_3CHO-L} \cdot a_{H-L} \quad (4.41)$$

Das etapas em quase-equilíbrio (Equações 4.26, 4.27, 4.29, 4.30), é possível isolar as atividades dos intermediários, conforme se faz, respectivamente, nas Equações 4.42, 4.43, 4.44 e 4.45.

$$K_1 = \frac{a_{CH_3CH_2OH-L}}{a_{CH_3CH_2OH(g)} \cdot a_L} \implies a_{CH_3CH_2OH-L} = K_1 \cdot (P_{CH_3CH_2OH}/P^\circ) \cdot a_L \quad (4.42)$$

$$K_2 = \frac{a_{CH_3CHOH-L} \cdot a_{H-L}}{a_{CH_3CH_2OH-L} \cdot a_L} \implies a_{CH_3CHOH-L} = \frac{K_2 \cdot a_{CH_3CH_2OH-L} \cdot a_L}{a_{H-L}} \quad (4.43)$$

$$K_4 = \frac{a_{CH_3CHO-L}}{(P_{CH_3CHO}/P^\circ) \cdot a_L} \implies a_{CH_3CHO-L} = K_4 \cdot (P_{CH_3CHO}/P^\circ) \cdot a_L \quad (4.44)$$

$$K_5 = \frac{a_{H-L}^2}{(P_{H_2}/P^\circ) \cdot a_L^2} \implies a_{H-L} = \sqrt{K_5 \cdot (P_{H_2}/P^\circ)} \cdot a_L \quad (4.45)$$

Substituindo a_{H-L} e $a_{CH_3CH_2OH-L}$ na Equação 4.43, obtém-se a Equação 4.46, que pode ser utilizada, juntamente com as expressões obtidas para a_{CH_3CHO-L} e a_{H-L} para explicitar os termos da Equação 4.41, gerando a Equação 4.47.

$$a_{CH_3CHOH-L} = \frac{K_1 K_2}{\sqrt{K_5}} \cdot \frac{(P_{EtOH}/P^\circ)}{\sqrt{P_{H_2}/P^\circ}} \cdot a_L \quad (4.46)$$

$$r'_{deh} = \left(\frac{k_3 K_1 K_2}{\sqrt{K_5} (P^\circ)^{0.5}} \frac{P_{EtOH}}{P_{H_2}^{0.5}} - \frac{k_{-3} K_4 \sqrt{K_5}}{(P^\circ)^{1.5}} P_{CH_3CHO} P_{H_2}^{0.5} \right) \cdot a_L^2 \quad (4.47)$$

As constantes que se multiplicam foram agrupadas em apenas dois parâmetros (k_{deh1} e k_{deh2}), uma vez que tais constantes não são identificáveis isoladamente. Este agrupamento é necessário devido a um fenômeno conhecido como não-identificabilidade estrutural (BECK; ARNOLD, 1977). No contexto da regressão de dados, os experimentos medem apenas o efeito líquido do grupo $k_{deh1} = (k_3 K_1 K_2 / \sqrt{K_5} \dots)$, e não o valor de cada constante individual (k_3 , K_1 , etc.), de forma que existiria um número infinito de combinações das constantes individuais que resultariam no mesmo valor para k_{deh1} , por exemplo, e conseqüentemente no mesmo ajuste aos dados experimentais. Essa abordagem foi usada de maneira direta no processo de obtenção das próximas equações de taxa, assim como para obtenção do denominador.

Além disso, sabendo de antemão que o termo a_L tem a forma de $a_L = C_T / (\text{Denominador})$, o formato final da taxa líquida para a desidrogenação do etanol é o mostrado na Equação 4.48.

$$r'_{deh} = \frac{k_{deh1} P_{EtOH} P_{H_2}^{-0.5} - k_{deh2} P_{CH_3CHO} P_{H_2}^{0.5}}{(\text{Denominador})^2} \quad (4.48)$$

Aplicando a mesma lógica para a reforma a vapor do metano, obteve-se a Equação 4.49. Já no caso da reação de deslocamento gás-água, a expressão final é a da Equação 4.50.

$$r'_{rvm} = \frac{k_{rvm1} P_{CH_4} P_{H_2O} P_{H_2}^{-2.5} - k_{rvm2} P_{CO} P_{H_2}^{0.5}}{(\text{Denominador})^2} \quad (4.49)$$

$$r'_{dga} = \frac{k_{dga1} P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} - k_{dga2} P_{CO_2}}{(\text{Denominador})^2} \quad (4.50)$$

4.4.2.2 Balanço de Sítios e o Termo de Adsorção (Denominador)

O termo *Denominador* em todas as leis de taxa é idêntico, pois reflete as hipóteses gerais (iii) e (iv) da Seção 4.4.1. A concentração total de sítios C_T é a soma da atividade dos sítios vagos (a_L) e das atividades de todas as 12 espécies adsorvidas identificadas nos mecanismos (matematicamente, é o que se diz na Equação 4.51).

$$C_T = a_L + \sum a_{X-L} = a_L + a_{H-L} + a_{O-L} + a_{CO-L} + a_{CO_2-L} + a_{CH_4-L} + a_{CH_3-L} + a_{CH_2-L} + a_{CH_2O-L} + a_{CHO-L} + a_{CH_3CH_2OH-L} + a_{CH_3CHOH-L} + a_{CH_3CHO-L} \quad (4.51)$$

O próximo passo é substituir cada atividade de espécie adsorvida (a_{X-L}) pela sua expressão de equilíbrio, que a relaciona às pressões parciais (P_i) e à atividade de sítios vagos (a_L), como na Equação 4.52.

$$\begin{aligned} C_T = a_L + & \left[\sqrt{K_5 \frac{P_{H_2}}{P^\circ}} \right] a_L + \left[K_6 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right] a_L + \left[K_{13} \frac{P_{CO}}{P^\circ} \right] a_L + \left[K_{15} \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} \right] a_L + \\ & + \left[K_1 \frac{P_{EtOH}}{P^\circ} \right] a_L + \left[\frac{K_1 K_2}{\sqrt{K_5} (P^\circ)^{0.5}} \cdot \frac{P_{EtOH}}{P_{H_2}^{0.5}} \right] a_L + \left[K_4 \frac{P_{CH_3CHO}}{P^\circ} \right] a_L + \\ & + \left[K_7 \frac{P_{CH_4}}{P^\circ} \right] a_L + \left[\frac{K_7 K_8}{\sqrt{K_5} (P^\circ)^{0.5}} \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{0.5}} \right] a_L + \left[\frac{K_7 K_8 K_9}{K_5} \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} \right] a_L + \\ & + \left[\frac{K_6 K_7 K_8 K_9 K_{10}}{K_5} \cdot \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^2} \right] a_L + \\ & + \left[\left(\frac{K_6 K_7 K_8 K_9 K_{10} K_{11} (P^\circ)^{0.5}}{K_5^{1.5}} \right) \cdot \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}} \right] a_L \end{aligned} \quad (4.52)$$

O lado direito da Equação 4.52 pode ser fatorado em função de a_L , como aparece na Equação 4.53.

$$\begin{aligned} C_T = a_L \cdot \left(1 + \sqrt{K_5 \frac{P_{H_2}}{P^\circ}} + K_6 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + K_{13} \frac{P_{CO}}{P^\circ} + K_{15} \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} + \right. \\ \left. + K_1 \frac{P_{EtOH}}{P^\circ} + \frac{K_1 K_2}{\sqrt{K_5} (P^\circ)^{0.5}} \frac{P_{EtOH}}{P_{H_2}^{0.5}} + K_4 \frac{P_{CH_3CHO}}{P^\circ} + \right. \\ \left. + K_7 \frac{P_{CH_4}}{P^\circ} + \frac{K_7 K_8}{\sqrt{K_5} (P^\circ)^{0.5}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{0.5}} + \frac{K_7 K_8 K_9}{K_5} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \right. \\ \left. + \frac{K_6 K_7 K_8 K_9 K_{10}}{K_5} \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^2} + \right. \\ \left. + \left(\frac{K_6 K_7 K_8 K_9 K_{10} K_{11} (P^\circ)^{0.5}}{K_5^{1.5}} \right) \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}} \right) \end{aligned} \quad (4.53)$$

Na Equação 4.53, o termo que multiplica a_L é o que foi chamado de *Denominador* até o momento; contudo, a forma que foi usada de fato na simulação é a da Equação

4.55, na forma de parâmetros agrupados. Além disso, a expressão de a_L que tinha sido antecipada nas seções sobre o desenvolvimento das expressões de taxa é a da Equação 4.54, com C_T , por ser uma constante desconhecida, tendo sido agrupado aos parâmetros cinéticos.

$$a_L = \frac{C_T}{\text{Denominador}} \quad (4.54)$$

$$\begin{aligned} \text{Denominador} = & 1 + \left(K_{D1} + \frac{K_{D2}}{P_{H_2}^{0.5}} + \frac{K_{D3}}{P_{H_2}} + \frac{K_{D4}P_{H_2O}}{P_{H_2}^2} + \frac{K_{D5}P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}} \right) P_{CH_4} \\ & + \left(K_{D6} + \frac{K_{D7}}{P_{H_2}^{0.5}} \right) P_{EtOH} \\ & + K_{D8}P_{CH_3CHO} + K_{D9}P_{H_2} + K_{D10}P_{CO} \\ & + K_{D11} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + K_{D12}P_{CO_2} \end{aligned} \quad (4.55)$$

4.4.3 Dependência dos Parâmetros com a Temperatura

As equações de taxa (Equações 4.48, 4.49 e 4.50) e o termo de adsorção (Equação 4.55) dependem de dois conjuntos de parâmetros agrupados: os parâmetros cinéticos (k_{rj}) e os parâmetros de adsorção (K_{Di}). Em específico, a equação de taxa do acetaldeído (Equação 4.25) depende de energia de ativação e uma constante pré-exponencial.

Os dados experimentais (Tabelas 2 a 7) trazem apenas 6 pontos para cada temperatura. Desse modo, ajustar em cada temperatura k_{rj} e K_{Di} seria impossível, pois há mais parâmetros que dados experimentais

Por isso, foram assumidas como hipóteses que: (i) os parâmetros k_{rj} e K_{Di} são função da temperatura; (ii) os parâmetros cinéticos k_{rj} obedecem à Lei de Arrhenius (Equação 4.56) e (iii) as constantes de equilíbrio de adsorção K_{Di} obedecem à Equação de van't Hoff (Equação 4.57).

$$k_j = A_j \exp\left(\frac{-E_{a,j}}{RT}\right) \quad (4.56)$$

$$K_{Di} = \exp\left(\frac{\Delta S_{ads,i}^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads,i}^\circ}{RT}\right) \quad (4.57)$$

Na Equação 4.56, A_j é o fator pré-exponencial e $E_{a,j}$ é a energia de ativação para o parâmetro k_j , enquanto que, na Equação 4.57, $\Delta S_{ads,i}^\circ$ é a entropia padrão de adsorção e $\Delta H_{ads,i}^\circ$ é a entalpia padrão de adsorção para o termo K_{Di} , sendo, para ambos os casos, R a constante universal dos gases perfeitos e T a temperatura, em K.

Desta forma, o problema de estimação de parâmetros foi transformado: o objetivo passa a ser encontrar um único conjunto de parâmetros fundamentais, sendo eles os fatores pré-exponenciais A_j e $\Delta S_{ads,i}^\circ$; as energias de ativação $E_{a,j}$ e as entalpias de adsorção $\Delta H_{ads,i}$.

Esta reparametrização faz com que o número total de parâmetros dobre, indo de 19 (7 cinéticos e 12 de equilíbrio) para 38. Por outro lado, o número de dados experimentais é multiplicado por 8 (indo de 6 para 48), e o sistema deixa de ser subdeterminado e, portanto, possível de ser ajustado.

4.5 Sistema de Equações do Reator

Combinando as equações de taxa derivadas com a equação de projeto do reator (Equação 4.19) e a definição da taxa global (Equação 4.20), obteve-se o sistema de equações diferenciais ordinárias que descreve o perfil de vazão molar ao longo do leito catalítico.

Essa combinação gera o sistema de EDOS das Equações 4.58 até 4.65. Esse sistema, junto com condições iniciais, é efetivamente a alimentação aos algoritmos de ajuste.

$$\frac{dF_{CH_3CH_2OH}}{dW} = -r'_{deh} \quad (4.58)$$

$$\frac{dF_{CH_3CHO}}{dW} = +r'_{deh} - r'_{dec} \quad (4.59)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dW} = +r'_{deh} + 3r'_{rvm} + r'_{dga} \quad (4.60)$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dW} = -r'_{rvm} + r'_{dec} \quad (4.61)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dW} = -r'_{rvm} - r'_{dga} \quad (4.62)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dW} = +r'_{rvm} - r'_{dga} + r'_{dec} \quad (4.63)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dW} = +r'_{dga} \quad (4.64)$$

$$\frac{dF_{He}}{dW} = 0 \quad (4.65)$$

4.6 Integração Numérica

Em primeiro lugar, foi usado o método de Runge-Kutta (4,5) para a integração numérica do sistema de EDOs do reator. Contudo, foram observados indícios do sistema ser *stiff*, dentre eles falha de convergência e anomalias numéricas.

Por essa observação, optou-se por usar algoritmos que tivessem métodos internos para lidar com a característica *stiff* do sistema de equações diferenciais, sendo eles o solver *ode15s* nas simulações em MATLAB, e o método BDF da função *solve_ivp* (biblioteca *scipy.integrate*) em Python.

4.7 Ajuste Paramétrico

O ajuste dos parâmetros do modelo cinético desenvolvido na Seção 4.4 foi feito pelos três métodos discutidos na Seção 3.3. Contudo, todos esses métodos necessitam de uma estimativa (ou "chute") inicial e uma função objetivo para iniciarem a busca pelo ótimo.

Uma vez que o valor de nenhum dos parâmetros era conhecido, a estimativa inicial de todos eles foi definido como o ponto médio de uma região ampla de valores fisicamente significativos. O mapeamento dessa região está mostrado no Apêndice A.

A função objetivo utilizada para todos os algoritmos de ajuste foi a Soma dos Quadrados dos Resíduos Ponderados, dada na Equação 4.66. Para todos eles, a meta era a de minimização dessa função.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j \in C} \left(\frac{y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^{sim}}{w_j} \right)^2 + \left(\frac{X_{i,EtOH}^{exp} - X_{i,EtOH}^{sim}}{w_{EtOH}} \right)^2 \right] \quad (4.66)$$

Na Equação 4.66, w_j e w_{EtOH} são os fatores de ponderação, ou pesos. Eles correspondem aos valores máximos experimentais de cada variável para o respectivo catalisador. Essa normalização é essencial para equalizar a ordem de grandeza dos dados, evitando que compostos em maior quantidade dominem o cálculo do erro. Além disso, N é o número total de pontos experimentais analisados; C é o conjunto dos produtos da reação considerados no ajuste ($C = \{H_2, CO, CH_4, CO_2, CH_3CHO\}$); $y_{i,j}^{exp}$ e $y_{i,j}^{sim}$ são, respectivamente, a fração molar experimental e simulada do componente j no ponto experimental i e $X_{i,EtOH}^{exp}$ e $X_{i,EtOH}^{sim}$ correspondem à conversão de etanol experimental e simulada no ponto i .

4.8 Estimação de Incertezas

O cálculo de incertezas foi feito pela implementação de um algoritmo de Monte Carlo. Essa implementação foi feita em Python baseada na que o grupo de pesquisa já

tinha feito em MATLAB. Ela parte da hipótese de que o modelo ajustado é perfeito. Sendo o modelo (\hat{y}) perfeito, o resíduo entre os valores preditos por ele e os pontos experimentais é igual ao erro do ruído, com média zero.

Seja y_{ik} o valor experimental da variável k no ponto experimental i , e \hat{y}_{ik} a predição do modelo com os parâmetros ótimos $\hat{\theta}$. O resíduo é definido pela Equação 4.67.

$$e_{ik} = y_{ik} - \hat{y}_{ik}(\hat{\theta}) \quad (4.67)$$

Sob hipótese de modelo perfeito, a variância populacional de cada variável k pode ser estimada pela Equação 4.68. Nessa Equação, o denominador é o número de graus de liberdade. Esse número é calculado pela subtração de N_{obs} , que é o número de condições experimentais (8) multiplicado pelo número de variáveis de saída (6) de p , que é o número de parâmetros ajustados, 38.

$$s_k^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_{exp}} e_{ik}^2}{N_{obs} - p} \quad (4.68)$$

Essa fórmula de variância pressupõe, por hipótese, que os resíduos são provenientes da mesma distribuição e que cada variável de saída é independente.

Para simular a incerteza, foram gerados N conjuntos de dados sintéticos adicionando ruído ao modelo ótimo. O ruído é amostrado pela técnica de hipercubo latino (LHS) assumindo que segue uma distribuição normal com média zero e desvio padrão s_k . A amostragem por hipercubo latino garante um melhor preenchimento de espaço do que uma amostragem aleatória simples (HELTON; DAVIS, 2003).

Cada um desses N conjuntos sintéticos é tratado como um novo experimento. E para cada um desses novos experimentos é feito um novo ajuste paramétrico, minimizando a função objetivo original (a que gerou os parâmetros ótimos $\hat{\theta}$). O algoritmo usado para essa minimização foi o método Nelder-Mead da função `solve_ivp`, do pacote `scipy.integrate` em Python.

Finalmente, o intervalo de confiança de 95 % dos parâmetros foi obtido para cada variável a partir dos valores contidos pelos percentis 2,5 % e 97,5 % de todos os N ajustes. A região de confiança graficamente foi determinada do mesmo modo, mas selecionando as curvas dentro desses mesmos percentis.

5 Resultados e Discussão

5.1 Condição de equilíbrio

Como resultado da simulação empreendida e detalhada na Seção 4.2, obteve-se as condições de equilíbrio para cada temperatura conforme reproduzidas na Tabela 9.

Tabela 9 – Vazões molares no equilíbrio, em $\mu\text{mol/s}$.

Temperatura($^{\circ}\text{C}$)	F_{H_2}	F_{CO}	F_{CH_4}	F_{CO_2}	F_{CH_3CHO}	$F_{CH_3CH_2OH}$	F_C
300	0.1166	0.0003	0.3320	0.0116	0.0000	0.0000	0.4131
350	0.2568	0.0007	0.2556	0.0051	0.0000	0.0000	0.4956
400	0.4008	0.0025	0.1851	0.0057	0.0000	0.0000	0.5637
450	0.5430	0.0084	0.1186	0.0074	0.0000	0.0000	0.6227
500	0.6631	0.0251	0.0699	0.0104	0.0000	0.0000	0.6516
550	0.7694	0.0666	0.0413	0.0143	0.0000	0.0000	0.6348
600	0.8890	0.1502	0.0263	0.0173	0.0000	0.0000	0.5632
650	1.0422	0.2874	0.0187	0.0175	0.0000	0.0000	0.4333

Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 10 – Resíduo da função objetivo do equilíbrio.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Resíduo
300	$1,29 \times 10^{-1}$
350	$8,95 \times 10^{-5}$
400	$2,14 \times 10^{-5}$
450	$1,03 \times 10^{-6}$
500	$6,12 \times 10^{-7}$
550	$4,82 \times 10^{-6}$
600	$2,81 \times 10^{-6}$
650	$2,31 \times 10^{-6}$

Fonte: Produzido pelo autor

Essa Tabela não permite visualizar tão bem quão perto cada condição experimental está do equilíbrio. Com isso em mente, foram feitos gráficos que comparam todos os dados de triagem de Braga (2016) com os dados de equilíbrio, para todas as temperaturas.

Os gráficos em questão estão mostrados nas Figuras 4 até 10. Em primeiro lugar, nota-se que nenhum dos seis catalisadores das triagens experimentais atingiu equilíbrio no leito. Isso é um ponto positivo para o ajuste paramétrico do modelo, pois todo dado experimental traz informações cinéticas.

Além disso, o uso de técnicas de otimização ao invés da resolução de um sistema de equações algébricas não-lineares para obter a condição de equilíbrio se mostrou eficaz. A Tabela 10 mostra o resíduo da função objetivo para cada temperatura ao final da otimização. Com exceção da temperatura de 300 °C, observa-se que este resíduo foi ínfimo.

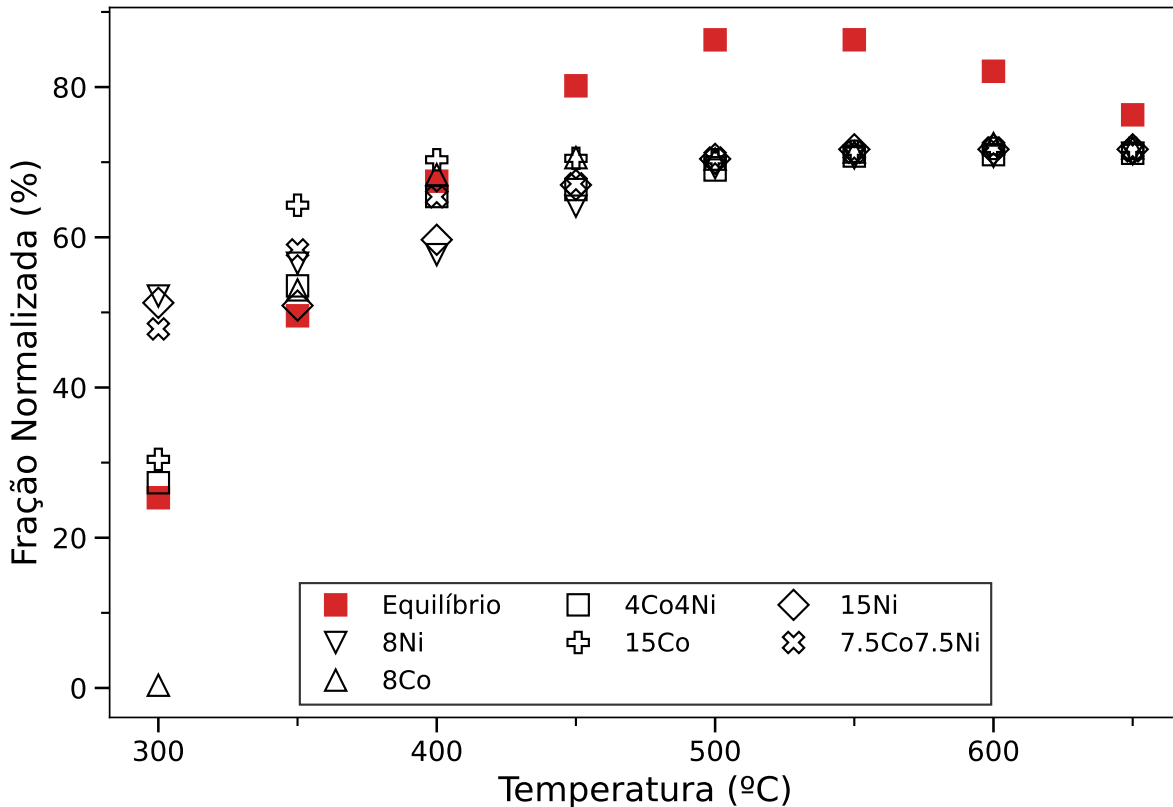


Figura 4 – Frações de equilíbrio para H₂ comparadas com o efluente do reator.

A Figura 4 revela um resultado notável: até a temperatura de 450 °C, alguns catalisadores produzem mais hidrogênio que a quantidade prevista no equilíbrio termodinâmico. Isso sugere que, com a manipulação correta dos parâmetros de reação, é possível obter um alto rendimento em hidrogênio, e ressalta a capacidade dos catalisadores sintetizados por Braga (2016) em selecionar o produto de interesse na reação de reforma a vapor do etanol. O gráfico também mostra que a produção de hidrogênio pelos catalisadores bimetálicos se aproxima mais daquela observada para os de níquel puro do que para os de cobalto puro.

De todo modo, entre 500 e 650 °C, as frações de equilíbrio superam consideravelmente as de qualquer catalisador. Por fim, nota-se a ocorrência de um pico de concentração de hidrogênio no equilíbrio na faixa de temperaturas que vai de 500 e 550 °C. Portanto, nesta faixa térmica, ainda se fazem necessários mais estudos com o sistema catalítico, buscando condições reacionais que otimizem a seletividade para H₂. Contudo, é sempre importante ressaltar que a comparação aqui feita é do equilíbrio termodinâmico com um reator diferencial, e, na realidade, o leito seria bem maior.

Na Figura 5, há uma divergência considerável entre o comportamento dos catalisa-

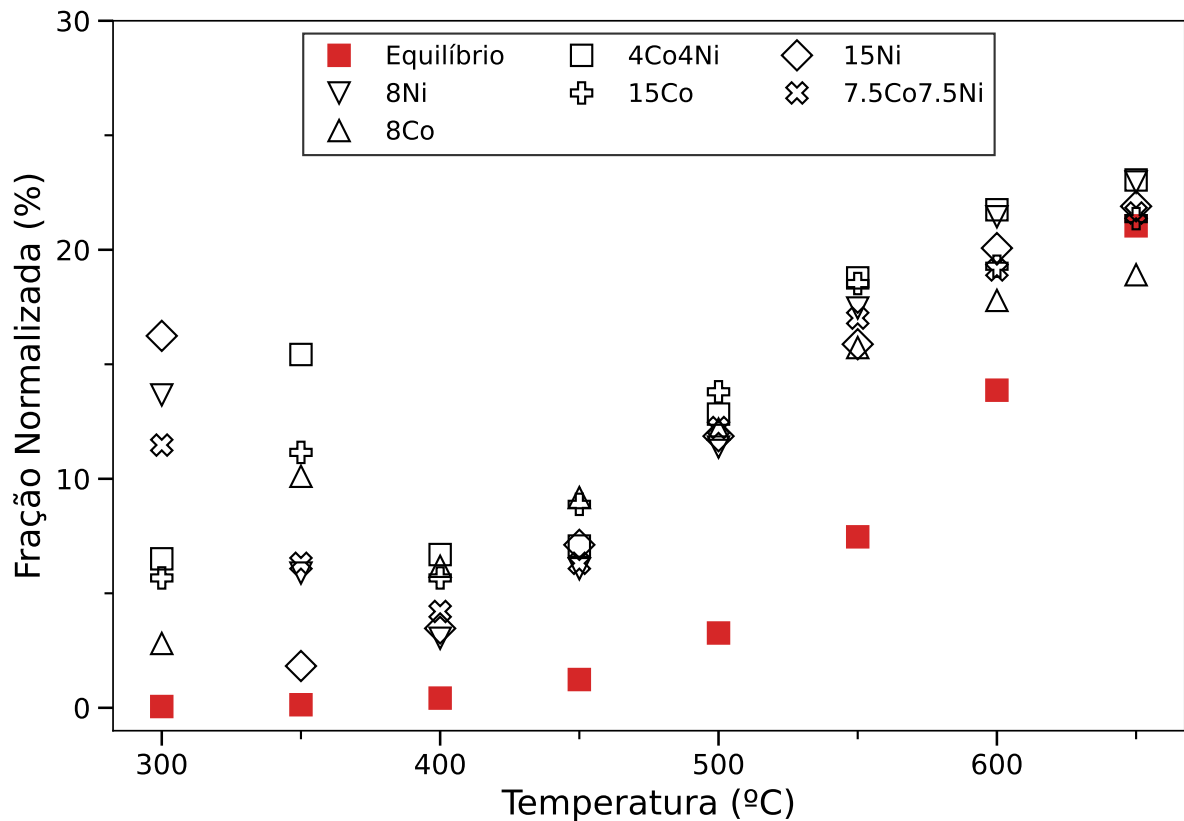


Figura 5 – Frações de equilíbrio para CO comparadas com o efluente do reator.

dores e o comportamento esperado pelo equilíbrio termodinâmico. Essa divergência ocorre a baixas temperaturas, de 300 a 400 °C. Nessas condições, todo catalisador apresenta um pico de fração normalizada de CO seguido de um vale, sendo que o pico dos catalisadores de Ni puro ocorre em 300 °C, enquanto que o pico dos catalisadores bimetálicos e de Co puro aparece em 350 °C. O equilíbrio, para a mesma condição, mostra uma fração próxima de zero. De todo modo, a partir de 450 °C, os dados experimentais seguem a mesma tendência dos de equilíbrio, com um aumento da fração de CO no efluente conforme aumenta a temperatura. A 650 °C, há uma aproximação grande entre equilíbrio e dados experimentais para o monóxido de carbono.

Entretanto, observa-se também que, com exceção do catalisador 8Co a 650 °C, sempre há maior fração molar nos dados experimentais do que o previsto no equilíbrio. Ainda que um panorama mais amplo deva ser considerado antes de uma conclusão acerca deste comportamento (principalmente porque, quando se analisam frações, distorções são comuns), isto é um indicativo de que as condições experimentais, incluso o tempo de residência, podem ser ainda mais otimizadas a fim de aumentar a seletividade para H₂, uma vez que CO pode formar hidrogênio pela reação de deslocamento gás-água.

A Figura 6, que compara as frações normalizadas de metano no equilíbrio com as obtidas experimentalmente, mostra também um comportamento divergente a temperaturas mais baixas (entre 300 e 400 °C). Similar ao caso do CO, os dados experimentais de todos

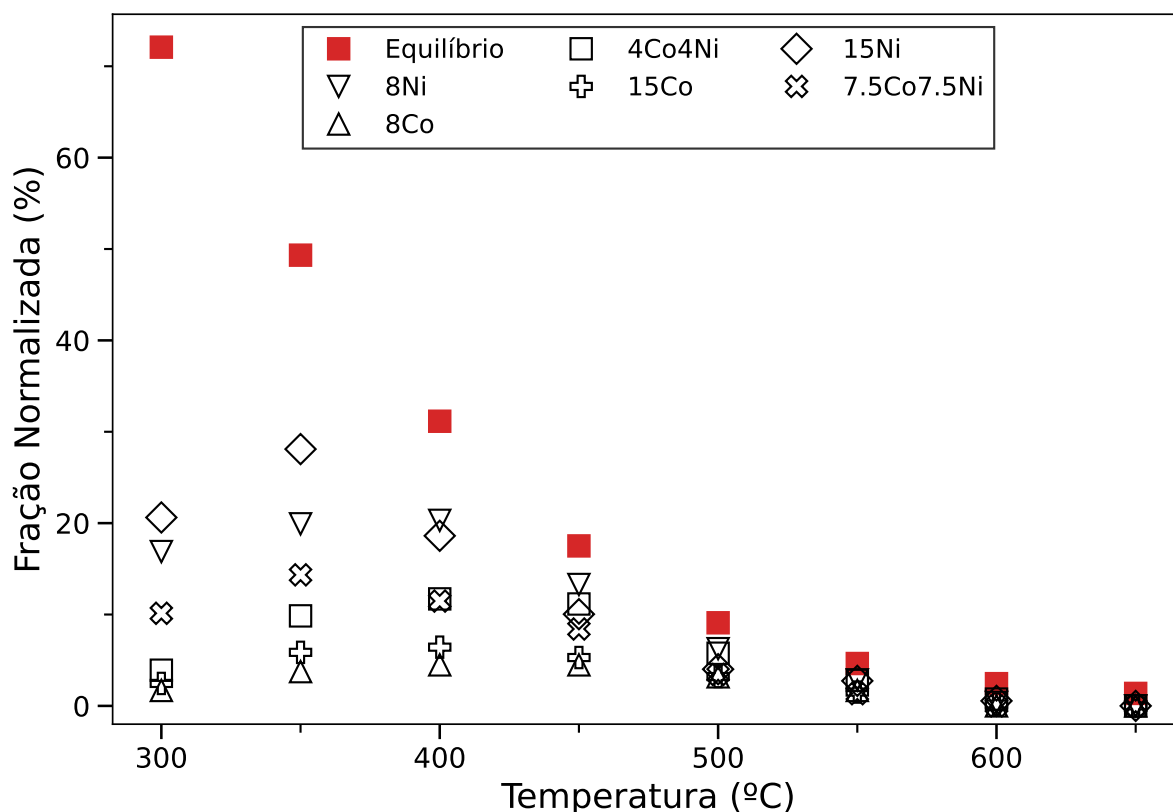


Figura 6 – Frações de equilíbrio para CH_4 comparadas com o efluente do reator.

os catalisadores apresentam um pico de fração nesta faixa térmica. A partir de 450 °C, as tendências para os catalisadores e o equilíbrio é a mesma.

Porém, nota-se que, diferente do caso do CO , as frações de CH_4 sempre estão abaixo das de equilíbrio, e sua distância é maior deste a temperaturas menores (de 300 a 400 °C). Isto corrobora com a observação feita para o gráfico de frações de H_2 , em que a seletividade a este produto se mostrou maior nesta mesma faixa de temperatura.

Por fim, destaca-se também que a tendência dos catalisadores de Ni puro em ter maior seletividade para CH_4 que os de Co puro, conforme comentado na Seção 3.2.1, é seguida para os dados experimentais de Braga (2016). Nesse aspecto, os perfis dos catalisadores bimetálicos tendem mais aos de cobalto puro, o que é um ponto positivo, uma vez que menor seletividade a CH_4 é desejável, já que o metano pode ser convertido em H_2 no reator.

O caso da Figura 7, que compara as frações molares do CO_2 entre equilíbrio e dados experimentais, é onde as maiores divergências são observadas. Termodinamicamente, se espera uma produção muito baixa dessa espécie a qualquer temperatura, sendo que a maior fração observada no equilíbrio foi de 2,53 % a 300 °C. Contudo, os dados de triagem catalítica mostram um perfil diferente: um aumento da fração de dióxido de carbono no efluente até a temperatura de 450 °C, seguido por uma tendência de diminuição dessa fração nas demais temperaturas. Uma possível explicação para esse fenômeno é que, a

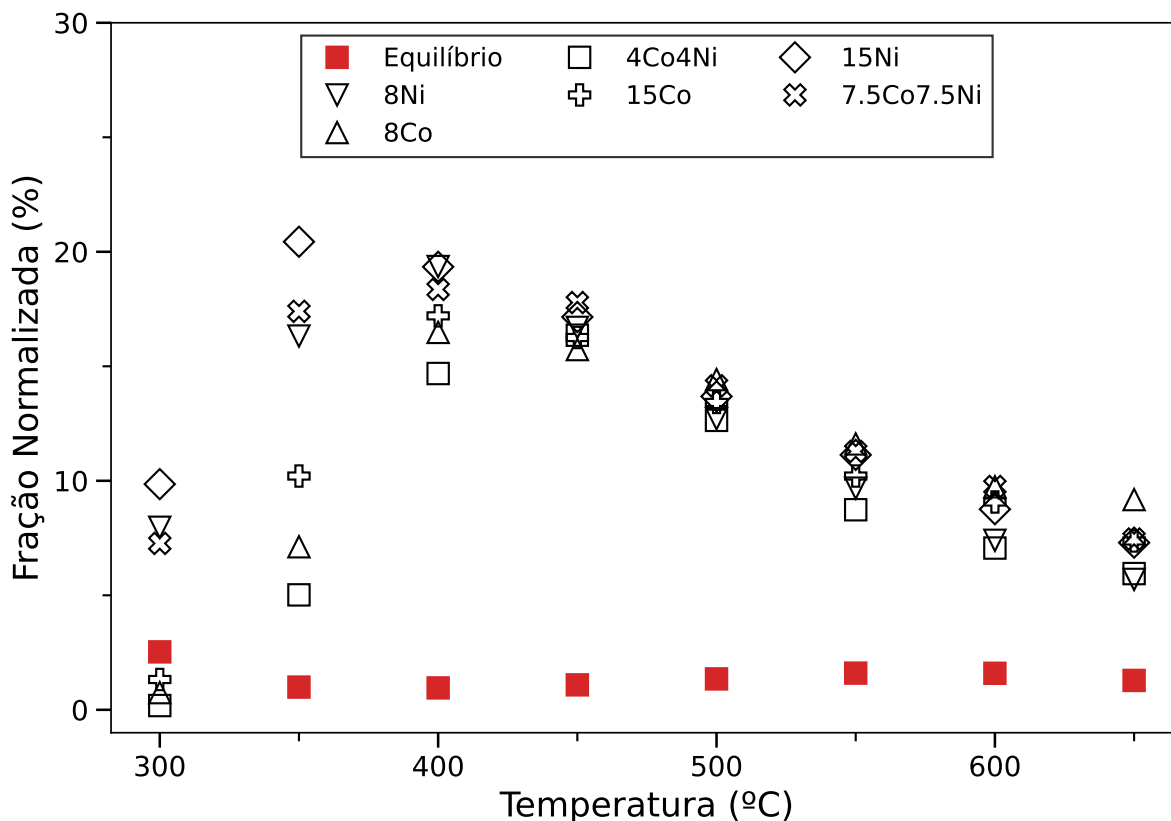


Figura 7 – Frações de equilíbrio para CO_2 comparadas com o efluente do reator.

temperaturas mais baixas, a reação de deslocamento gás-água (único modo de produzir CO_2 segundo o modelo cinético) é favorecida. Como essa reação também produz hidrogênio, isso é um aspecto positivo de desempenho catalítico, corroborado pela coincidência dos picos de CO_2 com os patamares de temperatura em que a fração de hidrogênio está deslocada para além do equilíbrio químico.

Para o equilíbrio químico, acetaldeído é uma espécie intermediária. Isto fica claro na Figura 8, uma vez que a vazão e a fração deste aldeído são 0 para todas as temperaturas. Contudo, as condições experimentais são tais que, até 450 °C, ainda há uma participação significativa de CH_3CHO na mistura gasosa do efluente para todos os catalisadores (sobretudo os que contêm cobalto na composição, bimetálicos ou não).

Disso, pode-se inferir que não há tempo espacial o suficiente para a conversão total de acetaldeído a baixas temperaturas, e esse aspecto poderia ser alvo de futuros estudos, já que essa é justamente a faixa térmica que mostrou maior seletividade ao hidrogênio.

No gráfico de conversão de etanol (Figura 9), o equilíbrio sempre mostra conversão completa. Porém, isso não acontece para os dados de triagem a temperaturas inferiores a 450 °C, pois principalmente os catalisadores que contêm cobalto apresentam uma baixa conversão nessa faixa. Ainda assim, cabe ressaltar nem sempre aumentar a conversão do reagente traz resultados desejáveis à seletividade do produto de interesse. Ou seja: na

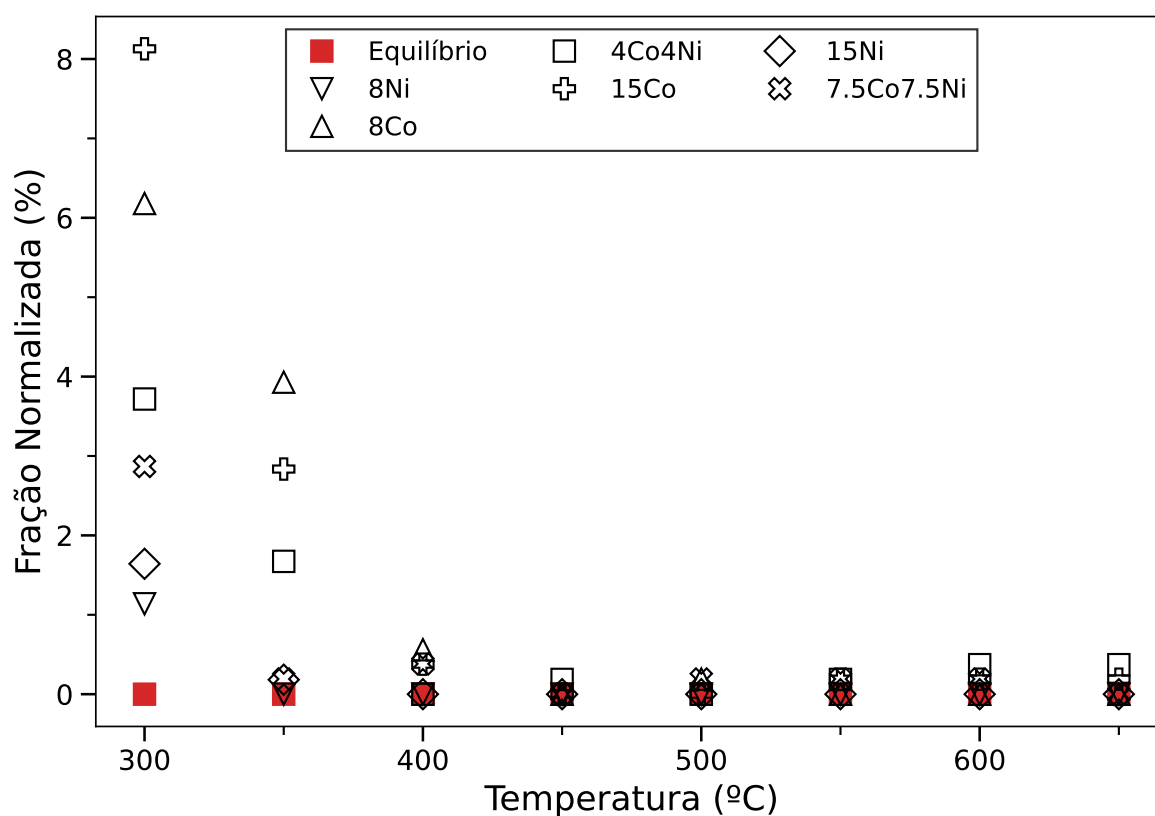


Figura 8 – Frações de equilíbrio para CH_3CHO comparadas com o efluente do reator.

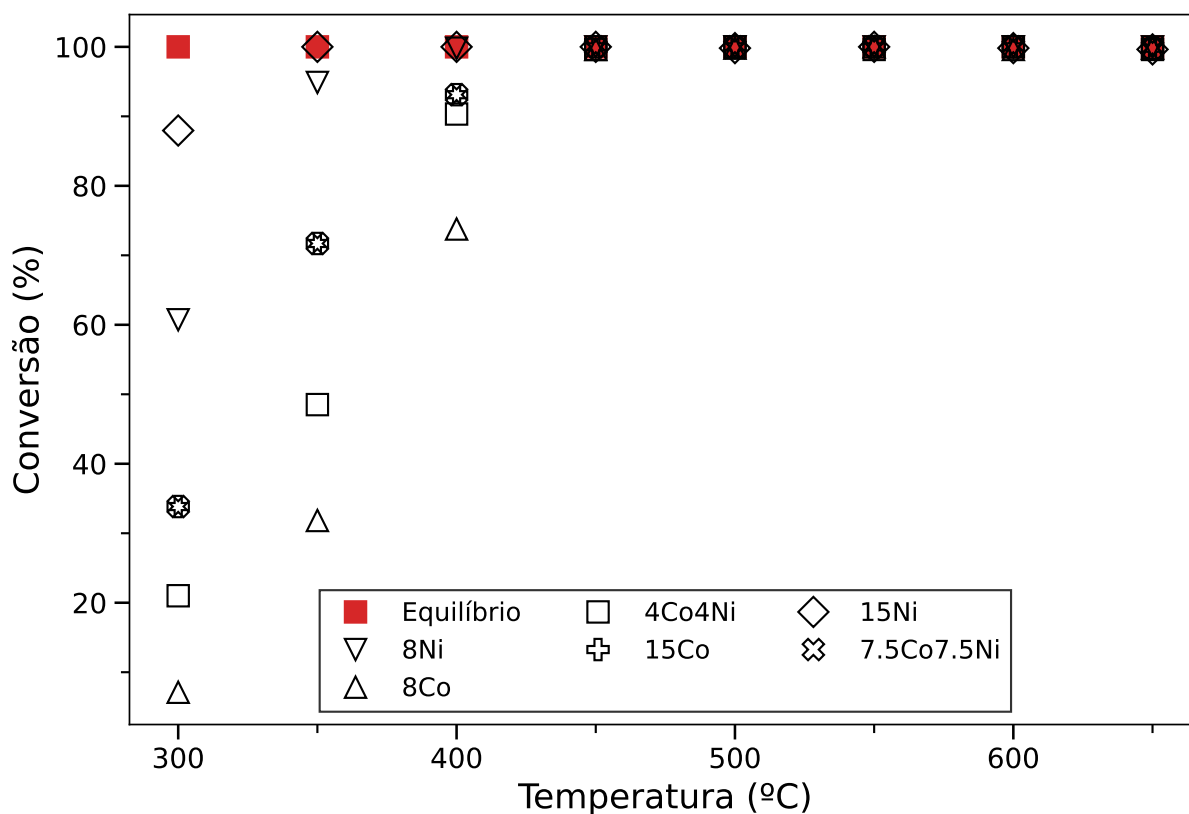


Figura 9 – Conversões de equilíbrio para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ comparadas com o efluente do reator.

busca por um ponto ótimo de operação em sistemas reais, pode ser necessário abrir mão de uma conversão total (como a prevista no equilíbrio) a fim de maximizar o rendimento em hidrogênio. De fato, nos pontos em que a conversão está aquém do equilíbrio é onde se observa a maior seletividade ao hidrogênio.

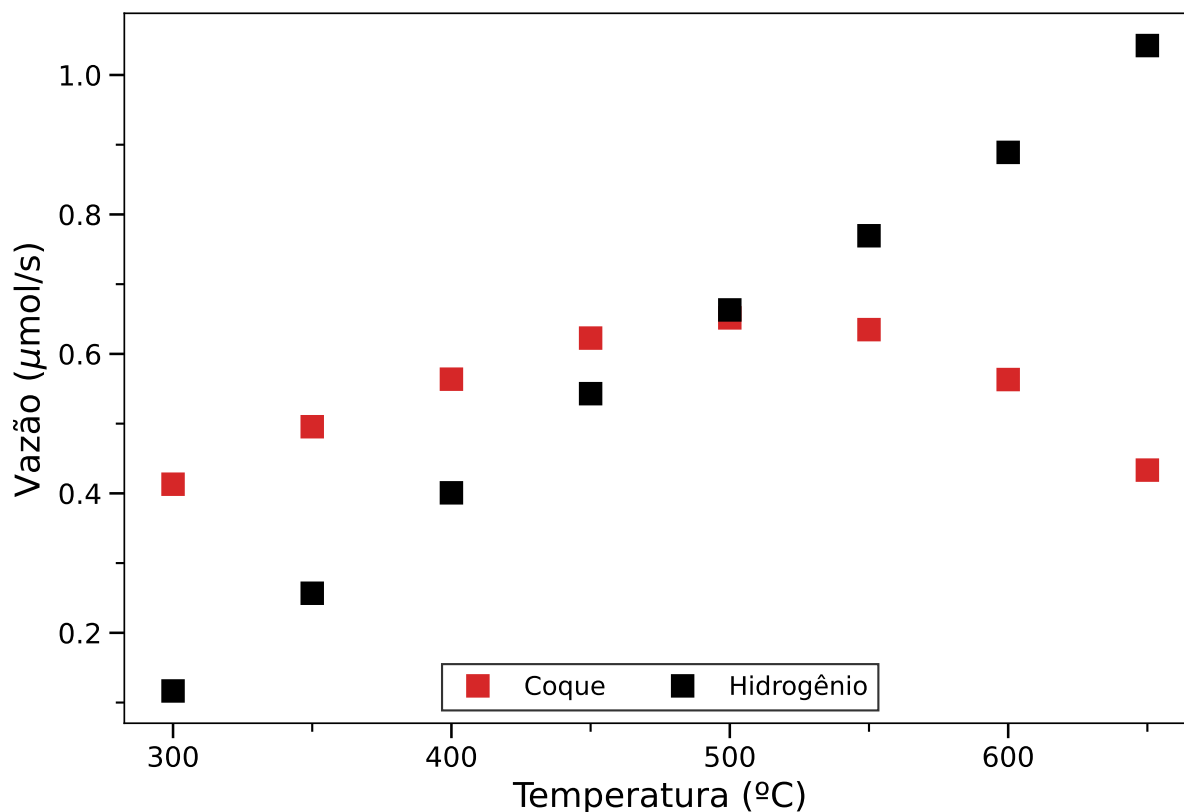


Figura 10 – Comparação de vazões de coque e H_2 no equilíbrio.

Uma espécie química não monitorada no efluente reativo experimental mas de suma importância devido ao seu efeito negativo no desempenho do catalisador é o coque. O coque não é medido diretamente, pois se deposita nos sítios catalíticos em estado sólido. A Figura 10 mostra a vazão de coque que se forma no equilíbrio, comparada com a vazão de hidrogênio nesse mesmo estado termodinâmico. A partir desta Figura, fica clara a importância do uso de suportes e promotores catalíticos que favoreçam mecanismos cinéticos sem tendência a acumular coque. Isso porque, até 500 $^{\circ}\text{C}$, a vazão de coque é maior que a de hidrogênio. Além disso, esse gráfico pode ajudar a explicar a discrepância entre equilíbrio e catalisadores nas frações de espécies gasosas contendo carbono: no equilíbrio, muito coque se forma; assim, haverá menor quantidade de CO , CO_2 e CH_3CHO prevista nessa condição do que as quantidades obtidas experimentalmente por Braga (2016).

5.2 Ajustes Paramétricos

Aqui são apresentados os ajustes paramétricos feitos pelas diferentes metodologias detalhadas na Seção 3.3. Inicialmente, o catalisador 4Co4Ni foi alvo dos ajustes, em função de ser a maior inovação do trabalho de Braga (2016) e apresentar um perfil de conversão menos rígido que os catalisadores com carga metálica de 15 %.

Após isso, a fim de averiguar se o modelo é flexível e extrapolável a catalisadores dos metais constituintes do bimetálico 4Co4Ni, foi feito o ajuste paramétrico para os dados de triagem dos catalisadores 8Co e 8Ni. Esse segundo ajuste foi feito apenas para os algoritmos que não apresentaram falhas graves na convergência da função objetivo.

5.2.1 Otimização por Mínimos Quadrados Não-Lineares

Foi feito o ajuste em MATLAB, usando do método `lsqnonlin`, para o catalisador 4Co4Ni. Os resultados obtidos para cada variável de saída estão reproduzidos nas Figuras 11a até 11f.

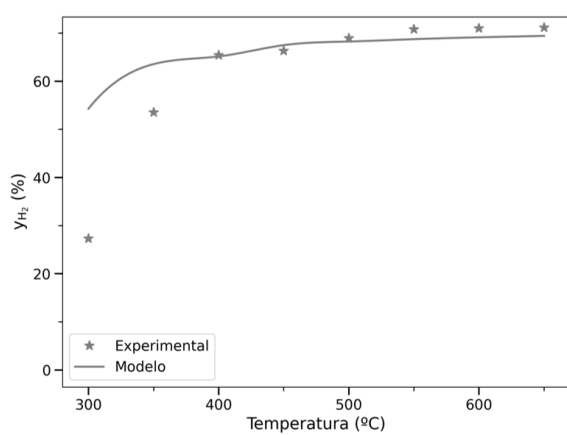
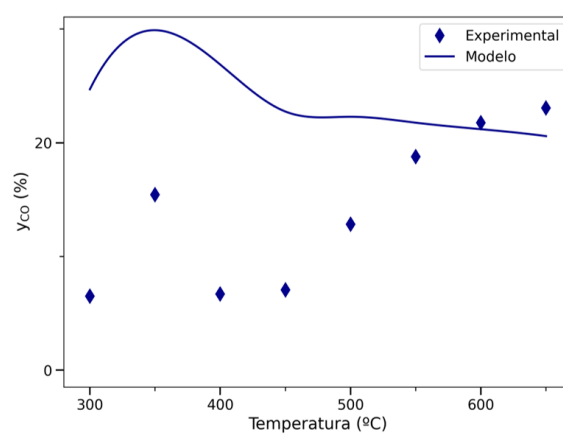
Por essas Figuras, nota-se que esse algoritmo não foi capaz de descrever qualitativamente ou quantitativamente o comportamento observado nas triagens experimentais, para quaisquer dos produtos no efluente do leite. A única variável de saída que se pode argumentar um bom ajuste qualitativo é a fração normalizada de acetaldéido. Porém, levando em conta a falta de ajuste das demais frações normalizadas e da conversão, é possível que isso tenha sido apenas uma coincidência. Ainda assim, o algoritmo fez a função objetivo convergir para um valor ótimo.

Durante a otimização, observou-se que o valor ótimo da função objetivo na condição de parada do algoritmo diferiu muito pouco do valor (ou "chute") inicial alimentado. Por isso, um motivo muito provável para essa falha de ajuste é a convergência da função objetivo para um mínimo local.

Pelas características desse tipo de algoritmo, a parada num mínimo local era uma resposta esperada. Ainda assim, os Mínimos Quadrados Não-Lineares foram utilizado em função de sua convergência rápida. Existem, no próprio MATLAB, opções da função `lsqnonlin` que poderiam auxiliar em sair desse mínimo local. Contudo, primeiro foi feita uma tentativa com os demais algoritmos apresentados na Seção 3.3.

5.2.2 Otimização por `simulannealbnd`

Ao se utilizar do algoritmo `simulannealbnd` do MATLAB, um ajuste não foi possível. O catalisador tentado aqui foi o 4Co4Ni, como para o algoritmo `lsqnonlin`. Malgrado as várias tentativas feitas, o MATLAB só retornou mensagens de erro. O diagnóstico para esse comportamento foi a tendência de certos algoritmos globais, dentre eles o próprio

(a) H₂

(b) CO

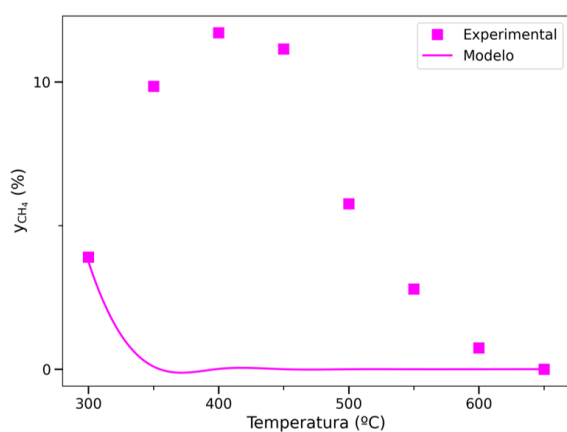
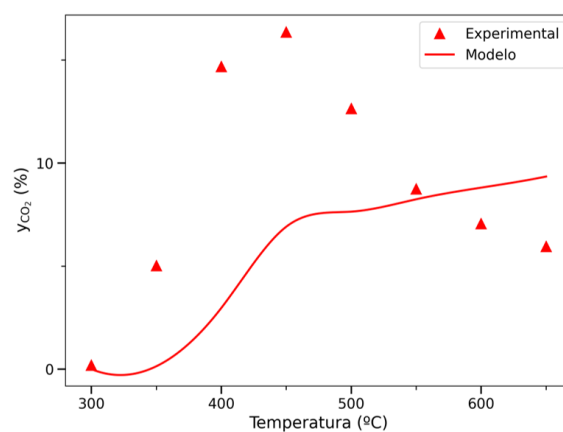
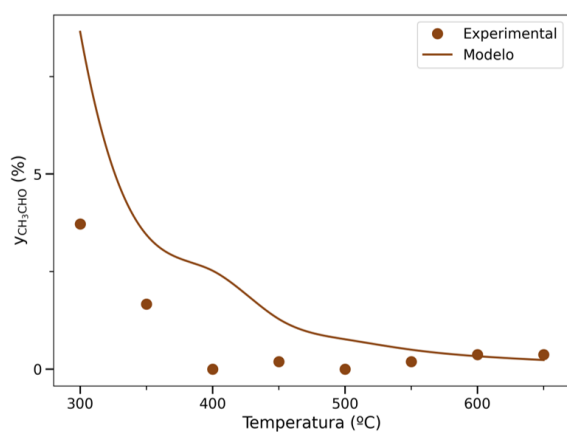
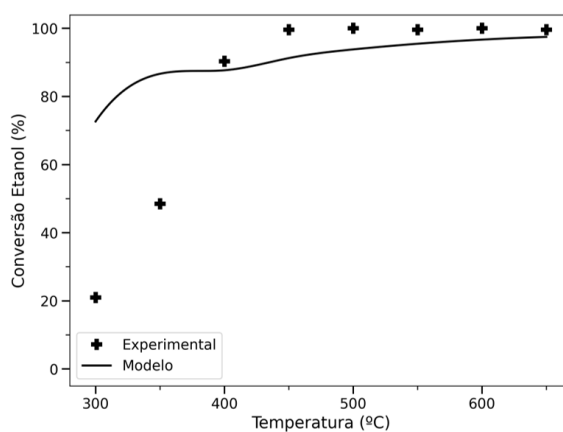
(c) CH₄(d) CO₂(e) CH₃CHO(f) CH₃CH₂OH

Figura 11 – Ajuste `lsqnonlin` para os diferentes efluentes gasosos no catalisador 4Co4Ni.

Recozimento Simulado, de serem afetados pela "maldição da dimensionalidade", como ressaltado por [Bäck, Centrum e Schwefel \(1999\)](#).

Assim como o `lsqnonlin`, existem métodos internos da função `simulannealbd` no MATLAB que poderiam permitir a convergência. Contudo, eles não foram utilizados num primeiro momento, optando-se em checar se o algoritmo evolutivo CMA-ES seria capaz de retornar uma resposta mais positiva.

5.2.3 Otimização por algoritmo evolutivo CMA-ES

Diferente dos métodos anteriores, o método evolutivo foi usado para ajuste de 3 catalisadores, pois foi o único que não apresentou falhas graves para o 4Co4Ni. Esses catalisadores foram 4Co4Ni, 8Co e 8Ni. O ajuste do catalisador 4Co4Ni está na Figura 12, o do catalisador 8Co na Figura 13 e o do Ni na Figura 14. Os parâmetros ótimos desses ajustes estão no Apêndice B.

A função objetivo no 4Co4Ni finalizou em $2,08 \times 10^{-1}$; no 8Co, em $2,94 \times 10^{-1}$ e no 8Ni em $1,53 \times 10^{-1}$. A raiz do erro quadrático médio global foi de 2,740 para o 4Co4Ni; 3,273 para o 8Co e 2,053 para o 8Ni. Estas estatísticas do ajuste estão na Tabela 11.

Tabela 11 – Função objetivo e Raiz do Erro Quadrático Médio para os ajustes por algoritmo evolutivo.

	RMSE	f_{obj}
4Co4Ni	2,740	0,2075
8Co	3,273	0,1077
8Ni	2,053	0,1532

Fonte: Produzido pelo autor

Em termos qualitativos, os ajustes para os três catalisadores foram considerados satisfatórios; isso porque o modelo foi capaz de descrever o comportamento de todas as espécies medidas no efluente do leito. Contudo, o modelo não é perfeito, e há erros sistemáticos, mais pronunciados em algumas variáveis de saída que em outras.

A fim de embasar melhor as discussões acerca desses erros do modelo, a Tabela 12 trás as métricas de coeficiente de determinação (R^2) e raiz do erro quadrático médio para cada variável, divididas por catalisadores. Nessa Tabela, foram usados quatro Algarismos significativos de maneira arbitrária como forma de visualizar os resultados.

É notável que a variável de saída com maior erro para o ajuste seja a fração normalizada de H_2 . Essa variável, nos gráficos, está mostrada nas Figuras 12a, 13a e 14a respectivamente para 4Co4Ni, 8Co e 8Ni. Seu coeficiente de determinação para o ajuste no catalisador 8Ni é o menor de todas as variáveis, num valor de 0,6275. Além disso, o RMSE

Tabela 12 – Coeficiente de determinação e raiz do erro quadrático médio para as variáveis de saída

	4Co4Ni		8Co		8Ni	
	R ²	RMSE	R ²	RMSE	R ²	RMSE
y_{H_2}	0,8521	5,432	0,9439	5,507	0,6275	4,333
y_{CO}	0,8970	2,049	0,9588	1,074	0,9376	1,746
y_{CH_4}	0,9922	0,3845	0,8721	0,6154	0,9942	0,6120
y_{CO_2}	0,9363	1,281	0,9418	1,171	0,8617	1,754
y_{CH_3CHO}	0,9614	0,2373	0,9925	0,1750	0,9952	0,02621
$X_{CH_3CH_2OH}$	0,9883	3,080	0,9740	5,567	0,9999	0,1176

Fonte: Produzido pelo autor

dessa variável é consistentemente o maior, ficando em 5,432 para o catalisador 4Co4Ni; 5,507 para o 8Co e 4,333 para o 8Ni.

Esses erros mais altos são evidenciados nos gráficos com a subestimação consistente da fração normalizada de hidrogênio, independente do catalisador que se ajusta. Exceto para a temperatura de 300 °C da Figura 13a, todas as frações de hidrogênio são subestimadas. Apesar disso, o modelo é capaz de explicar as tendências da fração normalizada de hidrogênio com o aumento da temperatura para os três catalisadores.

Uma explicação plausível para essa falha no ajuste é que, pelo fato da fração normalizada de hidrogênio estar frequentemente num valor alto, ela é preterida frente às outras variáveis de saída, uma vez que, após aplicação dos pesos na função objetivo, seu impacto para o ajuste se torna menor que o de outras. Assim, num desenvolvimento futuro, convém aplicar uma forma diferente de ponderação, uma vez que a atual se mostrou demasiadamente punitiva a uma das variáveis ajustadas.

Além dos erros na predição do hidrogênio, essa subestimação causa distorções nas outras variáveis (exceto a conversão de CH_3CH_2OH), uma vez que os resultados são mostrados na forma de frações; ou seja, se uma fração está consistentemente sendo subestimada, uma ou mais das outras estarão sendo consistentemente superestimadas.

Quando se analisa os resultados dos ajustes da fração normalizada de CO, observa-se que, para o catalisador 4Co4Ni, houve um coeficiente de determinação relativamente baixo; menor que 0,9. Analisando a Figura 12b, a razão para tal fica evidente: essa variável de saída está sendo superestimada de forma consistente, comportamento que não ocorre para o ajuste em 8Co (Figura 13b) e ocorre de forma menos pronunciada no ajuste em 8Ni (Figura 14b). De todo modo, o modelo se mostrou adaptável e capaz de descrever qualitativamente os perfis para os três casos, ainda que o comportamento dos pontos para cada um tenha sido diferente experimentalmente, já que o catalisador 8Ni apresenta um pico de fração molar normalizada de CO a 300 °C ao invés de 350 °C como nos outros

dois.

No caso da fração normalizada de metano, a correspondência entre ajuste do modelo e dados experimentais foi excelente para os catalisadores 4Co4Ni (Figura 12c) e 8Ni (Figura 14c); apresentando, para ambos os casos, um valor de R^2 superior a 0,99. Contudo, no caso do catalisador 8Co (Figura 13c), esta foi a variável de saída que resultou no menor coeficiente de determinação, sendo o único inferior a 0,9. Isso fica evidente graficamente pela distância entre a curva do modelo e os dados experimentais nas temperaturas de 350 °C, 600 °C e 650 °C.

A origem do erro pode ter relação com a escala das variáveis, uma vez que, para o 8Co, a fração normalizada não chega em 5%, enquanto que no 8Ni fica perto dos 20% e no 4Co4Ni supera os 10%. Dessa forma, malgrado a flexibilidade do modelo, ele não parece lidar tão bem com concentrações muito baixas de metano no efluente.

Tratando-se do CO₂, houve uma superestimação de fração normalizada a partir de 350 °C para todos os catalisadores; contudo, observa-se que esse comportamento foi mais pronunciado para o 8Ni (Figura 14d). De fato, foi o único ajuste para esse catalisador com coeficiente de determinação menor que 0,9. Em função do hidrogênio ter sua maior falha de ajuste precisamente no 8Ni e as duas espécies estarem correlacionadas através da reação de deslocamento gás-água, ambas as falhas de ajuste podem ter ligação e serem traçadas aos parâmetros cinéticos dessa reação, já que é a única que envolve o CO₂ na modelagem cinética desenvolvida. Nos catalisadores 4Co4Ni (Figura 12d) e 8Co (Figura 13d), o valor de R^2 fica abaixo de 0,95 e há uma superestimação das frações normalizadas; porém, menos pronunciada, mas isso corrobora com a observação feita para o 8Ni sobre a correlação entre dióxido de carbono e hidrogênio.

Para a fração normalizada de acetaldeído, há pouco o que comentar, uma vez que o modelo previu bem os dados para todos os catalisadores (Figuras 12e, 13e e 14e) e a forma da curva não se altera de maneira significativa entre eles.

Por fim, em se tratando da conversão de etanol, a única diferença significativa entre modelagem aconteceu nas temperaturas de 400 e 450 °C do catalisador 8Co (Figura 13f), nas quais a conversão foi subestimada. É notável, também, como o valor de RMSE foi baixo e o valor de R^2 próximo de 1 (0,9999) no catalisador 8Ni (Figura 14f). Nota-se que, apesar disso, os segundos maiores valores de raiz do erro quadrático médio nos casos de 4Co4Ni surgem nessa variável, mas isso se deve à sua escala antes de indicar uma baixa correspondência, uma vez que os coeficientes de determinação são maiores que 0,97 para esses catalisadores.

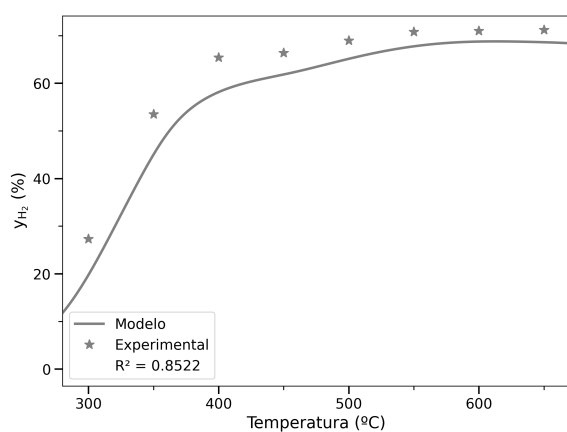
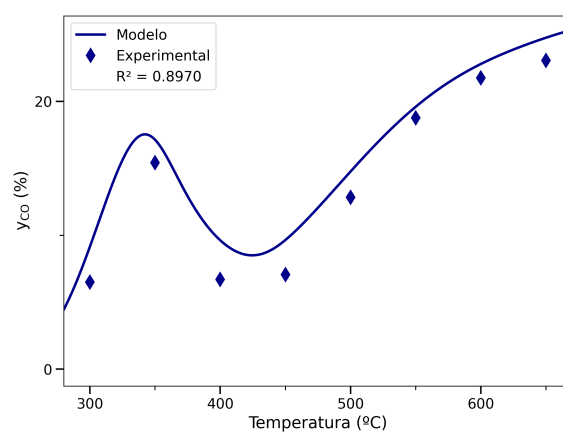
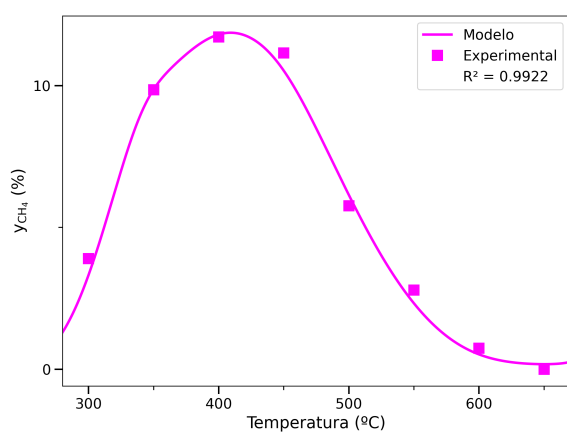
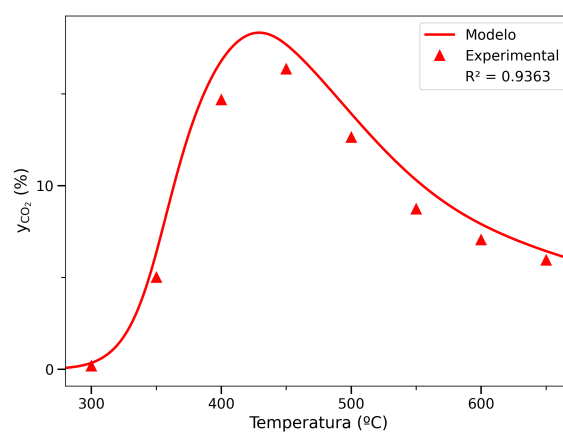
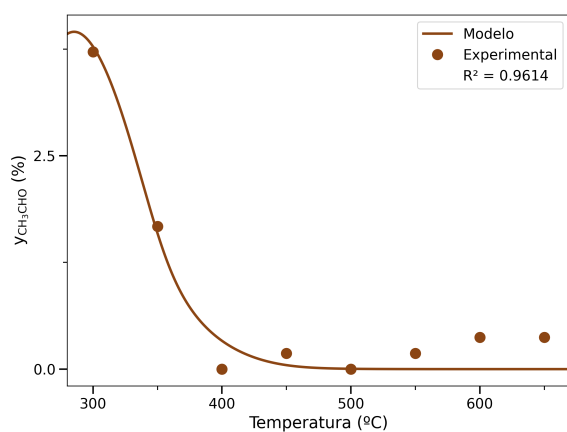
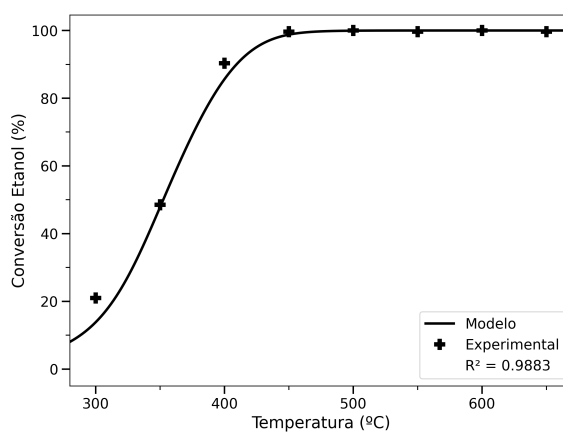
(a) H_2 (b) CO (c) CH_4 (d) CO_2 (e) CH_3CHO (f) CH_3CH_2OH

Figura 12 – Ajuste CMA-ES para os diferentes efluentes gasosos no catalisador 4Co4Ni.

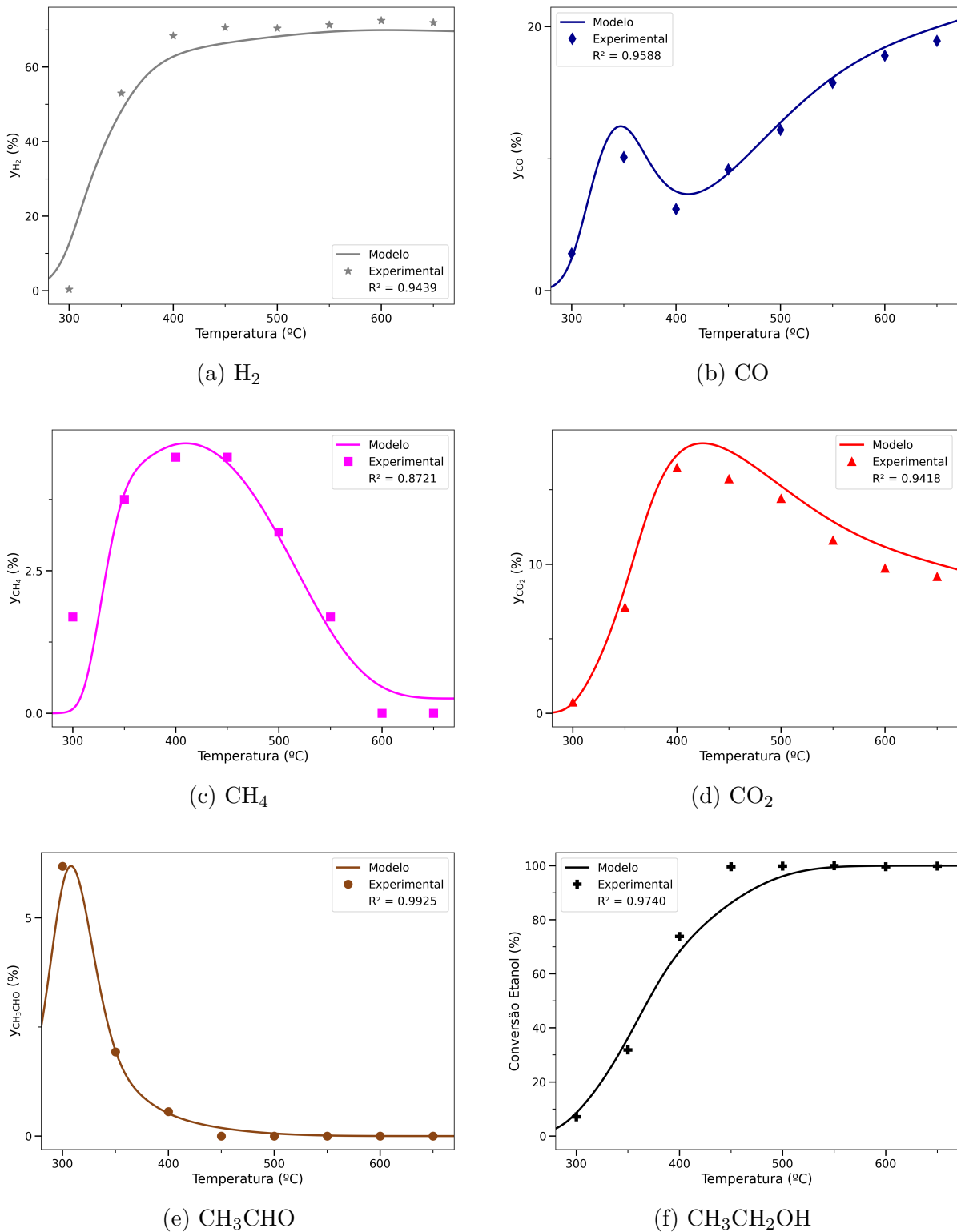


Figura 13 – Ajuste CMA-ES para os diferentes efluentes gasosos no catalisador 8Co.

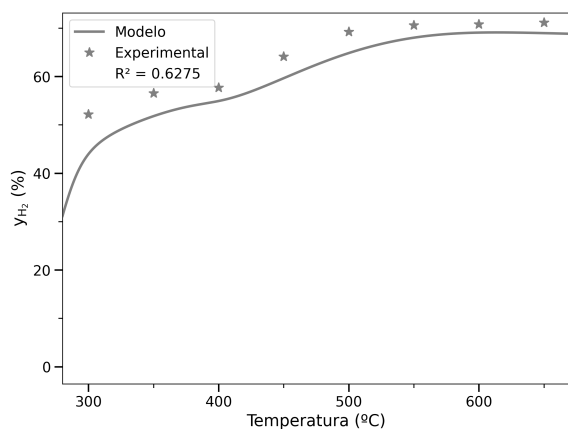
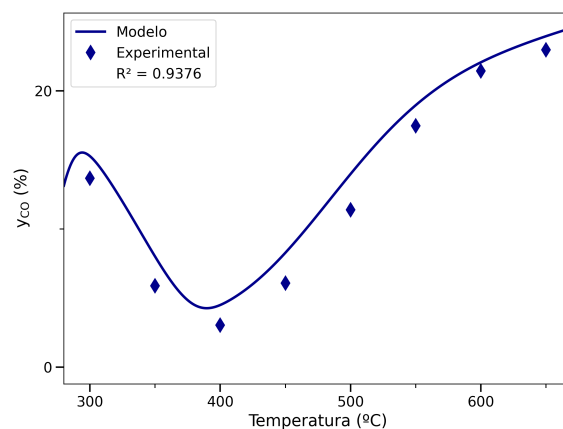
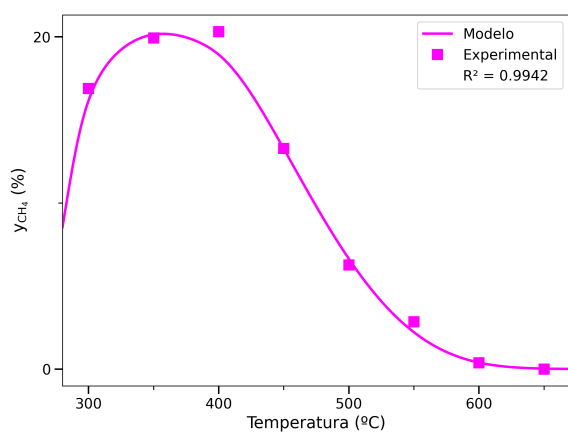
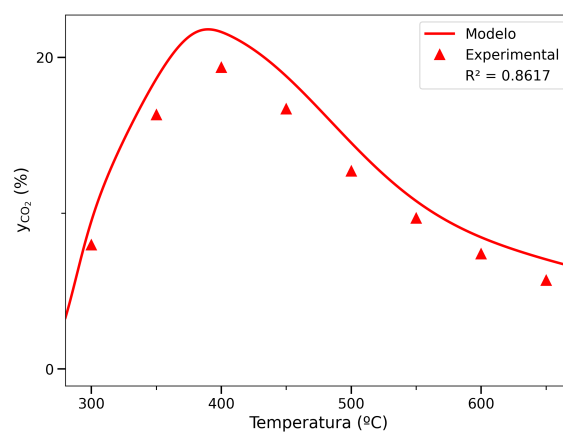
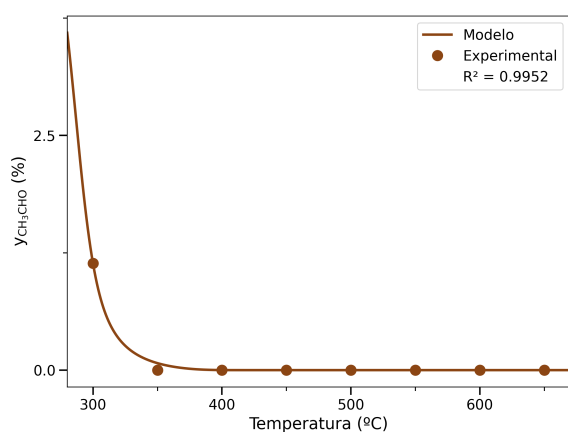
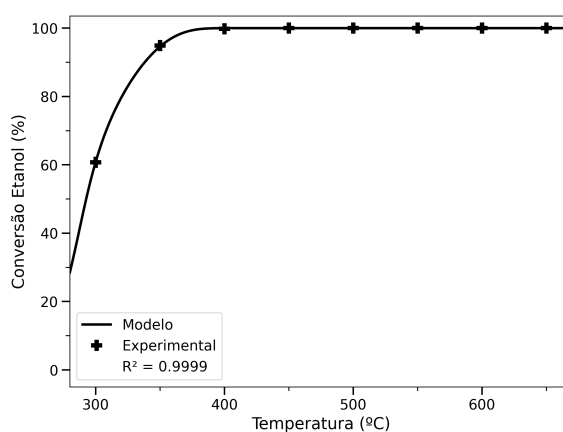
(a) H_2 (b) CO (c) CH_4 (d) CO_2 (e) CH_3CHO (f) CH_3CH_2OH

Figura 14 – Ajuste CMA-ES para os diferentes efluentes gasosos no catalisador 8Ni.

5.3 Simulação de Perfil Axial

Feito o ajuste paramétrico, foi possível simular a dinâmica dentro do leito através de seu perfil axial. Essa simulação foi feita apenas para o catalisador 4Co4Ni, que apresenta um misto de características dos 3 conjuntos de dados ajustados e, sendo bimetálico, é a grande inovação do trabalho de Braga (2016). Os resultados estão na Figura 15, para todas as temperaturas em que há dados de triagem. Diferente de outras Figuras, esta não traz frações normalizadas no eixo y, mas vazões molares em $\mu\text{mol}/s$. Além disso, o eixo x traz a massa de catalisador, em mg.

Em termos de simulação, a Figura 15 mostra que todos o conjunto de parâmetros otimizado não apresenta anomalias numéricas durante sua integração, mesmo para temperaturas em que há uma evidente rigidez do sistema, a partir de 450 °C (Figura 15d-15h). A rigidez pode ser alvo de investigações futuras, no sentido de que é possível usar outras condições de temperatura e tempo espacial que a amenizem, o que seria um fator de aceleração em termos de ajuste, uma vez que problemas rígidos tendem a ter soluções numéricas mais demoradas de suas equações diferenciais e, por conseguinte, de sua otimização.

Alguns resultados da Figura 15 chamam atenção. No que diz respeito ao acetaldeído, esse produto mostra ser um intermediário reativo a temperaturas maiores que 400 °C, sendo consumido logo após ser formado pela decomposição do etanol. No efluente, conforme esperado dos dados experimentais, há apenas traços desse aldeído em temperaturas superiores a 450 °C. Esse comportamento diferente das outras espécies pode estar relacionado com a hipótese adotada na modelagem, que trata a única reação que consome acetaldeído como uma pirólise.

O hidrogênio, produto de interesse da reforma a vapor do etanol, é a espécie cujo comportamento no leito chama mais atenção. A 300 °C (Figura 15a), sua vazão (e, por conseguinte, fração) na saída é modesta comparada ao etanol, que não tem conversão alta nessa temperatura. Porém, já a 350 °C (Figura 15b), o hidrogênio é a espécie com maior fração no efluente, e isso se consolida aproximadamente na metade do leito. De 400 °C a 650 °C (Figuras 15c-15h), este gás se torna a espécie mais abundante no leito logo no início deste, sendo formado de maneira quase que instantânea já a 500 °C. O que esse comportamento mostra é que pode ser possível um rendimento e seletividade altas de hidrogênio, em temperaturas maiores que 400 °C, utilizando-se de uma massa menor de catalisador (ou seja, um menor tempo espacial do que o utilizado por Braga (2016)). De fato, a 600 °C e 650 °C (Figuras 15g e 15h), a derivada primeira da vazão de hidrogênio em função de tempo espacial se aproxima de 0; ou seja, a taxa líquida de reação tende a 0 nessas condições.

Um outro comportamento interessante é a alternância entre as vazões de CO e CO₂ ao longo do tempo espacial, evidenciando o papel desempenhado pela reação de deslocamento gás-água no sistema. Essa alternância aparece mais claramente a 400 °C (Figura 15c) e 450 °C (Figura 15d), temperaturas nas quais a vazão de dióxido de carbono supera a de monóxido no efluente. A 500 °C (Figura 15e), as vazões desses dois gases são praticamente iguais e, a partir de 550 °C (Figura 15f), a vazão de monóxido de carbono no efluente é sempre maior, ainda que, internamente, em tempos espaciais menores, o CO₂ supere o CO. Esse comportamento está fortemente atrelado ao caráter exotérmico do deslocamento gás-água, cujo equilíbrio é deslocado para a formação de CO em temperaturas mais elevadas, além do fato do monóxido de carbono participar de um número maior de reações no mecanismo cinético. Pensando em um aumento de escala do processo, pode-se explorar justamente as condições de temperatura e tempo espacial que maximizem a formação de CO₂. Como o CO é um gás altamente tóxico, ele se torna um subproduto indesejável. Em contrapartida, a despeito do próprio CO₂ ser um gás de efeito estufa, sua origem a partir da reforma do etanol (que tem produção renovável por biomassa) garante uma pegada de carbono praticamente neutra ao processo.

O etanol, reagente limitante no sistema, é consumido instantaneamente a partir de 500 °C (Figura 15e). Esse comportamento é um fator de alerta, pois nem sempre a conversão total do reagente limitante leva à melhor seletividade e rendimento do produto de interesse, uma vez que, a partir do momento que a conversão é de 100 %, as reações paralelas e consecutivas se tornam dominantes no sistema. Assim, na busca de uma condição ótima de reação, a relação entre conversão de etanol para seletividade e rendimento de hidrogênio para um tempo espacial e temperatura fixados deve ser um dos parâmetros de maior atenção. De fato, já se observa uma queda de rendimento do hidrogênio na temperatura de 650 °C (Figura 15h), o que suporta o ponto levantado.

Por fim, em se tratando de CH₄, é a espécie em que a temperatura afeta de forma mais significativa o perfil de vazão. A 300 °C e 350 °C (Figuras 15a e 15b), sua vazão aumenta conforme aumenta o tempo espacial; a 400 °C (Figura 15c), a vazão atinge um patamar aproximadamente no meio do leito e fica constante até o efluente; acima de 450 °C (Figura 15d), a vazão de metano atinge um pico e decresce, culminando em ficar próxima de 0 no efluente a partir de 550 °C (Figura 15f). Por conter 4 átomos de hidrogênio que poderiam ser convertidos em moléculas de H₂, é sempre desejável que seja totalmente consumido; contudo, os aspectos levantados anteriormente devem ser levados em consideração e equilibrados a fim de que a produção de hidrogênio, e não o consumo de metano, seja otimizada.

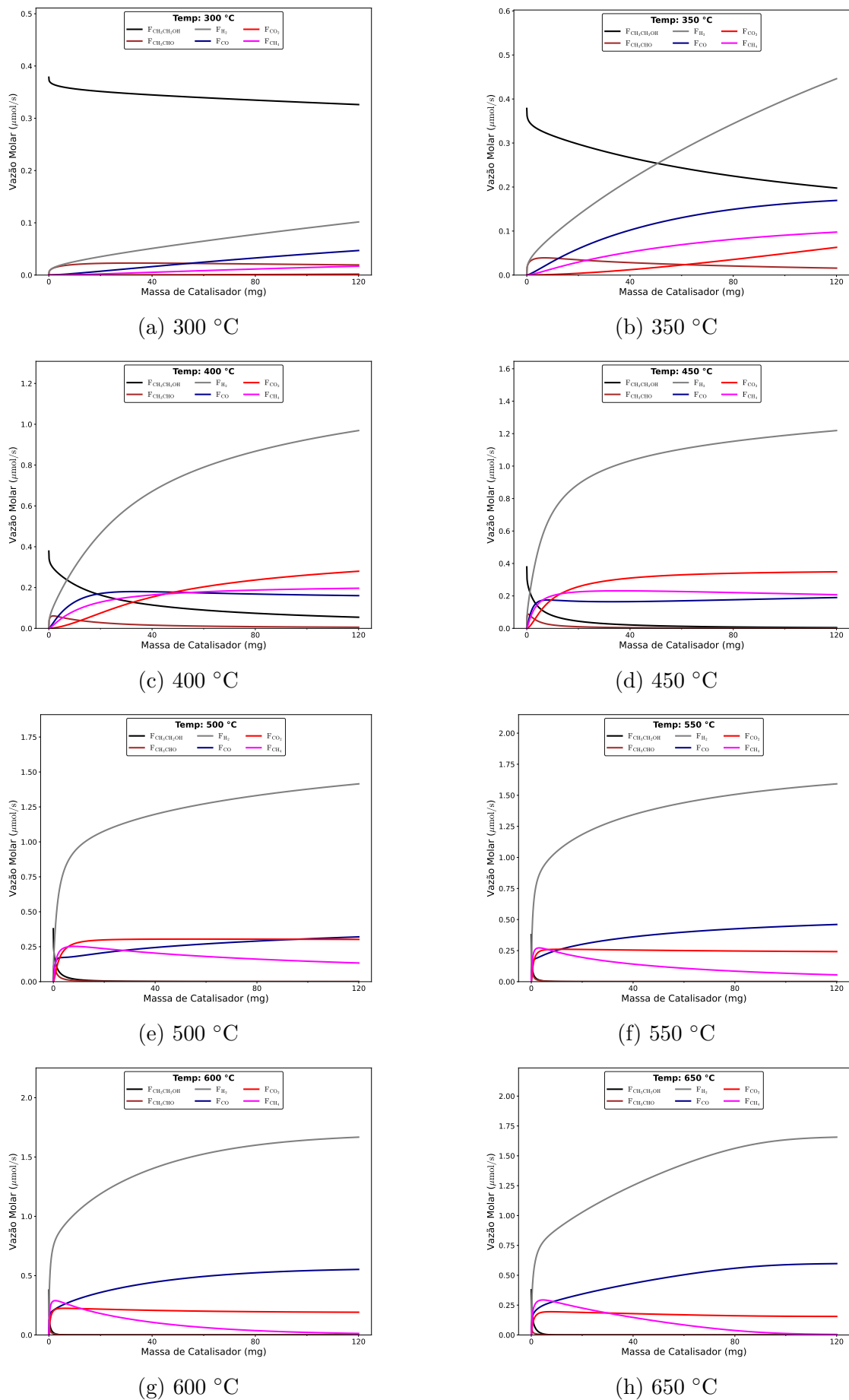


Figura 15 – Simulação de perfil axial para o catalisador 4Co4Ni.

5.4 Estimação de Incertezas

Como apenas o algoritmo CMA-ES retornou um ajuste considerado como satisfatório, as incertezas serão estimadas só para ele. O N usado para o cálculo das incertezas foi de 500. As regiões de confiança para as variáveis de saída estão em gráficos nas Figuras 16, 17 e 18 respectivamente para 4Co4Ni, 8Co e 8Ni. Os intervalos de confiança de 95 % para todos os parâmetros estão no Apêndice C, para todos os catalisadores.

Ainda que a região de confiança seja bastante estreita, ela reproduz os erros sistemáticos do modelo, que foram discutidos na Seção 5.2; ou seja, a hipótese de que o modelo é perfeito (fundamental para a aplicação do algoritmo de Monte Carlo) se mostra fraca. Um exemplo claro disso é que a fração de hidrogênio continua sendo subestimada pelo modelo em todos os catalisadores, do mesmo modo que as frações de CO e CO₂ continuam a ser superestimadas, mesmo com os limites das regiões de confiança levados em conta.

Graficamente, as regiões de confiança do catalisador 8Co (Figura 17) se mostram mais largas que a dos demais, o que é um indicativo de que a variância do modelo para esse catalisador é maior. Num comportamento diametralmente oposto, as regiões de confiança do catalisador 8Ni (Figura 18) são demasiadamente estreitas, indicando uma pequena variância entre dados experimentais e ajuste. Essa diferença tem relação com o fato do 8Ni ser o catalisador que melhor descreve a conversão de etanol e o 8Co o que tem menor correspondência, pois a conversão é a variável com maior peso no cálculo da variância, em função de ficar próxima de 1 em mais de metade das temperaturas.

Um comportamento anômalo é que o intervalo de confiança para o CH₄ começa a aumentar em temperaturas mais altas nos catalisadores 4Co4Ni (Figura 16c) e 8Ni (Figura 18c). Contudo, a região dessa aparente divergência é uma extrapolação, e não se tem conhecimento de como o sistema real se comporta experimentalmente nela.

Em termos de significância dos parâmetros, as Tabelas do Apêndice C indicam que 8 parâmetros do catalisador 4Co4Ni têm sua região de confiança cruzando o zero. No 8Co, 5 parâmetros cruzam o zero, e no 8Ni, 7 parâmetros. Isso é um indicativo de que o modelo poderia ser reparametrizado para cada catalisador, retirando os parâmetros sem significância e refazendo o ajuste sem eles. Porém, fazer isso diminui ainda mais os graus de liberdade para o ajuste, e num desenvolvimento futuro dessa modelagem seria conveniente

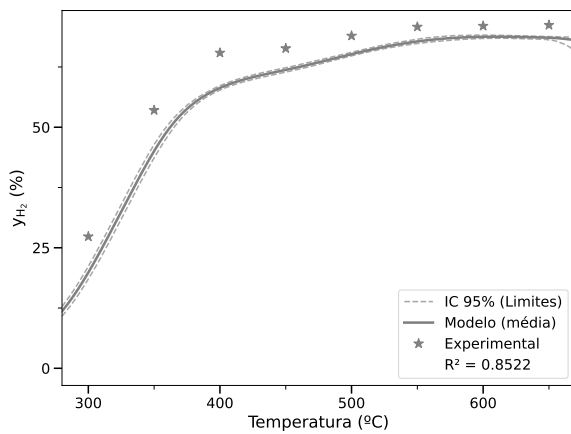
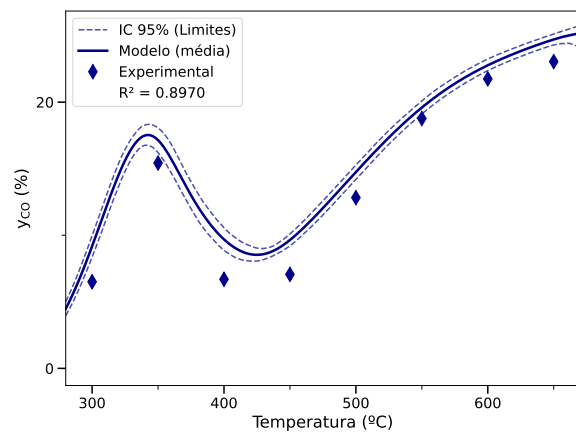
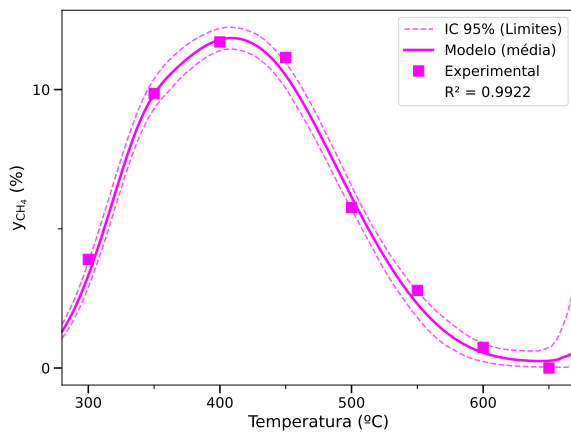
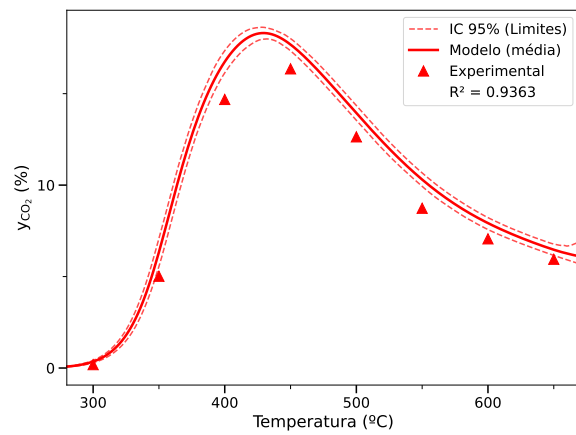
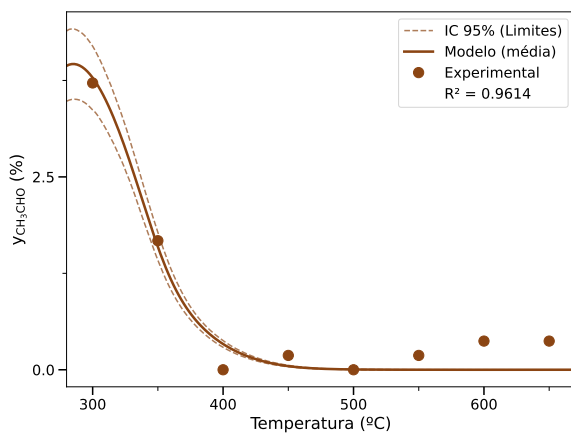
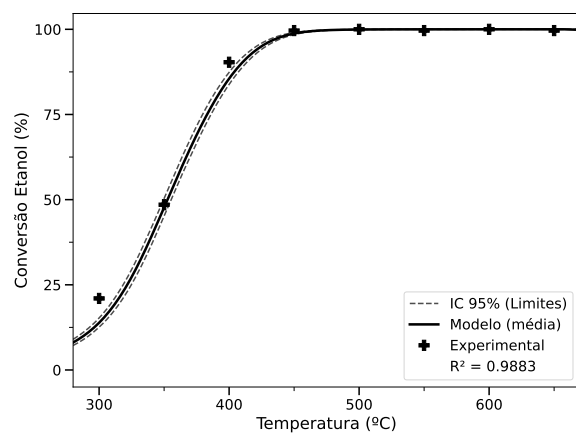
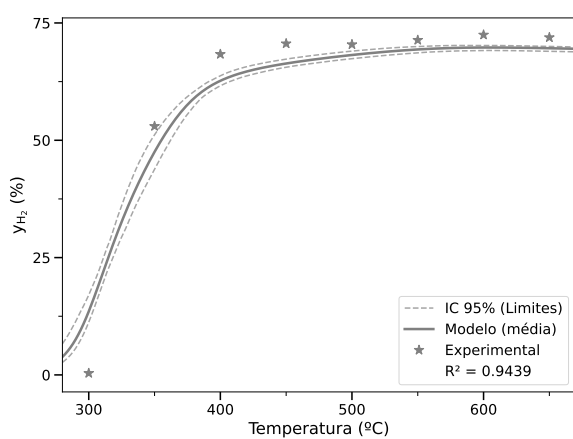
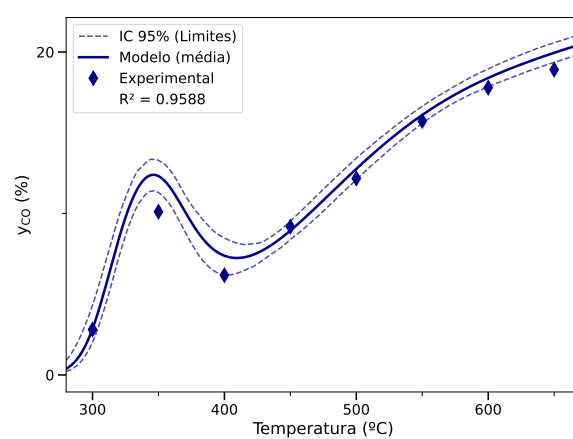
(a) H_2 (b) CO (c) CH_4 (d) CO_2 (e) CH_3CHO (f) CH_3CH_2OH

Figura 16 – Regiões de confiança para o catalisador 4Co4Ni.

(a) H_2 

(b) CO

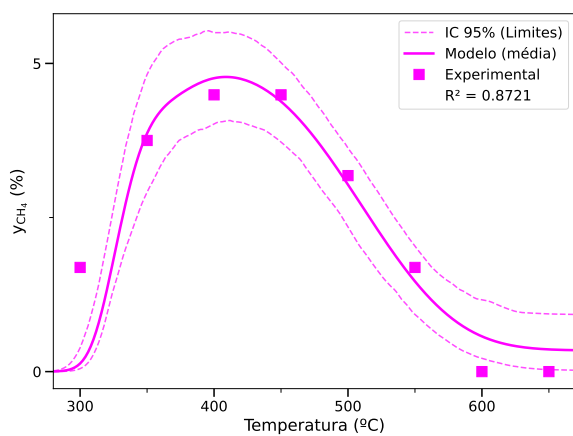
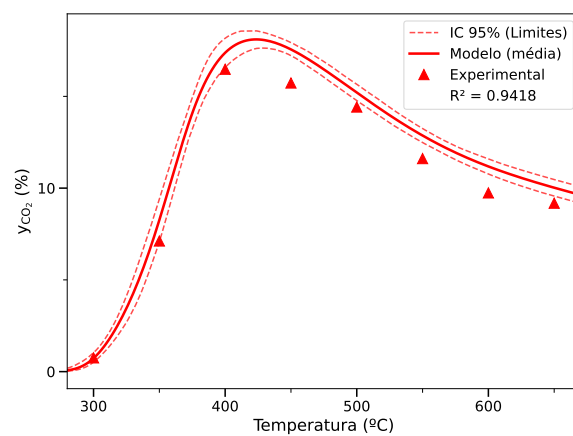
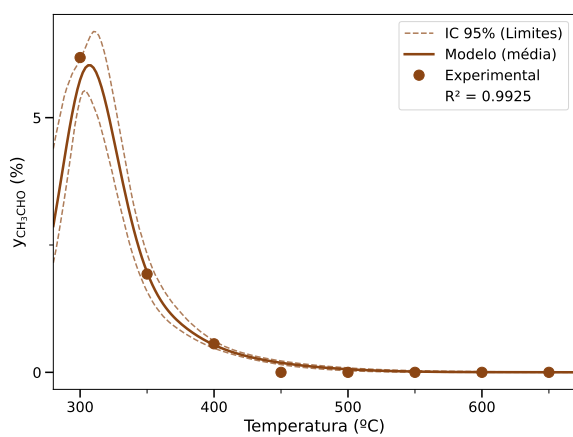
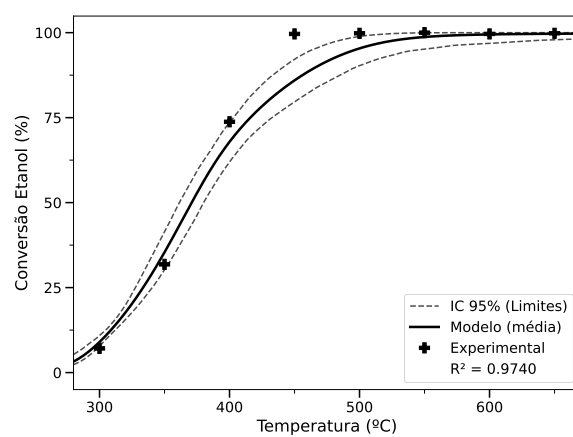
(c) CH_4 (d) CO_2 (e) CH_3CHO (f) CH_3CH_2OH

Figura 17 – Regiões de confiança para o catalisador 8Co.

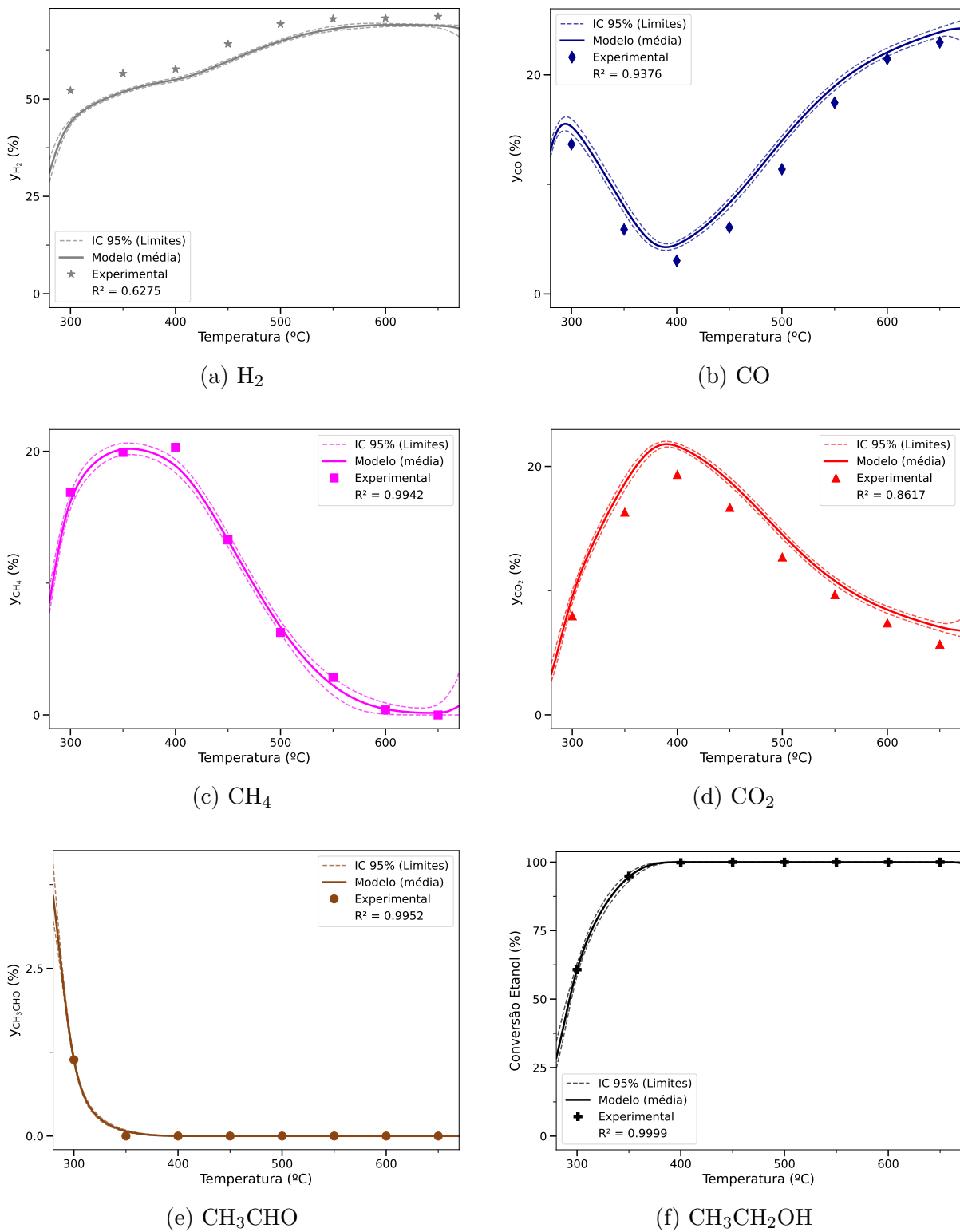


Figura 18 – Regiões de confiança para o catalisador 8Ni.

6 Conclusões

Neste trabalho, dados experimentais de triagem catalítica para a reação de reforma a vapor do etanol foram avaliados com duas finalidades principais: a verificação das condições de equilíbrio termodinâmico e o ajuste de um modelo cinético fenomenológico capaz de descrever a formação de hidrogênio e demais co-produtos no leito. Embora a reação de reforma do etanol seja constituída de um sistema reacional de alta complexidade, foi possível propor uma rota reativa e desenvolver modelos capazes de descrever o comportamento dos efluentes, especialmente para os catalisadores 4Co4Ni, 8Co e 8Ni.

A simulação das condições de equilíbrio evidenciou que nenhum dos catalisadores nas triagens experimentais atingiu o equilíbrio químico em nenhuma das temperaturas de triagem. Esse resultado justificou a aplicação de um modelo sob controle unicamente cinético.

Em termos de ajuste paramétrico, foram avaliadas três abordagens numéricas: Mínimos Quadrados Não-Lineares, Recozimento Simulado e a Estratégia Evolutiva de Adaptação da Matriz de Covariância. O método determinístico não foi capaz de descrever qualitativamente ou quantitativamente o comportamento observado nas triagens experimentais. Em contrapartida, os ajustes computacionais pelo algoritmo evolutivo CMA-ES resultaram em modelos considerados satisfatórios para três diferentes catalisadores: 4Co4Ni, 8Co e 8Ni, que apresentaram RMSE de, respectivamente, 2,740, 3,273 e 2,053. Esses ajustes se mostraram capazes de contornar a "maldição da dimensionalidade" imposta pelo elevado número de dimensões de busca de parâmetros e enfrentada no Recozimento Simulado. Ademais, essa metodologia permitiu a estimação de incertezas através de intervalos de confiança calculados via algoritmo de Monte Carlo.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

A especificidade dos dados de triagem restringe uma compreensão cinética mais ampla do sistema. Por esse motivo, para que se possa avançar no projeto de reatores em maior escala, novos experimentos com variação das condições de pressão, temperatura e tempo espacial se fazem necessários.

Os parâmetros preliminares obtidos via CMA-ES provaram ser suficientes para fundamentar um ajuste base. Contudo, o modelo ainda deve ser refinado para que suas incertezas globais sejam diminuídas. Visando facilitar a realização de trabalhos futuros no mesmo tema, recomenda-se que os modelos aproximados aqui obtidos sejam utilizados como guia para um planejamento de experimentos não lineares.

Essa metodologia de planejamento tem por característica a iteração entre experimentos e modelagem. Um passo fundamental já foi dado para sua realização, pois foi desenvolvido aqui um modelo candidato flexível e capaz de descrever o comportamento das triagens.

Referências

AKANDE, A. et al. Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated ni-al₂o₃ catalyst in a packed bed tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 1707–1715, 09 2006. Citado na página 24.

ALI, F. M. et al. Elucidating the reaction kinetics of hydrogen generation via ethanol steam reforming using a nickel-based catalyst. *Clean Energy*, v. 9, n. 1, p. 42–51, 01 2025. ISSN 2515-4230. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/ce/zkae098>>. Citado na página 34.

ANTON, H.; RORRES, C. *Álgebra Linear com Aplicações*. 10. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. ISBN 9788582602251. Citado na página 43.

ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts*, v. 5, n. 1, p. 145–269, 2015. ISSN 2073-4344. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4344/5/1/145>>. Citado na página 30.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of h₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 176, n. 2, p. 159–176, 1999. ISSN 0926-860X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X98002440>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.

BAIG, A.; SONAL. Steam reforming of methanol, ethanol, acetic acid, acetone, and bio-oil for hydrogen generation: Catalytic and mechanistic insight. *Bioresource Technology Reports*, v. 28, p. 101980, 2024. ISSN 2589-014X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589014X24002214>>. Citado na página 33.

BECK, J. V.; ARNOLD, K. J. *Parameter Estimation in Engineering and Science*. New York: John Wiley & Sons, 1977. Citado na página 51.

BEPARI, S.; SARKAR, J. J.; PRADHAN, N. C. Kinetics of ethanol steam reforming over ni/olivine catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, v. 47, n. 72, p. 30843 – 30860, 2022. ISSN 03603199. Cited by: 17. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85125456737&doi=10.1016%2fj.ijhydene.2022.02.032&partnerID=40&md5=e47e5a15b6ea93eab7ec05bdc47ea5ae>>. Citado na página 23.

BIČÁKOVÁ, O.; STRAKA, P. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 16, p. 11563–11578, 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912011901>>. Citado na página 29.

BRAGA, A. H. *Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Co - Ni/MgAl₂O₄: propriedades estruturais e catalíticas em função da temperatura de reação*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, 2016. Citado 19 vezes nas páginas 13, 24, 27, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 39, 41, 42, 57, 58, 60, 63, 64 e 72.

- BRAGA, A. H. et al. Steam reforming of ethanol using ni-co catalysts supported on mgal₂o₄: Structural study and catalytic properties at different temperatures. *ACS Catalysis*, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 4, p. 2047–2061, fev. 2021. ISSN 2155-5435. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- BäCK, T.; CENTRUM, I.; SCHWEFEL, H.-P. Evolutionary computation: An overview. 03 1999. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 66.
- CHEN, W.-H. et al. Design of experiment for hydrogen production from ethanol reforming: A state-of-the-art review. *Fuel*, v. 342, p. 127871, 2023. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236123004842>>. Citado 3 vezes nas páginas 25, 30 e 47.
- CHEN, W.-H.; UBANDO, A. T.; CALAPATIA, A. M. A. Advancing sustainable hydrogen: A critical review of heat-integrated ethanol steam reforming systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 219, p. 154113, 2026. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319926007500>>. Citado na página 31.
- COLOMBAROLI, T. *Ecological and Exergetic Analysis of Hydrogen Production in a Sugar-Ethanol Plant*. 2011. Citado na página 30.
- Companhia Nacional de Abastecimento (Conab). *Acompanhamento da Safra Brasileira: Cana-de-Açúcar, Safra 2025/26 - 2º Levantamento*. Brasília, DF, 2025. v. 13, n. 2, 1-62 p. Citado na página 31.
- CONTRERAS, J. et al. Catalysts for h₂ production using the ethanol steam reforming (a review). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 33, p. 18835–18853, 2014. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914023726>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 34, p. 11094–11111, 2015. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914034119>>. Citado na página 29.
- EDGAR, T.; HIMMELBLAU, D.; LASDON, L. *Optimization of Chemical Processes*. McGraw-Hill, 2001. (McGraw-Hill chemical engineering series). ISBN 9780072402964. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=PqBTAAAAMAAJ>>. Citado na página 24.
- FENG, X. et al. A mini review on recent progress of steam reforming of ethanol. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 23991–24002, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D3RA02769D>>. Citado na página 31.
- FLETCHER, C. J. M.; HINSHELWOOD, C. N. The thermal decomposition of acetaldehyde and the existence of different activated states. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 141, n. 843, p. 41–55, 1933. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1933.0102>>. Citado na página 48.
- FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Fifth edition. Boston: Prentice Hall, 2016. Citado na página 47.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B.; WILDE, J. D. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 3rd. ed. Hoboken: Wiley, 2010. Citado na página 46.

GIANNAKAKIS, G. et al. Mechanistic and electronic insights into a working niau single-atom alloy ethanol dehydrogenation catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, v. 143, n. 51, p. 21567–21579, 2021. PMID: 34908398. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.1c09274>>. Citado na página 48.

HANSEN, N.; OSTERMEIER, A. Completely derandomized self-adaptation in evolution strategies. *Evolutionary Computation*, v. 9, p. 159–195, 06 2001. Citado na página 37.

HARYANTO, A. et al. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy & Fuels*, v. 19, n. 5, p. 2098–2106, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef0500538>>. Citado na página 31.

HELTON, J.; DAVIS, F. Latin hypercube sampling and the propagation of uncertainty in analyses of complex systems. *Reliability Engineering and System Safety*, v. 81, n. 1, p. 23–69, 2003. ISSN 0951-8320. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0951832003000589>>. Citado na página 56.

International Energy Agency. *World Energy Outlook 2024*. Paris, 2024. Citado na página 29.

LE, T. T. et al. Fueling the future: A comprehensive review of hydrogen energy systems and their challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 54, p. 791–816, 2024. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923039988>>. Citado na página 29.

LIU, X. et al. Life cycle greenhouse gas emissions of brazilian sugar cane ethanol evaluated with the greet model using data submitted to renovabio. *Environmental Science & Technology*, v. 57, n. 32, p. 11814–11822, 2023. PMID: 37527415. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.est.2c08488>>. Citado na página 30.

MATTOS, L. V. et al. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 7, p. 4094–4123, 2012. PMID: 22617111. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr2000114>>. Citado na página 33.

MILANEZ, A. Y. et al. Logística para o etanol: situação atual e desafios futuros. *BNDES Setorial*, v. 31, p. 49–98, 2010. Disponível em: <<http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2407>>. Citado na página 31.

MORAES, T. S. et al. A techno-economic evaluation of the hydrogen production for energy generation using an ethanol fuel processor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 39, p. 21205–21219, 2019. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919324826>>. Citado na página 30.

MOSAYEBI, A. Steam reforming of ethanol to hydrogen formation: Kinetic modeling and experimental investigations. *International Journal of Chemical Kinetics*, John Wiley and Sons Inc, v. 54, n. 4, p. 225 – 242, 2022. ISSN 05388066. Cited by: 5. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85122002338&doi=10.1002%>>

2fkin.21553&partnerID=40&md5=6a2a5dd33cff678a41f01394e04628b7>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 35 e 36.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (Ed.). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg, MD, 20899, 2025. <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Dados acessados em 27 de outubro de 2025. Citado na página 29.

NELLES, O. *Nonlinear System Identification: From Classical Approaches to Neural Networks, Fuzzy Models, and Gaussian Processes*. 2nd. ed. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2020. ISBN 978-3-030-47439-3. Citado na página 36.

OGO, S.; SEKINE, Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 199, p. 106238, 2020. ISSN 0378-3820. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382019312317>>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.

PALMA, V. et al. CeO₂-supported Pt/Ni catalyst for the renewable and clean H₂ production via ethanol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 145, p. 73–84, 2014. ISSN 0926-3373. Advances in Catalysis for Biomass Valorization. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313000738>>. Citado na página 23.

SAHOO, D. et al. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 125, n. 3, p. 139–147, 2007. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706003299>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 36.

SHARMA, Y. C. et al. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 74, p. 89–103, 2017. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117302642>>. Citado na página 33.

SMITH, J. M. et al. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. 8th ed.. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 44.

SOHN, H. et al. Effect of cobalt on reduction characteristics of ceria under ethanol steam reforming conditions: Ap-xps and xanes studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 27, p. 14631–14642, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02490>>. Citado na página 33.

SORENSEN, B.; SPAZZAFUMO, G. *Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications*. [S.l.]: Academic Press, 2018. ISBN 9780081007082. Citado na página 29.

VAIDYA, P. D.; WU, Y.-J.; RODRIGUES, A. E. Book chapter. *Kinetics of ethanol steam reforming for hydrogen production*. Elsevier, 2018. 341 – 354 p. Cited by: 19. ISBN 978-012811458-2; 978-012811536-7. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85066491849&doi=10.1016%2fB978-0-12-811458-2.00013-4&partnerID=40&md5=6a8187ba7ebce1c20ec3815d7a55f496>>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 34.

VIZCAÍNO, A.; CARRERO, A.; CALLES, J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over cu-ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1450–1461, 07 2007. Citado na página 23.

WU, Y. J. et al. Simplified kinetic model for steam reforming of ethanol on a ni/al catalyst. *CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, WILEY, 111 RIVER ST, HOBOKEN 07030-5774, NJ USA, v. 92, n. 1, p. 116–130, JAN 2014. ISSN 0008-4034. Citado 4 vezes nas páginas 24, 31, 34 e 47.

XU, J.; FROMENT, G. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift .1. intrinsic kinetics. *AICHE JOURNAL*, AMER INST CHEMICAL ENGINEERS, 345 E 47TH ST, NEW YORK, NY 10017, v. 35, n. 1, p. 88–96, JAN 1989. ISSN 0001-1541. Citado 5 vezes nas páginas 23, 29, 32, 48 e 49.

ZANCHET, D. et al. Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 6, p. 3841–3863, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cs5020755>>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 47.

ZHAO, L. et al. Ni-co alloy catalyst from lani1-xcoco3 perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 187, 01 2016. Citado na página 23.

Apêndices

APÊNDICE A – Mapeamento da Região de Busca Paramétrica

Tabela 13 – Região de busca dos parâmetros usada nos algoritmos de ajuste paramétricos.

Parâmetro	(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade	Parâmetro	(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade
$\Delta H_{K_{D1}}$	$(-3 \times 10^5, 3 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D1}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D2}}$	$(-3 \times 10^5, 3 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D2}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D3}}$	$(-3 \times 10^5, 3 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D3}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D4}}$	$(-3 \times 10^5, 3 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D4}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D5}}$	$(-3 \times 10^5, 3 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D5}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D6}}$	$(-3 \times 10^5, 0)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D6}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D7}}$	$(-3 \times 10^5, 3 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D7}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D8}}$	$(-3 \times 10^5, 0)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D8}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D9}}$	$(-3 \times 10^5, 0)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D9}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D10}}$	$(-3 \times 10^5, 0)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D10}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D11}}$	$(-3 \times 10^5, 3 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D11}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D12}}$	$(-3 \times 10^5, 0)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D12}}$	$(-2 \times 10^2, 2 \times 10^2)$	J/(mol · K)
A_{kdec}	$(10^2, 10^{12})$	$m^{4.5} kg^{-1} s^{-1} mol^{-0.5}$	Ea_{kdec}	$(4, 8 \times 10^4, 1, 5 \times 10^5)$	J/mol
A_{kdeh1}	$(10^2, 10^{12})$	$mol kg^{-1.5} m^{0.5}$	Ea_{kdeh1}	$(5 \times 10^4, 2, 6 \times 10^5)$	J/mol
A_{kdeh2}	$(10^2, 10^{12})$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	Ea_{kdeh2}	$(2 \times 10^4, 1, 5 \times 10^5)$	J/mol
A_{kdga1}	$(10^2, 10^{12})$	$mol kg^{-2} m s$	Ea_{kdga1}	$(2 \times 10^4, 2, 6 \times 10^5)$	J/mol
A_{kdga2}	$(10^2, 10^{12})$	$mol kg^{-2} m s$	Ea_{kdga2}	$(2 \times 10^4, 2, 6 \times 10^5)$	J/mol

Continua na próxima página

Tabela 13 – continuação

Parâmetro	(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade	Parâmetro	(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade
A_{krvm1}	$(10^2, 10^{12})$	$\text{mol kg}^{-0.5} \text{m}^{-0.5} \text{s}^{-2}$	Ea_{krvm1}	$(5 \times 10^4, 2,6 \times 10^5)$	J/mol
A_{krvm2}	$(10^2, 10^{12})$	$\text{mol kg}^{-2.5} \text{m}^{1.5} \text{s}^2$	Ea_{krvm2}	$(2 \times 10^4, 1,5 \times 10^5)$	J/mol

APÊNDICE B – Parâmetros Ótimos via Ajuste CMA-ES

B.1 4Co4Ni

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos da otimização para o catalisador 4Co4Ni.

Parâmetro	Valor	Unidade	Parâmetro	Valor	Unidade
$\Delta H_{K_{D1}}$	$-7,449 \times 10^3$	J/mol	$\Delta S_{K_{D1}}$	$-9,886 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D2}}$	$1,197 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D2}}$	$2,000 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D3}}$	$2,993 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D3}}$	$7,861 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D4}}$	$-2,719 \times 10^3$	J/mol	$\Delta S_{K_{D4}}$	$4,216 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D5}}$	$5,377 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D5}}$	$4,592 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D6}}$	$-4,410 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D6}}$	$-1,715 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D7}}$	$1,325 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D7}}$	$2,000 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D8}}$	$-5,928 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D8}}$	$-4,337 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D9}}$	$-2,321 \times 10^2$	J/mol	$\Delta S_{K_{D9}}$	$-1,909 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D10}}$	$-8,771 \times 10^{-4}$	J/mol	$\Delta S_{K_{D10}}$	$6,582 \times 10^0$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D11}}$	$1,908 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D11}}$	$-1,957 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D12}}$	$-1,406 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D12}}$	$7,184 \times 10^0$	J/(mol · K)
A_{kdec}	$3,290 \times 10^3$	$m^{4.5} kg^{-1} s^{-1} mol^{-0.5}$	Ea_{kdec}	$8,604 \times 10^4$	J/mol
A_{kdeh1}	$1,443 \times 10^{10}$	$mol kg^{-1.5} m^{0.5}$	Ea_{kdeh1}	$8,751 \times 10^4$	J/mol
A_{kdeh2}	$1,000 \times 10^2$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	Ea_{kdeh2}	$2,002 \times 10^4$	J/mol
A_{kdga1}	$1,804 \times 10^9$	$mol kg^{-2} m s$	Ea_{kdga1}	$1,083 \times 10^5$	J/mol
A_{kdga2}	$1,000 \times 10^{12}$	$mol kg^{-2} m s$	Ea_{kdga2}	$1,541 \times 10^5$	J/mol
A_{krvm1}	$6,575 \times 10^{11}$	$mol kg^{-0.5} m^{-0.5} s^{-2}$	Ea_{krvm1}	$7,698 \times 10^4$	J/mol
A_{krvm2}	$1,000 \times 10^2$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	Ea_{krvm2}	$9,754 \times 10^4$	J/mol

Fonte: Produzido pelo autor.

B.2 8Co

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos da otimização para o catalisador 8Co.

Parâmetro	Valor	Unidade	Parâmetro	Valor	Unidade
$\Delta H_{K_{D1}}$	$1,614 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D1}}$	$-7,779 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D2}}$	$-4,696 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D2}}$	$-1,563 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D3}}$	$2,974 \times 10^2$	J/mol	$\Delta S_{K_{D3}}$	$-7,717 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D4}}$	$1,278 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D4}}$	$-7,835 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D5}}$	$-4,189 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D5}}$	$-1,797 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D6}}$	$-1,087 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D6}}$	$-1,405 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D7}}$	$3,983 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D7}}$	$-6,492 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D8}}$	$-6,021 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D8}}$	$-7,581 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D9}}$	$-2,251 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D9}}$	$-7,050 \times 10^{-1}$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D10}}$	$-1,315 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D10}}$	$-1,570 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D11}}$	$1,071 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D11}}$	$1,318 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D12}}$	$-6,522 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D12}}$	$-1,930 \times 10^2$	J/(mol · K)
$A_{k_{dec}}$	$4,642 \times 10^4$	$m^{4.5} kg^{-1} s^{-1} mol^{-0.5}$	$Ea_{k_{dec}}$	$1,055 \times 10^5$	J/mol
$A_{k_{deh1}}$	$8,160 \times 10^7$	$mol kg^{-1.5} m^{0.5}$	$Ea_{k_{deh1}}$	$5,180 \times 10^4$	J/mol
$A_{k_{deh2}}$	$7,051 \times 10^7$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	$Ea_{k_{deh2}}$	$1,136 \times 10^5$	J/mol
$A_{k_{dga1}}$	$3,162 \times 10^8$	$mol kg^{-2} m s$	$Ea_{k_{dga1}}$	$7,527 \times 10^4$	J/mol
$A_{k_{dga2}}$	$1,296 \times 10^{10}$	$mol kg^{-2} m s$	$Ea_{k_{dga2}}$	$1,079 \times 10^5$	J/mol
$A_{k_{rvm1}}$	$9,999 \times 10^{11}$	$mol kg^{-0.5} m^{-0.5} s^{-2}$	$Ea_{k_{rvm1}}$	$5,005 \times 10^4$	J/mol
$A_{k_{rvm2}}$	$1,000 \times 10^2$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	$Ea_{k_{rvm2}}$	$6,077 \times 10^4$	J/mol

Fonte: Produzido pelo autor.

B.3 8Ni

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos da otimização para o catalisador 8Ni.

Parâmetro	Valor	Unidade	Parâmetro	Valor	Unidade
$\Delta H_{K_{D1}}$	$1,030 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D1}}$	$1,403 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D2}}$	$9,724 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D2}}$	$2,963 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D3}}$	$2,651 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D3}}$	$-1,732 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D4}}$	$2,726 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D4}}$	$1,922 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D5}}$	$1,098 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D5}}$	$-2,834 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D6}}$	$-1,499 \times 10^3$	J/mol	$\Delta S_{K_{D6}}$	$-1,876 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D7}}$	$1,478 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D7}}$	$1,992 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D8}}$	$-1,444 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D8}}$	$-2,000 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D9}}$	$-2,126 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D9}}$	$-1,096 \times 10^2$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D10}}$	$-2,021 \times 10^{-1}$	J/mol	$\Delta S_{K_{D10}}$	$1,317 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D11}}$	$2,233 \times 10^5$	J/mol	$\Delta S_{K_{D11}}$	$2,754 \times 10^1$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D12}}$	$-4,257 \times 10^4$	J/mol	$\Delta S_{K_{D12}}$	$-2,615 \times 10^1$	J/(mol · K)
A_{kdec}	$1,066 \times 10^{10}$	$m^{4.5} kg^{-1} s^{-1} mol^{-0.5}$	Ea_{kdec}	$1,500 \times 10^5$	J/mol
A_{kdeh1}	$1,833 \times 10^{11}$	$mol kg^{-1.5} m^{0.5}$	Ea_{kdeh1}	$8,706 \times 10^4$	J/mol
A_{kdeh2}	$3,142 \times 10^4$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	Ea_{kdeh2}	$1,442 \times 10^5$	J/mol
A_{kdga1}	$3,306 \times 10^9$	$mol kg^{-2} m s$	Ea_{kdga1}	$9,124 \times 10^4$	J/mol
A_{kdga2}	$9,993 \times 10^{11}$	$mol kg^{-2} m s$	Ea_{kdga2}	$1,338 \times 10^5$	J/mol
A_{krvm1}	$2,320 \times 10^{10}$	$mol kg^{-0.5} m^{-0.5} s^{-2}$	Ea_{krvm1}	$5,000 \times 10^4$	J/mol
A_{krvm2}	$1,013 \times 10^2$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	Ea_{krvm2}	$1,500 \times 10^5$	J/mol

Fonte: Produzido pelo autor.

APÊNDICE C – Regiões de Confiança do Ajuste CMA-ES

Tabela 17 – Intervalos de confiança (95%) dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos via CMA-ES para o catalisador 4Co4Ni.

Parâmetro	IC _{95%}		Parâmetro	IC _{95%}	
	(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade		(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade
$\Delta H_{K_{D1}}$	$(-5,29 \times 10^4, 4,08 \times 10^4)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D1}}$	$(-1,17 \times 10^2, -7,86 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D2}}$	$(1,17 \times 10^5, 1,33 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D2}}$	$(1,91 \times 10^2, 2,02 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D3}}$	$(1,97 \times 10^5, 4,03 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D3}}$	$(2,41 \times 10^1, 1,34 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D4}}$	$(-2,04 \times 10^4, 5,41 \times 10^4)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D4}}$	$(-7,63 \times 10^0, 7,42 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D5}}$	$(-1,05 \times 10^4, 1,04 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D5}}$	$(-9,89 \times 10^0, 8,15 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D6}}$	$(-9,32 \times 10^4, 6,40 \times 10^3)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D6}}$	$(-1,77 \times 10^2, -1,65 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D7}}$	$(8,86 \times 10^4, 1,93 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D7}}$	$(9,87 \times 10^1, 2,38 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D8}}$	$(-6,01 \times 10^4, -5,83 \times 10^4)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D8}}$	$(-4,47 \times 10^1, -4,21 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D9}}$	$(-6,60 \times 10^4, 5,21 \times 10^4)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D9}}$	$(-1,93 \times 10^2, -1,89 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D10}}$	$(-6,44 \times 10^3, 8,68 \times 10^3)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D10}}$	$(7,71 \times 10^{-1}, 1,12 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D11}}$	$(9,93 \times 10^4, 2,67 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D11}}$	$(-1,96 \times 10^2, -1,95 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D12}}$	$(-1,47 \times 10^4, -1,32 \times 10^4)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D12}}$	$(6,40 \times 10^0, 8,06 \times 10^0)$	J/(mol · K)
$A_{k_{dec}}$	$(2,89 \times 10^3, 3,89 \times 10^3)$	$m^{4.5} kg^{-1} s^{-1} mol^{-0.5}$	$Ea_{k_{dec}}$	$(8,53 \times 10^4, 8,68 \times 10^4)$	J/mol
$A_{k_{deh1}}$	$(1,31 \times 10^{10}, 1,59 \times 10^{10})$	$mol kg^{-1.5} m^{0.5}$	$Ea_{k_{deh1}}$	$(8,71 \times 10^4, 8,79 \times 10^4)$	J/mol
$A_{k_{deh2}}$	$(1,00 \times 10^2, 1,00 \times 10^2)$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	$Ea_{k_{deh2}}$	$(2,00 \times 10^4, 2,00 \times 10^4)$	J/mol

Continua na próxima página

Tabela 17 – continuação

Parâmetro	IC _{95%}		Parâmetro	IC _{95%}	
	(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade		(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade
A_{kdga1}	$(1,52 \times 10^9, 2,15 \times 10^9)$	$\text{mol kg}^{-2} \text{ m s}$	Ea_{kdga1}	$(1,07 \times 10^5, 1,09 \times 10^5)$	J/mol
A_{kdga2}	$(8,77 \times 10^{11}, 1,21 \times 10^{12})$	$\text{mol kg}^{-2} \text{ m s}$	Ea_{kdga2}	$(1,53 \times 10^5, 1,56 \times 10^5)$	J/mol
A_{krvm1}	$(5,87 \times 10^{11}, 7,62 \times 10^{11})$	$\text{mol kg}^{-0.5} \text{ m}^{-0.5} \text{ s}^{-2}$	Ea_{krvm1}	$(7,63 \times 10^4, 7,78 \times 10^4)$	J/mol
A_{krvm2}	$(1,00 \times 10^2, 1,00 \times 10^2)$	$\text{mol kg}^{-2.5} \text{ m}^{1.5} \text{ s}^2$	Ea_{krvm2}	$(8,34 \times 10^4, 1,23 \times 10^5)$	J/mol

Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 18 – Intervalos de confiança (95%) dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos via CMA-ES para o catalisador 8Co.

Parâmetro	IC _{95%}		Parâmetro	IC _{95%}	
	(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade		(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade
$\Delta H_{K_{D1}}$	$(5,82 \times 10^4, 2,57 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D1}}$	$(-1,04 \times 10^2, -4,57 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D2}}$	$(-1,20 \times 10^5, -2,46 \times 10^3)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D2}}$	$(-1,66 \times 10^2, -1,46 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D3}}$	$(-6,79 \times 10^4, 6,20 \times 10^4)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D3}}$	$(-1,09 \times 10^2, -5,07 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D4}}$	$(5,87 \times 10^3, 2,29 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D4}}$	$(-1,14 \times 10^2, -4,95 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D5}}$	$(-1,08 \times 10^5, 1,64 \times 10^4)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D5}}$	$(-1,84 \times 10^2, -1,76 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D6}}$	$(-1,10 \times 10^5, -1,06 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D6}}$	$(-1,44 \times 10^2, -1,39 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D7}}$	$(-2,41 \times 10^4, 1,11 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D7}}$	$(-9,96 \times 10^1, -2,85 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D8}}$	$(-7,77 \times 10^4, -2,32 \times 10^4)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D8}}$	$(-1,25 \times 10^2, -4,53 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D9}}$	$(-2,44 \times 10^4, -2,03 \times 10^4)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D9}}$	$(-3,65 \times 10^0, 2,75 \times 10^0)$	J/(mol · K)

Continua na próxima página

Tabela 18 – continuação

Parâmetro	IC _{95%}		Parâmetro	IC _{95%}	
	(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade		(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade
$\Delta H_{K_{D10}}$	$(-1,35 \times 10^5, -1,28 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D10}}$	$(-1,61 \times 10^2, -1,53 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D11}}$	$(2,92 \times 10^4, 2,30 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D11}}$	$(-3,59 \times 10^1, 5,64 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D12}}$	$(-1,20 \times 10^5, -2,05 \times 10^4)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D12}}$	$(-1,95 \times 10^2, -1,92 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$A_{k_{dec}}$	$(3,92 \times 10^4, 5,98 \times 10^4)$	$m^{4.5} kg^{-1} s^{-1} mol^{-0.5}$	$Ea_{k_{dec}}$	$(1,04 \times 10^5, 1,06 \times 10^5)$	J/mol
$A_{k_{deh1}}$	$(6,43 \times 10^7, 1,15 \times 10^8)$	$mol kg^{-1.5} m^{0.5}$	$Ea_{k_{deh1}}$	$(5,13 \times 10^4, 5,22 \times 10^4)$	J/mol
$A_{k_{deh2}}$	$(5,39 \times 10^4, 8,00 \times 10^8)$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	$Ea_{k_{deh2}}$	$(9,61 \times 10^4, 1,45 \times 10^5)$	J/mol
$A_{k_{dga1}}$	$(2,60 \times 10^8, 3,84 \times 10^8)$	$mol kg^{-2} m s$	$Ea_{k_{dga1}}$	$(7,39 \times 10^4, 7,62 \times 10^4)$	J/mol
$A_{k_{dga2}}$	$(1,07 \times 10^{10}, 1,73 \times 10^{10})$	$mol kg^{-2} m s$	$Ea_{k_{dga2}}$	$(1,06 \times 10^5, 1,10 \times 10^5)$	J/mol
$A_{k_{rvm1}}$	$(7,37 \times 10^{11}, 1,29 \times 10^{12})$	$mol kg^{-0.5} m^{-0.5} s^{-2}$	$Ea_{k_{rvm1}}$	$(5,00 \times 10^4, 5,01 \times 10^4)$	J/mol
$A_{k_{rvm2}}$	$(1,00 \times 10^2, 1,00 \times 10^2)$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	$Ea_{k_{rvm2}}$	$(5,02 \times 10^4, 8,27 \times 10^4)$	J/mol

Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 19 – Intervalos de confiança (95%) dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos via CMA-ES para o catalisador 8Ni.

Parâmetro	IC _{95%}		Parâmetro	IC _{95%}	
	(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade		(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade
$\Delta H_{K_{D1}}$	$(8,907 \times 10^4, 1,438 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D1}}$	$(1,248 \times 10^2, 1,503 \times 10^2)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D2}}$	$(1,889 \times 10^4, 2,175 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D2}}$	$(-4,418 \times 10^1, 9,370 \times 10^1)$	J/(mol · K)
$\Delta H_{K_{D3}}$	$(8,043 \times 10^4, 4,312 \times 10^5)$	J/mol	$\Delta S_{K_{D3}}$	$(-1,822 \times 10^2, -1,652 \times 10^2)$	J/(mol · K)

Continua na próxima página

Tabela 19 – continuação

Parâmetro	IC _{95%}		Parâmetro	IC _{95%}	
	(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade		(Lim. inf., Lim. sup.)	Unidade
ΔH_{KD4}	$(1,207 \times 10^5, 4,458 \times 10^5)$	J/mol	ΔS_{KD4}	$(6,517 \times 10^1, 2,955 \times 10^2)$	J/(mol · K)
ΔH_{KD5}	$(-2,234 \times 10^4, 2,334 \times 10^5)$	J/mol	ΔS_{KD5}	$(-8,283 \times 10^1, 1,054 \times 10^1)$	J/(mol · K)
ΔH_{KD6}	$(-7,321 \times 10^4, 7,228 \times 10^4)$	J/mol	ΔS_{KD6}	$(-1,915 \times 10^2, -1,839 \times 10^2)$	J/(mol · K)
ΔH_{KD7}	$(8,724 \times 10^4, 2,564 \times 10^5)$	J/mol	ΔS_{KD7}	$(4,562 \times 10^1, 2,631 \times 10^2)$	J/(mol · K)
ΔH_{KD8}	$(-1,461 \times 10^5, -1,419 \times 10^5)$	J/mol	ΔS_{KD8}	$(-2,000 \times 10^2, -2,000 \times 10^2)$	J/(mol · K)
ΔH_{KD9}	$(-6,369 \times 10^4, 3,501 \times 10^4)$	J/mol	ΔS_{KD9}	$(-1,316 \times 10^2, -8,867 \times 10^1)$	J/(mol · K)
ΔH_{KD10}	$(-4,301 \times 10^3, 1,140 \times 10^4)$	J/mol	ΔS_{KD10}	$(4,718 \times 10^0, 2,118 \times 10^1)$	J/(mol · K)
ΔH_{KD11}	$(6,929 \times 10^4, 3,355 \times 10^5)$	J/mol	ΔS_{KD11}	$(-1,636 \times 10^1, 9,314 \times 10^1)$	J/(mol · K)
ΔH_{KD12}	$(-4,342 \times 10^4, -4,144 \times 10^4)$	J/mol	ΔS_{KD12}	$(-2,720 \times 10^1, -2,442 \times 10^1)$	J/(mol · K)
A_{kdec}	$(9,222 \times 10^9, 1,184 \times 10^{10})$	$m^{4.5} kg^{-1} s^{-1} mol^{-0.5}$	Ea_{kdec}	$(1,495 \times 10^5, 1,505 \times 10^5)$	J/mol
A_{kdeh1}	$(1,591 \times 10^{11}, 2,150 \times 10^{11})$	$mol kg^{-1.5} m^{0.5}$	Ea_{kdeh1}	$(8,643 \times 10^4, 8,792 \times 10^4)$	J/mol
A_{kdeh2}	$(3,697 \times 10^3, 1,475 \times 10^5)$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	Ea_{kdeh2}	$(1,102 \times 10^5, 1,840 \times 10^5)$	J/mol
A_{kdga1}	$(2,862 \times 10^9, 4,033 \times 10^9)$	$mol kg^{-2} m s$	Ea_{kdga1}	$(9,054 \times 10^4, 9,224 \times 10^4)$	J/mol
A_{kdga2}	$(8,356 \times 10^{11}, 1,231 \times 10^{12})$	$mol kg^{-2} m s$	Ea_{kdga2}	$(1,325 \times 10^5, 1,352 \times 10^5)$	J/mol
A_{krvm1}	$(1,932 \times 10^{10}, 2,700 \times 10^{10})$	$mol kg^{-0.5} m^{-0.5} s^{-2}$	Ea_{krvm1}	$(5,000 \times 10^4, 5,000 \times 10^4)$	J/mol
A_{krvm2}	$(1,010 \times 10^2, 1,017 \times 10^2)$	$mol kg^{-2.5} m^{1.5} s^2$	Ea_{krvm2}	$(1,060 \times 10^5, 1,867 \times 10^5)$	J/mol

Fonte: Produzido pelo autor.