



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**VITÓRIA NATASHA SILVA OLIVEIRA**

**ESTUDO DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO SOBRE A PRODUÇÃO DE  
HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE ALCALINA E SUA CONVERSÃO PARA  
METANOL**

**FORTALEZA**

**2024**

VITÓRIA NATASHA SILVA OLIVEIRA

ESTUDO DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO SOBRE A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO  
POR ELETRÓLISE ALCALINA E SUA CONVERSÃO PARA METANOL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

O52e Oliveira, Vitória Natasha Silva.  
Estudo de modelagem e simulação sobre a produção de hidrogênio por eletrólise alcalina e sua conversão para metanol / Vitória Natasha Silva Oliveira. – 2024.  
106 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2024.  
Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna..

1. Hidrogênio. 2. Metanol. 3. Eletrólise. 4. Modelagem. 5. Simulação. I. Título.

CDD 660

---

VITÓRIA NATASHA SILVA OLIVEIRA

ESTUDO DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO SOBRE A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO  
POR ELETRÓLISE ALCALINA E SUA CONVERSÃO EFICIENTE PARA METANOL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 11/06/2024.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Hugo Rocha Peixoto  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr. Pedro Felipe Gadelha Silvino  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Maria e João, e meus irmãos,  
Yully, Nathan e Isabelle.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me auxiliado em absolutamente todos os aspectos da vida durante toda a pós-graduação e minha vida, realizando o possível e o impossível. A Ele, toda a honra e toda glória. Sou grata por ter me ensinado a ter mais paciência e humildade com essa experiência.

À minha querida família, por todo o apoio emocional, por todas as orações e por nunca ter deixado de acreditar no meu potencial até mesmo nos momentos em que tive bastante dúvidas em mim mesma. Sou grata pelas tantas vezes que escutaram minhas preocupações e indagações sobre a pesquisa mesmo sem nem entender direito o que eu queria dizer. Gostaria de ser melhor com as palavras para fazer os agradecimentos que vocês merecem. Agradeço por todo o carinho, todo o cuidado, apoio imensurável em tudo, por todos os momentos de descontração, por me mostrarem o que realmente importa na vida e por tudo mesmo.

A todo o grupo do Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL) e afins: Andrea Prudente, Solange, Caroline Rodrigues, Jane, Victor Sousa, Rosi Arcanjo, Silvia Shelly, Lorena Soares, Jamilly Salustiano, Matheus Rocha, Rodolpho Monteiro, Isabela Alves, Gaby Muniz, Philippe Tavares, Marliete Neta, Daniele Barbosa e à querida Maria Luiza pelo acolhimento, sugestões e por todos os momentos de descontração, de futebol a Taylor Swift, durante todo esse período.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Murilo Luna, pela oportunidade concedida de trabalhar no laboratório com simulação, por todas as sugestões, apoio, orientação e paciência.

Aos professores participantes da banca examinadora, Dr. Hugo Peixoto e Dr. Pedro Felipe, pelo tempo e pelas valiosas colaborações que certamente enriqueceram este trabalho.

A todos os professores ao longo da pós-graduação pelos ensinamentos e aos professores Fabiano, Andréa e, em especial, ao Samuel Cartaxo por me lembrar da estratégia de utilizar um número muito pequeno, porém não zero, que Deus abençoe vocês eternamente.

Aos meus amigos e a todos meus colegas da pós-graduação, em especial ao Alan Portal, Ana Carolina Sales e Rafaelle Santiago pelos momentos e dicas ao longo desse período.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da bolsa e ao órgão de fomento Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio geral ao projeto.

*“I can see the sun, but even if I cannot see the sun, I know that it exists. And to know that the sun is there – that is living.”*

Fyodor Dostoevsky

*“¿Cómo van a convencerme de que la magia no existe?”*

Valentín Oliva

## RESUMO

Diante da urgência em combater o aquecimento global e reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, a busca por fontes de energia renovável tornou-se crucial. Nesse cenário, o hidrogênio emerge como um promissor vetor energético, oferecendo uma solução para os empecilhos associados à transição energética de modo limpo e eficiente. Este estudo concentrou-se na produção sustentável de hidrogênio por meio da eletrólise alcalina e sua subsequente conversão em metanol. Para isso, um modelo de eletrolisador alcalino, baseado em estudos anteriores e adaptado da literatura, foi descrito, implementado em *Python* e integrado ao simulador DWSIM © para análises de sensibilidade e otimização da planta. Além da produção de hidrogênio, explorou-se a conversão desse composto em metanol, uma solução estratégica para os desafios de armazenamento e transporte do hidrogênio tendo em vista um ganho na densidade energética com isso. A investigação abordou as leis de velocidade que regem as reações na hidrogenação de gases poluentes para o metanol. O objetivo foi comparar os modelos cinéticos de Bussche-Froment e Graaf, utilizados sem preferência muito clara, buscando discuti-los e identificar os fatores preponderantes na eficiência do processo. A validação da implementação dos modelos para a produção de hidrogênio e metanol revelou desvios experimentais inferiores a 10%. A implementação desenvolvida no *Python* e DWSIM © mostrou-se útil para otimizar a construção do eletrolisador, destacando a possível melhoria da eficiência da eletrólise por meio da dispersão de bolhas, e mostrou que o Eletrolisador 1 assegura eficiências maiores. Na análise da hidrogenação, ambos os modelos demonstraram comportamentos similares, embora os valores sejam significativamente distintos especialmente em baixas temperaturas e altas pressões para a composição analisada. Verificou-se que a produção de metanol e a conversão de CO<sub>2</sub> foram mais abundantes no intervalo de temperaturas entre 200 e 250 °C. O aumento da pressão contribuiu para maior produção de metanol. A elevação da razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> favoreceu a conversão do gás, alcançando uma média entre a previsão dos dois modelos de 37% com a proporção de 8:1, mas a proporção por volta de 3:1 para o modelo de Graaf e 2:1 para o modelo de BF resultou na máxima produção de metanol. Por fim, o aumento da concentração de CO elevou a concentração de metanol obtida, mas resultou em uma menor conversão do dióxido de carbono.

**Palavras-chave:** Hidrogênio; Metanol; Eletrólise; Modelagem; Simulação.



## ABSTRACT

In the face of the urgency to combat global warming and reduce dependence on fossil fuels, the search for renewable energy sources has become imperative. In this context, hydrogen has emerged as a promising energy vector, offering a solution to the challenges associated with the energy transition in a clean and efficient way. This study focused on the sustainable production of hydrogen through alkaline electrolysis and its subsequent conversion into methanol. For this purpose, an alkaline electrolyzer model, based on previous studies and adapted from the literature, was described, implemented in *Python* and integrated into the DWSIM © simulator for comprehensive sensitivity and optimization analyses of the plant. In addition to hydrogen production, the conversion of this compound into methanol was explored as a strategic solution to the challenges of hydrogen storage and transport to increase energy density. The investigation addressed the rate laws governing the reactions in the hydrogenation of polluting gases into methanol. The objective was to compare the kinetic models of Bussche-Froment and Graaf models, which are used without a clear preference, seeking to discuss and identify the predominant factors influencing process efficiency. The validation of the implementation of the models for hydrogen and methanol production revealed experimental deviations of less than 10%. The implementation developed in *Python* and DWSIM © proved useful for optimizing the electrolyzer construction, highlighting the potential improvement in electrolysis efficiency through bubble dispersion and demonstrated that Electrolyzer 1 ensures higher efficiencies. In the hydrogenation analysis, both models exhibited similar behaviors, although the values were significantly distinct, especially at low temperatures and high pressures for the analyzed composition. It was found that methanol production and CO<sub>2</sub> conversion were more abundant at temperatures between 200 and 250 °C. Increasing pressure contributed to greater methanol production. Raising the H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio favored gas conversion, reaching an average prediction from both models of 37% with an 8:1 ratio, but the ratio around 3:1 for Graaf model and 2:1 for BF model resulted in maximum methanol production. Finally, the increase in CO concentration elevated the obtained methanol concentration but resulted in a lower conversion of carbon dioxide.

**Keywords:** Hydrogen; Methanol; Electrolysis; Modeling; Simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Panorama dos projetos anunciados de produção de H <sub>2</sub> com baixa emissões.....	18
Figura 2 – Ecossistema do Hidrogênio.....	19
Figura 3 – Potenciais de redução do custo de produção do hidrogênio verde.....	21
Figura 4 – Funcionamento da Eletrólise Alcalina (AEC).....	22
Figura 5 – Eletrólise com eletrolisadores de membrana de troca de prótons (PEM).....	23
Figura 6 – Eletrólise com eletrolisador de óxido sólido (SOEC).....	23
Figura 7 – Eletrolisadores de Membrana de Troca Aniônica.....	25
Figura 8 – Geometria e Estrutura Molecular do Metanol.....	25
Figura 9 – Diagrama de Fases do Metanol.....	26
Figura 10 – Funcionalidades e Operações Unitárias no DWSIM.....	33
Figura 11 – Menu do DWSIM.....	34
Figura 12 – Publicações sobre simulação da eletrólise alcalina por ano.....	35
Figura 13 – Fluxograma da Metodologia.....	36
Figura 14 – Representação da célula eletrolítica.....	39
Figura 15 – Fluxograma do Processo de Geração de Hidrogênio Sustentável.....	57
Figura 16 – Fluxograma do Processo de Geração de Metanol.....	64
Figura 17 – Curvas de Polarização para eletrolisador 1.....	68
Figura 18 – Curvas de Polarização para eletrolisador 2.....	69
Figura 19 – Contribuições do sobrepotencial na curva de polarização.....	69
Figura 20 – Sobrepotencial de ativação na curva de polarização.....	70
Figura 21 – Cobertura de bolha vs Densidade de corrente para os eletrolisadores.....	71
Figura 22 – Efeito das bolhas sobre o sobrepotencial de ativação para os eletrolisadores.....	72
Figura 23 – Efeito da fração de volume de bolha na resistência do eletrólito com variação de Temperatura e Pressão.....	72
Figura 24 – Efeito da pressão e temperatura na voltagem.....	74
Figura 25 – Análise de desempenho do processo de produção de hidrogênio de acordo com a densidade de corrente.....	75
Figura 26 – Comparativo entre o desempenho de dois eletrolisadores distintos no processo de produção de hidrogênio.....	77
Figura 27 – Concentração molar dos componentes para diferentes temperaturas (P = 73 bar; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 8; presença de outros gases).....	81

Figura 28 – Efeito da temperatura na conversão do CO <sub>2</sub> (P = 73 bar; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 8; presença de outros gases) .....	82
Figura 29 – Concentração molar dos componentes para diferentes pressões (T = 216 °C; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 8; presença de outros gases) .....	83
Figura 30 – Conversão de CO <sub>2</sub> para diferentes pressões (T = 216 °C; H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 8; presença de outros gases) .....	84
Figura 31 – Produção de metanol de acordo com as variáveis de processo de temperatura e pressão .....	85
Figura 32 – Influência da temperatura e pressão na conversão de CO <sub>2</sub> .....	86
Figura 33 – Concentração molar dos componentes para diferentes razões molares de H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> .....	87
Figura 34 – Conversão de CO <sub>2</sub> para diferentes razões molares de H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> .....	88
Figura 35 – Concentrações molares dos componentes para diferentes razões molares de CO <sub>2</sub> /CO .....	90
Figura 36 – Conversão de CO <sub>2</sub> para diferentes razões molares de CO <sub>2</sub> /CO .....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Entalpia ou Calor de Vaporização de Combustíveis .....	20
Tabela 2 – Vantagens e Desvantagens da Eletrólise Alcalina, PEM e SOEC.....	24
Tabela 3 – Propriedades físicas do metanol e hidrogênio relevantes para prevenção de acidentes .....	27
Tabela 4 – Parâmetros para cálculo da voltagem de ativação de acordo com o eletrolisador ..	46
Tabela 5 – Coeficiente de transferência de carga de acordo com o tipo de eletrolisador.....	46
Tabela 6 – Densidade de corrente com eletrodo 100% coberto por bolhas em uma dada temperatura de referência de acordo com o tipo de eletrolisador.....	47
Tabela 7 – Propriedades elétricas dos eletrodos de puro níquel .....	48
Tabela 8 – Características do Eletrolisador 1 .....	54
Tabela 9 – Características do Eletrolisador 2 .....	54
Tabela 10 – Bibliotecas utilizadas no <i>Python</i> .....	55
Tabela 11 – Valores dos parâmetros para o modelo cinético .....	59
Tabela 12 – Constantes de adsorção .....	60
Tabela 13 – Constantes cinéticas .....	60
Tabela 14 – Constantes de equilíbrio .....	61
Tabela 15 – Condições do Fluxo de entrada .....	61
Tabela 16 – Composição de entrada .....	62
Tabela 17 – Dados do Reator.....	62
Tabela 18 – Especificações do reator de Meyer <i>et al.</i> (2016) para validação indireta .....	65
Tabela 19 – Especificações do reator industrial para validação direta .....	65
Tabela 20 – Estudo de Sensibilidade .....	66
Tabela 21 – Validação para o Eletrolisador 1 .....	67
Tabela 22 – Validação para eletrolisador 2 .....	68
Tabela 23 – Desvios relativos entre as simulações do Aspen vs DWSIM .....	73
Tabela 24 – <i>Inputs e outputs</i> a simulação variando a densidade de corrente .....	76
Tabela 25 – Validação da implementação do Modelo Bussche-Froment com dados simulados por MEYER <i>et al.</i> (2016) .....	78
Tabela 26 – Validação do Modelo Bussche-Froment com dados industriais de Shiraz Petrochemical Company.....	79
Tabela 27 – Validação da implementação do Modelo Graaf com dados simulados por MEYER	

<i>et al.</i> (2016) .....	79
Tabela 28 – Validação do Modelo Graaf com dados industriais de Shiraz Petrochemical Company.....	80

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_e$	Área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )
$A_s$	Área do separador ( $\text{cm}^2$ )
$A_j$	Frequência ou fator pré-exponencial para reação j
$a_{H_2O,i}$	Atividade termodinâmica da água no eletrólito i (bar)
$B_j$	Energia de ativação para reação j (J/mol)
$b_j$	Coefficiente de adsorção para reação j
$D_{eff}^{H_2-H_2O}$	Coefficiente de difusividade binário do hidrogênio na água ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$D_{eff}^{O_2-H_2O}$	Coefficiente de difusividade binário do oxigênio na água ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$D_{eff}^{H_2O,K}$	Coefficiente de difusão de Knudsen para água ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$D_{eff}^k$	Coefficiente efetivo no eletrodo k ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$d_{i,H_2O}$	Densidade do eletrólito i em água ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$d_{\text{solução eletrólito}}$	Densidade da solução eletrolítica ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$F$	Constante de Faraday (96500 A.s/mol ou C/mol)
$I$	Corrente elétrica (A)
$i$	Densidade de corrente ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
$i_0^k$	Densidade de corrente de troca do eletrodo k ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
$i_{0,ref}^k$	Densidade de corrente de troca de referência no eletrodo k ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
$i_{lim}$	Densidade de corrente onde o eletrodo está 100% coberto por bolhas em uma temperatura de referência ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
$K_i$	Condutividade do eletrólito i (S/cm)
$K_{\text{eletrólito}}$	Condutividade do eletrólito (S/cm)
$K_{eqn}$	Coefficiente de equilíbrio para a reação n
$K_n$	Coefficiente de equilíbrio para a reação n
$k_n$	Coefficiente cinético para reação n
$l_{k-c}$	Comprimento do canal do eletrodo k para o catalisador (cm)
$L$	Comprimento (cm)
$l_{k-s}$	Comprimento do eletrodo k até o separador (cm)
$M_{H_2O}$	Massa molecular da água (g/mol)
$M_{H_2}$	Massa molecular do hidrogênio (g/mol)
$M_{O_2}$	Massa molecular do oxigênio (g/mol)

$m_{\text{solute}}$	Massa do soluto (g)
$M_{\text{solute}}$	Massa molecular do soluto (g/mol)
$M_{\text{solvente}}$	Massa molecular do solvente (g/mol)
$m$	Molaridade (mol/L)
$M_{\text{eletrólito}}$	Massa molecular do eletrólito (g/mol)
$N_{\text{H}_2\text{O},k}$	Número de mols de água no eletrodo k (mol)
$N_{\text{O}_2}$	Número de mols de oxigênio (mol)
$N_{\text{H}_2}$	Número de mols de hidrogênio (mol)
$\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},k}^{\text{in}}$	Vazão molar de entrada de água no eletrodo k (mol/s)
$\dot{N}_{\text{O}_2}^{\text{in}}$	Vazão molar de entrada de oxigênio (mol/s)
$\dot{N}_{\text{H}_2}^{\text{in}}$	Vazão molar de entrada de hidrogênio (mol/s)
$\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},k}^{\text{out}}$	Vazão molar de saída de água no eletrodo k (mol/s)
$\dot{N}_{\text{O}_2}^{\text{out}}$	Vazão molar de saída de oxigênio (mol/s)
$\dot{N}_{\text{H}_2}^{\text{out}}$	Vazão molar de saída de hidrogênio (mol/s)
$\dot{N}_{\text{O}_2}^{\text{ger}}$	Vazão molar gerada de oxigênio (mol/s)
$\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ger}}$	Vazão molar gerada de água (mol/s)
$\dot{N}_{\text{H}_2}^{\text{ger}}$	Vazão molar gerada de hidrogênio (mol/s)
$\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cons}}$	Vazão molar consumida de água (mol/s)
$\dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{an}}$	Fluxo molar de oxigênio no ânodo (mol/cm <sup>2</sup> .s)
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}}$	Fluxo molar de água no ânodo (mol/cm <sup>2</sup> .s)
$\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{cat}}$	Fluxo molar de hidrogênio no cátodo (mol/cm <sup>2</sup> .s)
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cat}}$	Fluxo molar de água no cátodo (mol/cm <sup>2</sup> .s)
$P$	Pressão total (Pa)
$p_{\text{H}_2\text{O},k}$	Pressão parcial da água no eletrodo k (Pa)
$p_{\text{O}_2}$	Pressão parcial do oxigênio (Pa)
$p_{\text{H}_2}$	Pressão parcial do hidrogênio (Pa)
$P_k$	Pressão no eletrodo k (Pa)
$P_{\text{H}_2\text{O},i}^{\text{sat}}$	Pressão de saturação da água no eletrólito (bar)
$P^0$	Pressão total padrão do sistema (MPa)
$R_{\text{cell}}$	Resistência total da célula ( $\Omega$ )
$R_{\text{eletrodos}}$	Resistência dos eletrodos ( $\Omega$ )
$R_{\text{eletrólito}}$	Resistência do eletrólito ( $\Omega$ )

$R_{separador}$	Resistência do separador ( $\Omega$ )
$R_{eletrodos}^{an}$	Resistência do eletrodo do ânodo ( $\Omega$ )
$R_{eletrodos}^{cat}$	Resistência do eletrodo do cátodo ( $\Omega$ )
$R_{eletrólito}^k$	Resistência do eletrólito no eletrodo k ( $\Omega$ )
$R_{bf}^k$	Resistência do eletrólito na zona livre de bolhas no eletrodo k ( $\Omega$ )
$R_{bz}^k$	Resistência do eletrólito na zona de bolhas no eletrodo k ( $\Omega$ )
$R_s$	Resistência do separador ( $\Omega$ )
$R_s^{Zirfon,i}$	Resistência do separador Zirfon no eletrólito i ( $\Omega$ )
$R$	Constante dos gases ideais (8,314 J/mol.K)
$\bar{r}$	Raio médio do poro (m)
$r_{CH_3OH}$	Taxa de reação (mol/kg.s)
$r_{RWGS}$	Taxa de reação (mol/kg.s)
$r_n$	Taxa de reação para reação n (mol/kg.s)
$T_{ref}$	Temperatura de referência (K)
$T$	Temperatura (K)
$t_{H_2-H_2O}$	Temperatura adimensional para hidrogênio-água
$t_{O_2-H_2O}$	Temperatura adimensional para oxigênio-água
$t$	Tempo (s)
$V_{célula}$	Voltagem total da célula (V)
$V_{circuito\ aberto}$	Voltagem de circuito aberto (V)
$V_{ativação}$	Voltagem de ativação (V)
$V_{ohmica}$	Voltagem ôhmica (V)
$V_{\Delta H}$	Voltagem Termo-neutra (V)
$V_{\Delta G}$	Voltagem Reversível (V)
$V_{oc}$	Voltagem de circuito aberto (V)
$V_{std}^0$	Voltagem reversível em condições padrões (V)
$V_{act}^{cat}$	Voltagem de ativação no cátodo (V)
$V_{act}^{an}$	Voltagem de ativação no ânodo (V)
$V_{ohm}$	Voltagem ôhmica (V)
$w$	Molalidade (mol/kg)
$X_{H_2O,an}$	Fração molar de água no ânodo
$X_{H_2O,cat}$	Fração molar de água no cátodo



$X_{O_2}$	Fração molar de oxigênio
$X_{H_2}$	Fração molar de hidrogênio
$Y_{soluto}$	Fração molar do eletrólito (soluto)
$Y_{KOH}$	Fração molar de KOH
$Y_{NaOH}$	Fração molar de NaOH
$Y_{eletrólito}$	Fração molar do eletrólito

Letras gregas:

$\alpha_k$	Coeficiente de transferência de carga do eletrodo k
$\beta_k$	Espessura da região de bolhas no eletrodo k (cm)
$\frac{\Delta S^0}{2F}$	Varição padrão da entropia (J/(mol.K))
$\Delta G_c^k$	Energia livre de ativação no eletrodo k (kJ/mol)
$\delta_k$	Espessura do eletrodo k (cm)
$\delta_s$	Espessura do separador (cm)
$\varepsilon_{H_2-H_2O}$	Energia de interação molecular de Lennard-Jones para hidrogênio-água (K)
$\varepsilon_{O_2-H_2O}$	Energia de interação molecular de Lennard-Jones para oxigênio-água (K)
$\frac{\varepsilon_i}{k}$	Potencial de Lennard-Jones (K)
$\epsilon_k$	Porosidade no eletrodo k (cm)
$\epsilon_s$	Porosidade no separador (cm)
$\eta_{faradaica}$	Eficiência Faradaica (%)
$\eta_{térmica}$	Eficiência Térmica (%)
$\theta_k$	Fração de cobertura de bolhas na superfície do eletrodo k
$K_k$	Coeficiente de temperatura para a resistividade do eletrodo k (1/°C)
$\rho_{eff}^k$	Resistividade efetiva do eletrodo k ( $\Omega.m$ )
$\rho_0^k$	Resistividade do eletrodo 100% denso em uma temperatura de referência ( $\Omega.m$ )
$\rho_{bz}^k$	Resistividade do eletrólito na região de bolhas ( $\Omega.m$ )
$\rho_{el}$	Resistividade do eletrólito ( $\Omega.m$ )
$\sigma_{O_2-H_2O}$	Diâmetro de colisão do oxigênio-água (Å)
$\sigma_{H_2-H_2O}$	Diâmetro de colisão do hidrogênio-água (Å)

$\sigma_{H_2}$	Diâmetro de colisão do hidrogênio (Å)
$\sigma_{H_2O}$	Diâmetro de colisão da água (Å)
$\sigma_{O_2}$	Diâmetro de colisão do oxigênio (Å)
$\tau_k$	Tortuosidade no eletrodo k (cm)
$\tau_s$	Tortuosidade do separador (cm)
$\phi_k$	Fração de vazios no eletrodo k
$\omega_s$	Fator de molhabilidade do separador para o eletrólito
$\Omega_{D,H_2}$	Integral de colisão do hidrogênio
$\Omega_{D,O_2}$	Integral de colisão do oxigênio

Subscritos:

$k$	Eletrodo: cátodo ou ânodo
$i$	Eletrólito: KOH ou NaOH

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Transição energética por meio dos processos Power-to-X .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Hidrogênio: Características e Aplicações .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3 Produção industrial de hidrogênio sustentável.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3.1 Tipos de Eletrolisadores .....</b>	<b>21</b>
<b>2.4 Metanol: Características e Aplicações .....</b>	<b>25</b>
<b>2.5 Produção Industrial do Metanol via Hidrogenação do CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>27</b>
<b>2.5.1 Modelos cinéticos .....</b>	<b>29</b>
<b>2.6 Simulação Computacional na Análise e Otimização de Processos Industriais .....</b>	<b>32</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 Rota de Geração de Hidrogênio .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1.1 Descrição do Modelo da Eletrólise Alcalina .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1.2 Balanços Molares.....</b>	<b>39</b>
<b>3.1.3 Modelagem da transferência de massa.....</b>	<b>42</b>
<b>3.1.4 Voltagem de Circuito Aberto.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.5 Voltagem de Ativação.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.6 Voltagem Ôhmica.....</b>	<b>47</b>
3.1.6.1 Eletrodos.....	48
3.1.6.2 Eletrólitos .....	48
3.1.6.3 Separador .....	49
<b>3.1.7 Obtenção de propriedades de acordo com eletrólito .....</b>	<b>50</b>
<b>3.1.8 Propriedades dos eletrolisadores 1 e 2.....</b>	<b>53</b>
<b>3.1.9 Implementação no Python .....</b>	<b>54</b>
<b>3.1.10 Implementação no DWSIM .....</b>	<b>55</b>
<b>3.2 Rota de Geração de Metanol .....</b>	<b>58</b>
<b>3.2.1 Descrição dos Modelos Cinéticos.....</b>	<b>58</b>
3.2.1.1 Modelo de Vanden Bussche-Froment (1996) .....	58
3.2.1.2 Modelo de Graaf et al. (1988) .....	59
<b>3.2.2 Implementação no DWSIM .....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.3 Descrição dos inputs para validação direta e indireta da simulação .....</b>	<b>65</b>

3.2.4 <i>Estudo de Sensibilidade</i> .....	66
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>67</b>
<b>4.1 Modelo da Eletrólise</b> .....	<b>67</b>
4.1.1 <i>Validação do modelo da eletrólise</i> .....	67
4.1.1.1 Eletrolisador 1 .....	67
4.1.1.2 Eletrolisador 2 .....	68
4.1.2 <i>Análise do modelo eletroquímico quanto ao eletrolisador</i> .....	69
4.1.3 <i>Validação da implementação do DWSIM</i> .....	73
4.1.4 <i>Análise do desempenho do eletrolisador para o processo industrial</i> .....	73
<b>4.2 Aplicação do Hidrogênio para produção do Metanol</b> .....	<b>78</b>
4.2.1 <i>Validação da implementação dos modelos</i> .....	78
4.2.1.1 Modelo Bussche-Froment .....	78
4.2.1.2 Modelo Graaf.....	79
4.2.2 <i>Influência da Temperatura</i> .....	80
4.2.3 <i>Influência da Pressão</i> .....	82
4.2.4 <i>Efeito combinado da temperatura e pressão</i> .....	84
4.2.5 <i>Influência da razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></i> .....	86
4.2.6 <i>Influência da razão CO<sub>2</sub>/CO</i> .....	89
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>92</b>
<b>6 TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>94</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>95</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem sido cada vez mais evidente o impacto das mudanças climáticas na intensificação das ondas de calor em diversas regiões do mundo. O verão de 2022 na Europa foi a estação mais quente já registrada no continente (BALLESTER et al., 2023). As temperaturas, que atingiram patamares nunca antes registrados, acima de 40 °C, causaram diversos danos como incêndios florestais e morte de pessoas (BBC, 2022). No continente americano, destaca-se o intenso céu laranja em São Francisco nos Estados Unidos devido aos incêndios florestais (UN NEWS, 2022). No Brasil, além das ondas de calor, eventos como nuvem de poeira, céu escuro durante a tarde em São Paulo, intensificação da desertificação e enchentes são apontados por cientistas com consequências do aquecimento global (BBC, 2021).

No final de 2015, durante a 21ª Conferência das Partes (COP21), os países signatários da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) se comprometeram em realizar esforços para evitar que o aumento da temperatura média mundial chegue aos 1,5 °C em comparação com as médias registradas nos anos pré-industriais, tendo em vista os desastrosos impactos climáticos caso isso aconteça (MCTIC; SEPED; CGCL, 2016). Até outubro de 2023, a temperatura média global ficou 1,4 °C acima da média (INMET, 2023) e a Organização Meteorológica Mundial (OMM), no relatório “*Global Annual to Decadal Climate Update for 2022-2026*”, apresentou um estudo mencionando uma possibilidade de 50% de ultrapassar a meta até 2026 (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2022).

De acordo com o relatório “*Climate Change 2022*” do Painel Intergovernamental em Mudanças Climáticas (IPPC), o aquecimento global, responsável por esses desastres ambientais, estão sendo intensificados pela ação humana durante a queima de combustíveis fósseis para obtenção de energia. Ele afirma que a solução seria a substituição desses combustíveis por energia renovável e desenvolvimento de tecnologias para captura e uso do CO<sub>2</sub>. No entanto, nem todo país dispõe de recursos para utilização dessa energia considerando as restrições da natureza, além do fato de que a inserção massiva pode afetar adversamente a estabilidade da rede devido à variabilidade e imprevisibilidade das energias renováveis (KOTOWICZ et al., 2016).

Precisamente por esse motivo, o uso do hidrogênio como um vetor de energia está sendo investigado pelos pesquisadores de forma intensa e os líderes globais estão investindo nessa tecnologia. Será possível por meio dele armazenar e transportar essa energia renovável de um lugar para outro (LEHNER et al., 2014). A cadeia poderá ser da seguinte forma: utilização

de energia renovável para quebra da molécula de água por meio da reação de eletrólise para produção de hidrogênio, em seguida, ao sofrer uma reação de combustão, os produtos serão água e energia com uma eficiência superior aos combustíveis atuais.

Dada as questões de segurança e logística, uma estratégia para o armazenamento e transporte do hidrogênio leva-se em consideração sua conversão para metanol. Ao ser produzido a partir da hidrogenação do dióxido de carbono há um alinhamento com a busca por soluções energéticas mais sustentáveis tendo em vista a conversão de um gás poluente. Além disso, o metanol pode ser utilizado como um combustível misturado com a gasolina convencional sem modificações no veículo ou matéria-prima para a produção de outros compostos químicos. Essa abordagem utilizando o metanol tem sido considerado uma alternativa promissora na transição para fontes de energias mais limpas (DALENA et al., 2018).

Todavia, de acordo com dados de 2019, o hidrogênio é produzido principalmente por rotas não verdes. A rota cinza, reforma a vapor do metano, corresponde a cerca de 78% da produção total. Em segundo lugar está a produção via gaseificação do carvão que corresponde a 18%. Com apenas 4%, está a produção via eletrólise, sendo essa a única a não produzir CO<sub>2</sub>, sendo, portanto, ambientalmente mais correta (GAS ENERGY, 2021). Isso pode ser explicado pelo custo de produção, enquanto as rotas não verdes estão no intervalo de 0,9-3,2 US\$/kg de hidrogênio, a rota verde está no intervalo de 3,0–7,5 US\$/kg de hidrogênio (IEA, 2018).

Nesse sentido, Sánchez *et al.* (2020) realizou estudos sobre uma planta industrial de hidrogênio via eletrólise da água. Foi implementado no simulador Aspen Plus um modelo matemático semiempírico para avaliação da performance do sistema completo afim da redução de custos. Uma das principais conclusões foi que a pressão não influencia de forma significativa como a temperatura.

Abdin *et al.* (2017) desenvolveu um modelo unidimensional aprimorado para uma célula de eletrólise alcalina. Por meio de uma base física e relacionada tanto aos materiais de construção quanto a configuração de seus componentes permitindo um estudo sobre a performance apenas do eletrolisador por meio do Simulink ©. No entanto, o balanço da planta representa aproximadamente 30% do custo de capital (CAPEX) em uma planta de eletrólise alcalina e a eficiência pode ser consideravelmente reduzida se os designs dos componentes auxiliares não estiverem otimizados (SÁNCHEZ *et al.*, 2020).

No estudo de Meyer et al. (2016) a produção de metanol foi investigada usando uma alimentação exclusiva de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, comumente associada aos processos de síntese sustentável conhecidos como *Power-to-Methanol*. Esse estudo comparou os principais modelos cinéticos variando as proporções dos gases por meio de um modelo pseudo-homogêneo 2D no

MATLAB. Foi ressaltado que enquanto não houver um modelo cinético mais aprimorado para composições ricas em CO<sub>2</sub>, os dois modelos devem ser investigados para obtenção de uma melhor compreensão de limitação de ambos.

O efeito da temperatura, pressão e razão de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> no equilíbrio, por sua vez, foi avaliado no Aspen Plus V-8 por Francis et al. (2022). A pressão foi limitada para até 55 bar e a razão dos gases mencionados até 5:1 por meio do modelo de Bussche-Froment. A otimização foi realizada utilizando RSM (*Response Surface Methodology*) para obtenção da maior conversão de CO<sub>2</sub>.

Nesse sentido, o objetivo principal deste trabalho é realizar análises de cenários possíveis visando otimizar a produção de hidrogênio por meio da eletrólise alcalina e sua subsequente conversão em metanol. Para isso, propõe-se a implementação de um modelo matemático aprimorado com bases físicas que descreverá o comportamento eletroquímico desse processo, bem como a implementação das leis de velocidade relacionadas à reação de hidrogenação no contexto da produção de metanol.

A implementação desse modelo permitirá a avaliação de diversos pontos da planta industrial. No eletrolisador, será estudado como as variáveis de construção do eletrolisador, como a escolha dos materiais dos eletrodos, eletrólito e as variáveis operacionais, como temperatura, pressão e densidade de corrente influenciam a eficiência do processo de hidrogenação por meio do comparativo de dois eletrolisadores distintos.

Em relação a utilização do gás para a síntese de metanol, será investigado a influência das variáveis operacionais supracitadas além das razões de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CO utilizando e comparando as previsões dos dois modelos cinéticos mais utilizados, ainda que sem preferência clara, Graaf *et al.* e Bussche-Froment, para composições ricas em CO<sub>2</sub>.

O modelo desenvolvido e implementado no simulador DWSIM objetiva se tornar uma ferramenta útil de design e otimização da eficiência de equipamentos específicos e/ou global do processo por meio de um modelo aprimorado de eletrólise alcalina e reator para hidrogenação. Com isso, será possível avaliar cenários para redução dos custos da planta. Por fim, poderá servir de código base para implementação de cenários mais complexos e estudos posteriores.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Transição energética por meio dos processos Power-to-X

Na última década, a geração de energia eólica e solar somadas atendem cerca de 10% da demanda global de eletricidade (IEA, 2021), enquanto os VE (Veículos Elétricos) representam menos que 2% da frota global de veículos civis (IEA, 2020), com inserção no mercado ainda menor para transportes mais pesados, como caminhões, trens ou navios.

O aspecto intermitente das energias renováveis é um empecilho para sua maior implantação. A energia produzida pelo Sol e pelos ventos flutua em intervalos que variam de curtos a longos de acordo com as condições climáticas. É fundamental encontrar um equilíbrio para produção de forma a atender a demanda ao longo do tempo. Assim sendo, os sistemas de armazenamentos permitem guardar o excedente de energia afim de assegurar um fornecimento estável diante das flutuações da natureza (PALYS, M.; DAOUTIDIS, P.,2022).

Tais sistemas estão inseridos no conceito de “*Power-to-X*”. Esses processos envolvem a conversão da energia renovável para produção de diferentes tipos de combustíveis ou produtos químicos. O “*X*” neste contexto representa os vários produtos finais possíveis, como Hidrogênio (*Power-to-Hydrogen – PtH*), Metanol (*Power-to-Methanol – PtM*), Amônia (*Power-to-Ammonia – PtA*), entre outros (PALYS, M.; DAOUTIDIS, P.,2022).

Esses produtos, originados de fontes de energias mais sustentáveis, podem ser utilizados na fabricação de outros componentes de maior valor agregado favorecendo um ecossistema mais limpo. Por outro lado, esses produtos podem servir como vetores, que ao passar por um processo de combustão, liberam a energia que estava armazenada. As células de combustíveis, por exemplo, são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química diretamente em eletricidade (LARMINIE; DICKS, 2003).

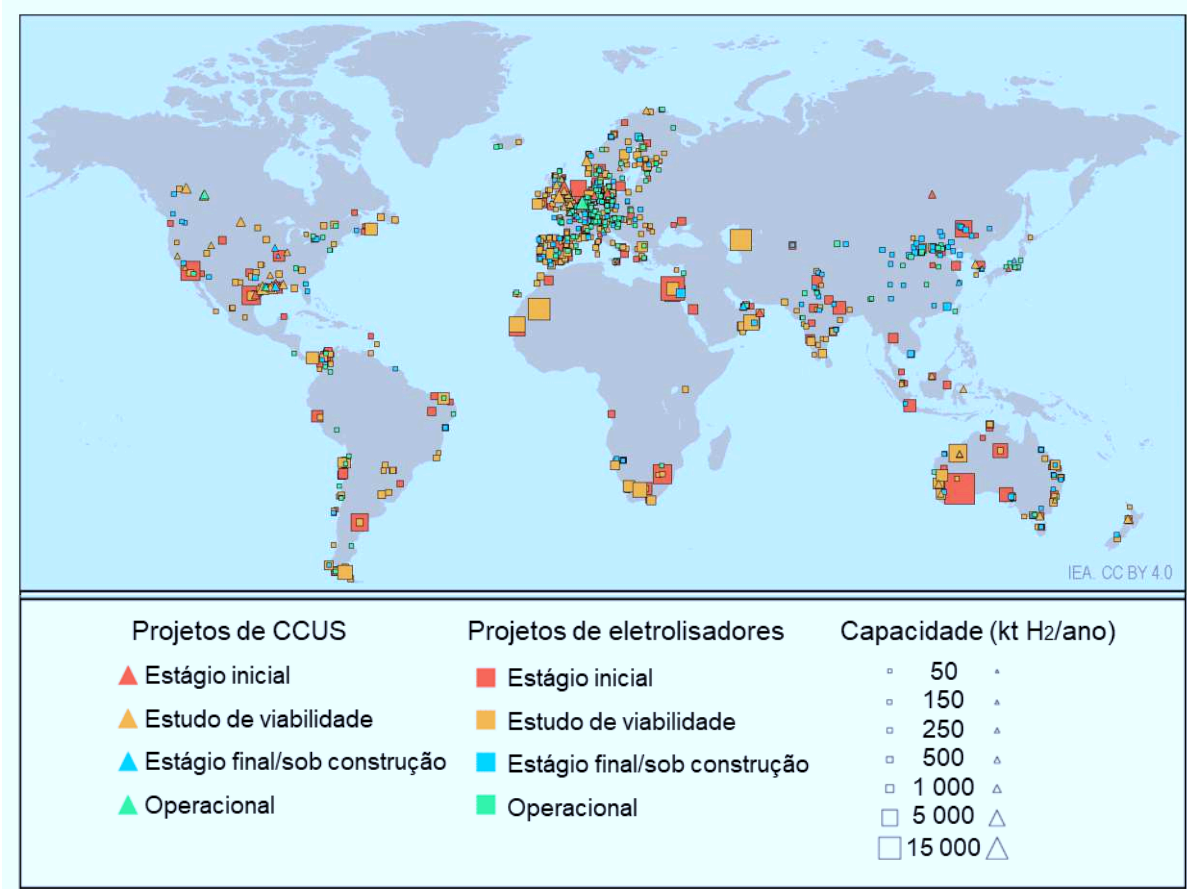
O *Power-to-Hydrogen* se refere à produção de hidrogênio por meio da eletrólise, que, devido a questões de armazenamento e segurança, pode ser convertido em outros produtos químicos, como metanol ou amônia, através dos processos de *Power-to-Methanol* e *Power-to-Ammonia*, respectivamente para aumentar a densidade energética. Esses produtos químicos podem então ser utilizados como matéria-prima em diversas aplicações industriais ou, alternativamente, podem passar por reações químicas para serem decompostos, resultando novamente na obtenção de hidrogênio (PALYS, M.; DAOUTIDIS, P.,2022).

Diante do cenário global de descarbonização e transição energética, A Figura 1 apresenta um mapa com o grau de desenvolvimento dos projetos anunciados com hidrogênio e



captura, utilização e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCUS) no mundo. É possível observar que países como China, Estados Unidos, Índia, os da União Europeia e Japão já estão com um nível de maturidade maior nos projetos, seja em uma etapa de construção ou já em operação. O Brasil segue essa tendência global especialmente na região Nordeste do país, com alguns projetos de eletrólise já em operação.

Figura 1 – Panorama dos projetos anunciados de produção de H<sub>2</sub> com baixa emissões

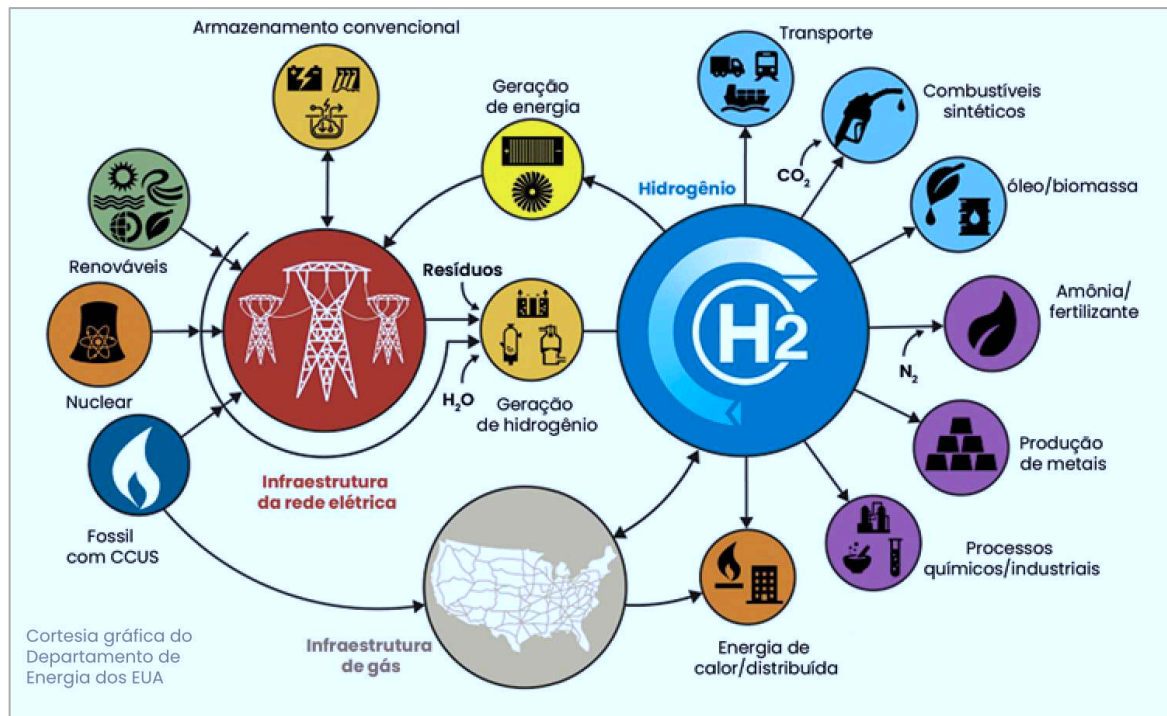


Fonte: IEA (2023). Traduzido pelo autor.

## 2.2 Hidrogênio: Características e Aplicações

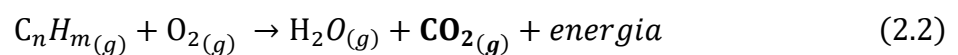
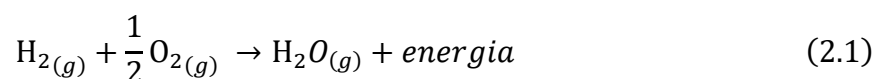
O hidrogênio (H<sub>2</sub>) é um gás, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), incolor, inodoro, insípido, apolar e inflamável. Possui ampla utilização como matéria-prima nos mais diversos processos industriais (produção de amônia, refino de metais, entre outros) conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Ecossistema do Hidrogênio



Fonte: Baker Hughes Company (2023).

Dentre essas aplicações, é importante ressaltar a utilização como combustível para o transporte e/ou vetor energético. Durante a combustão, nas células de combustíveis, há liberação da energia e água (Equação 2.1), diferentemente de outros combustíveis (Equação 2.2), que liberam também o gás de efeito estufa CO<sub>2</sub> em uma reação completa, e CO, em reações incompletas.



Além da combustão limpa, o hidrogênio possui a mais alta energia por unidade de peso em relação a qualquer combustível. A quantidade de energia liberada é cerca de 2,5 vezes maior que na combustão da gasolina e outros hidrocarbonetos que estão apresentados na Tabela 1, tendo em vista a entalpia ou calor de vaporização (MAMEDE DOS SANTOS, 2003). Convém ressaltar, portanto, que a explosão do gás hidrogênio é mais destrutiva que os demais. De certo modo essa maior reatividade do hidrogênio tornam o manejo do gás mais arriscado em comparação com combustíveis líquidos. Outro ponto de cuidado está no armazenamento e transporte do gás. Por ser um gás leve, de baixa densidade, é necessário grandes volumes para

armazenar a mesma quantidade de energia comparativamente aos outros líquidos (PALYS, M.; DAOUTIDIS, P., 2022).

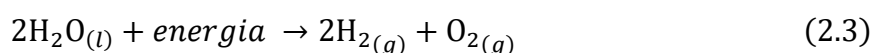
Tabela 1 – Entalpia ou Calor de Vaporização de Combustíveis

Combustível	Entalpia de Vaporização (kJ/g)
Hidrogênio	21,93
Metano	5,51
Propano	4,76
Gasolina	3,00
Metanol	1,91

Fonte: Mamede dos Santos (2003).

### 2.3 Produção industrial de hidrogênio sustentável

A eletrólise da água é uma reação eletroquímica onde a água será quebrada e produzirá hidrogênio e oxigênio. A eletricidade é aplicada ao ânodo e ao cátodo através de uma membrana fazendo a divisão em hidrogênio e oxigênio (CUMMINS Inc., 2020).

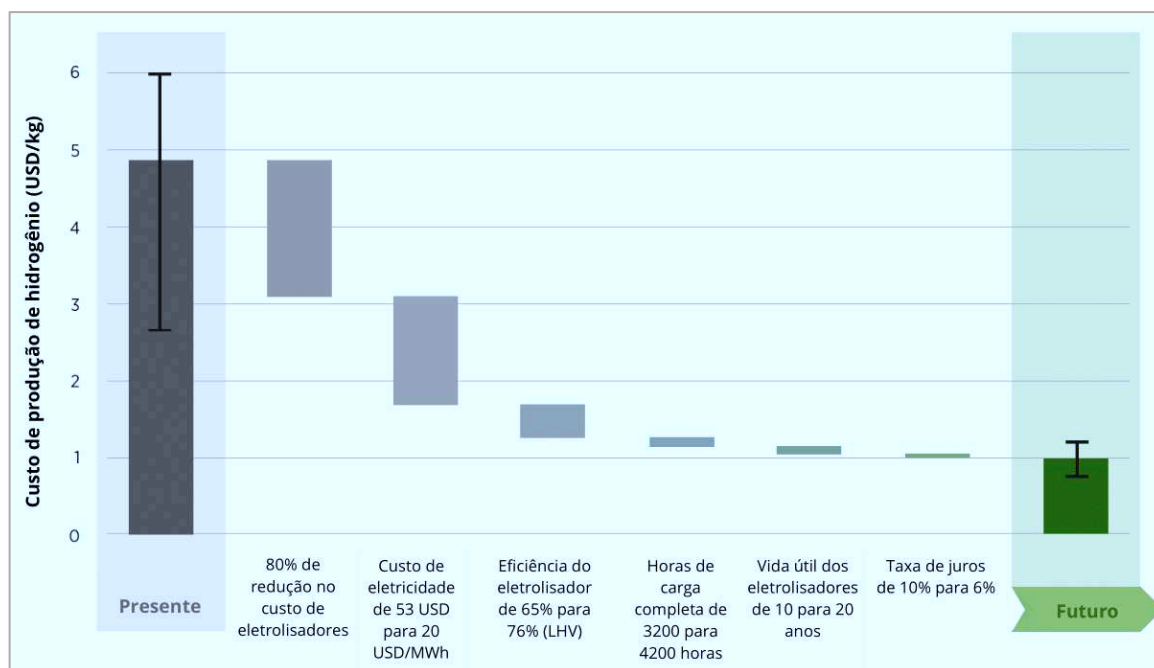


Ao utilizar uma fonte de energia renovável ao invés de fósseis para obtenção do produto, o processo se torna menos impactante ao meio ambiente e passa a ser chamado de hidrogênio verde. Portanto, a cor relacionada com o gás mencionado está vinculada com a sua forma de produção.

O produto desejado mencionado é majoritariamente obtido pela gaseificação do carvão e reforma a vapor do metano, sendo ambos, insustentáveis no âmbito do desenvolvimento sustentável graças a produção de gases do efeito estufa e utilização de fontes esgotáveis, conforme apontam os relatórios do IPCC (2022). Com isso, a rota verde é intensivamente estudada para que seja a rota dominante.

De acordo com IRENA (2020), os desafios que devem ser contornados estão relacionados principalmente com o custo relativamente elevado apontado na Figura 3, destacando potenciais melhorias no custo do eletrolisador, a eficiência e o custo da eletricidade.

Figura 3 – Potenciais de redução do custo de produção do hidrogênio verde



Fonte: IRENA (2020) traduzido para o português pelo Ministério de Minas e Energia (2021).

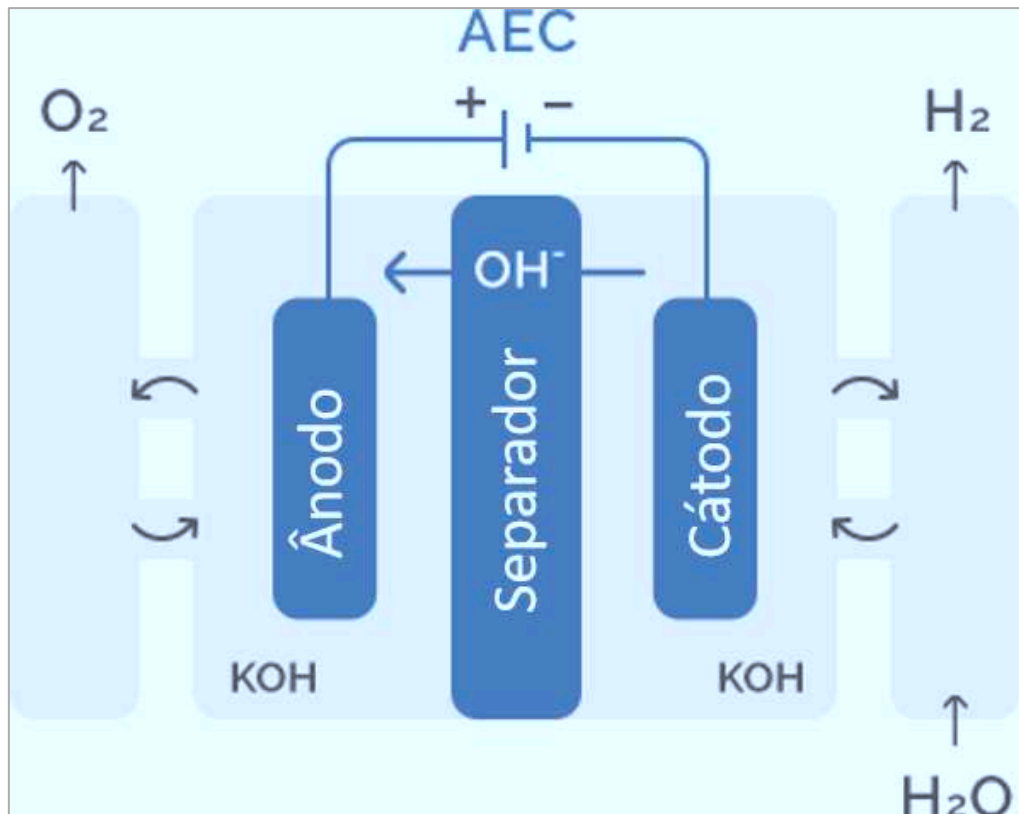
### 2.3.1 Tipos de Eletrolisadores

Um eletrolisador consiste basicamente em um cátodo (carga negativa), um ânodo (carga positiva) e uma membrana. Além disso, contém uma fonte de alimentação, bombas, separador e outros componentes. Os quatro principais tipos são: membrana de troca de prótons (PEM), alcalina, óxido sólido e troca aniônica. A diferença entre eles está na atuação no material eletrolítico envolvido (CUMMINS Inc., 2020).

Atualmente, a eletrólise alcalina é a tecnologia mais bem desenvolvida além de estar disponível para produção em larga escala de hidrogênio. Geralmente é composta por dois eletrodos à base de níquel imersos em um eletrólito líquido, usualmente uma solução aquosa de KOH 30-35% em peso separados por um diafragma poroso. As condições operacionais envolvem uma temperatura entre 60 e 90 °C e a pressão abaixo de 30 bar. O hidrogênio produzido estará em uma faixa de 99,5 a 99,9% de pureza (SÁNCHEZ *et al.*, 2020).

A Figura 4 apresenta o esquema da eletrólise alcalina. O funcionamento ocorre da seguinte forma: ao ser aplicada a corrente, os íons de hidróxido (OH<sup>-</sup>) se movem do cátodo para o ânodo por meio do eletrólito líquido. No lado do cátodo haverá bolhas de hidrogênio gasoso enquanto no ânodo, oxigênio (CUMMINS Inc., 2020).

Figura 4 – Funcionamento da Eletrólise Alcalina (AEC)

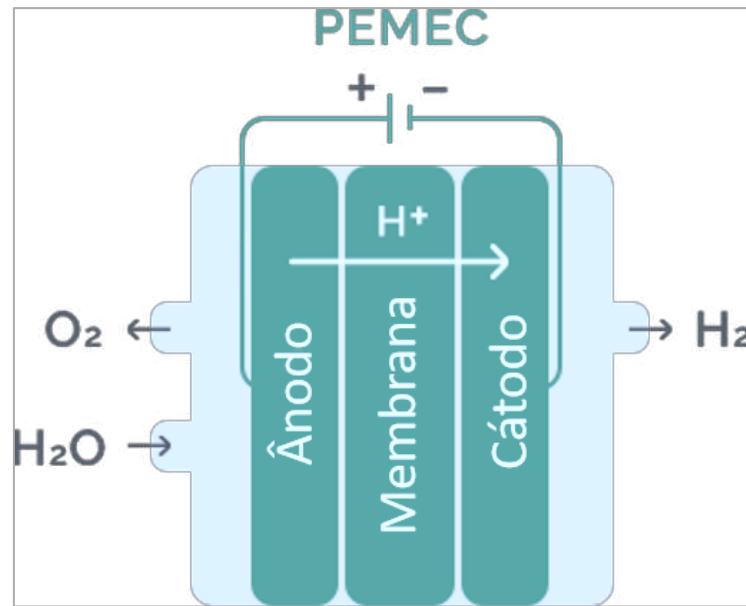


Fonte: Adaptado de APEG - Associação Portuguesa de Empresas de Gás [s.d.].

A maior vantagem dessa tecnologia é o baixo custo específico em comparação com as outras de eletrólise. Os pontos de melhorias dessa tecnologia, por sua vez, estão na baixa densidade de corrente e na influência da operação dinâmica na pureza do gás, eficiência e durabilidade (SÁNCHEZ *et al.*, 2020). As densidades de correntes utilizadas estão no intervalo de 0,2 a 0,4 A/cm<sup>2</sup> em comparação a PEM que utiliza de 0,6 a 2,0 A/cm<sup>2</sup> para que ambos estejam no intervalo de 62-82% de eficiência (CARMO *et al.*, 2013). De modo simplificado baixas densidades de correntes resultam em uma menor produção de hidrogênio.

Os eletrolisadores de membrana de troca de prótons (PEM) utilizam uma membrana que usa um eletrólito de polímero sólido. Ao ser aplicada a corrente, os prótons do hidrogênio passam pela membrana para a formação do gás hidrogênio no lado do cátodo (CUMMINS Inc., 2020) conforme ilustrado na Figura 5.

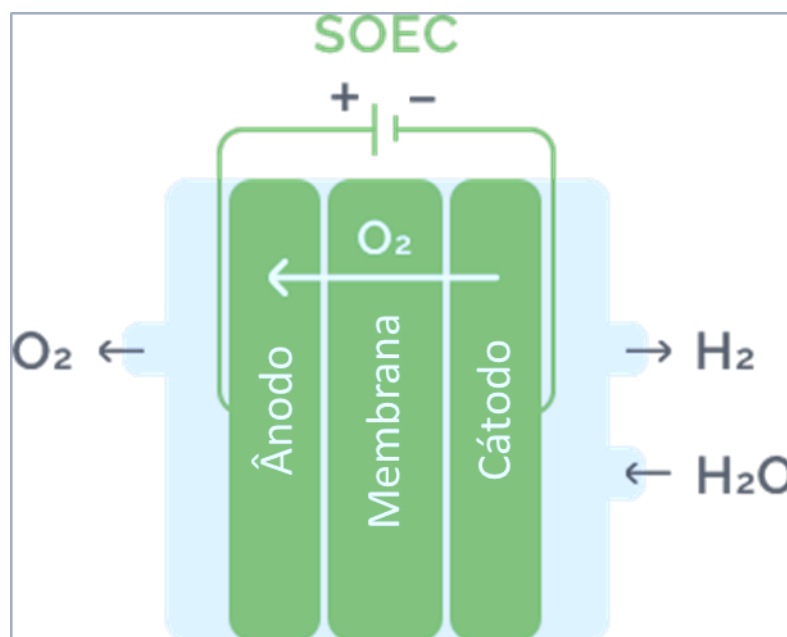
Figura 5 – Eletrólise com eletrolisadores de membrana de troca de prótons (PEM)



Fonte: Adaptado de APEG - Associação Portuguesa de Empresas de Gás [s.d].

Os eletrolisadores de óxido sólido (SOEC) utilizam materiais cerâmicos sólidos como eletrólito e seu sistema é apresentado na Figura 6. No cátodo, os elétrons do circuito externo se unem com a água para formar o hidrogênio. O oxigênio deslocado através da membrana reage no ânodo para formar o gás oxigênio e gerar elétrons para o circuito externo (CUMMINS Inc., 2020).

Figura 6 – Eletrólise com eletrolisador de óxido sólido (SOEC)



Fonte: Adaptado de APEG - Associação Portuguesa de Empresas de Gás [s.d].

Essa tecnologia opera em temperaturas mais elevadas (acima de 500 °C) e têm o potencial para serem mais eficientes que alcalinas e PEM (CUMMINS Inc., 2020). Um comparativo entre esses três eletrolisadores se encontra na Tabela 2.

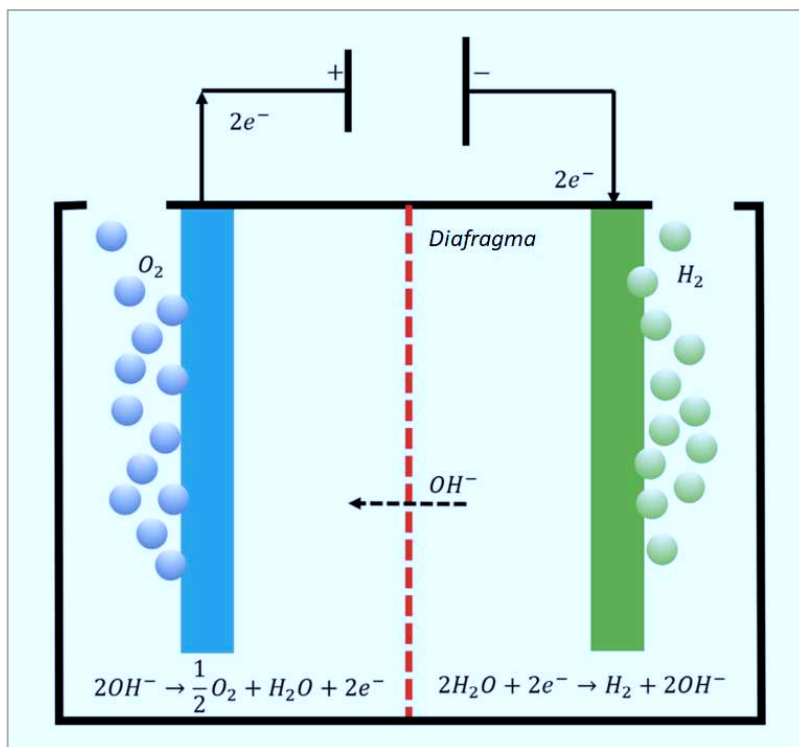
Tabela 2 – Vantagens e Desvantagens da Eletrólise Alcalina, PEM e SOEC.

<b>Alcalina</b>	<b>PEM</b>	<b>SOEC</b>
<b>Vantagens</b>		
Tecnologia bem estabelecida	Altas densidades de corrente	Alta eficiência
Sem catalisadores nobres	Eficiência em alta voltagem	Alta eficiência com vapor quente
Estabilidade a longo prazo	Resposta rápida do sistema	Sem catalisadores nobres
Baixo custo relativo	Design compacto	Operação com alta pressão
Bom custo-benefício	Alta pureza em operação dinâmica	
<b>Desvantagens</b>		
Baixas densidades de correntes	Alto custo dos componentes	Estágio de laboratório
Crossover de gases (diminuição de pureza)	Ambiente corrosivo ácido	Nenhuma informação de custos confiável
Baixas pressões operacionais	Possivelmente baixa durabilidade	Durabilidade (cerâmica frágil)
Eletrólitos líquidos corrosivos		Projeto de sistema volumoso

Fonte: Adaptado de Carmo (2013).

Por fim, ainda existem os eletrolisadores de membrana de troca aniônica (AEM) ilustrados na Figura 7. Tal tecnologia combina as vantagens da eletrólise alcalina e da membrana de troca de prótons. Não possui um ambiente corrosivo, é levemente alcalina e não há utilização de metais nobres para aumentar a vida útil (LI, D. *et al*, 2020).

Figura 7 – Eletrolisadores de Membrana de Troca Aniônica

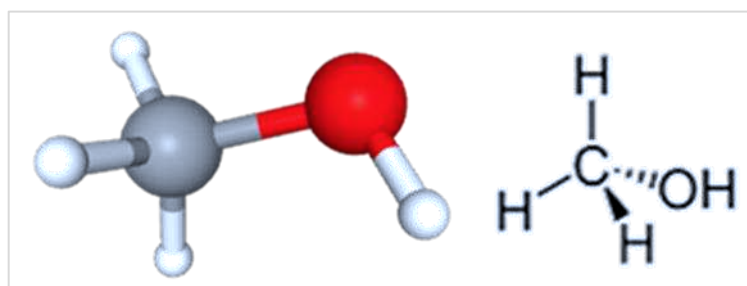


Fonte: Cavaliere (2023).

## 2.4 Metanol: Características e Aplicações

Metanol, ou álcool metílico, é um composto incolor, com forte odor similar ao do etanol, líquido e volátil a temperatura ambiente. É um álcool tóxico aos seres humanos, mas não é considerado muito prejudicial ao meio ambiente. O composto mencionado, que possui geometria e estrutura molecular ilustrado na Figura 8, é polar e, portanto, miscível em água e na maioria dos solventes orgânicos, é capaz de dissolver muitos sais inorgânicos e geralmente é considerado não corrosivo (KUNG & CHENG, 1995).

Figura 8 – Geometria e Estrutura Molecular do Metanol

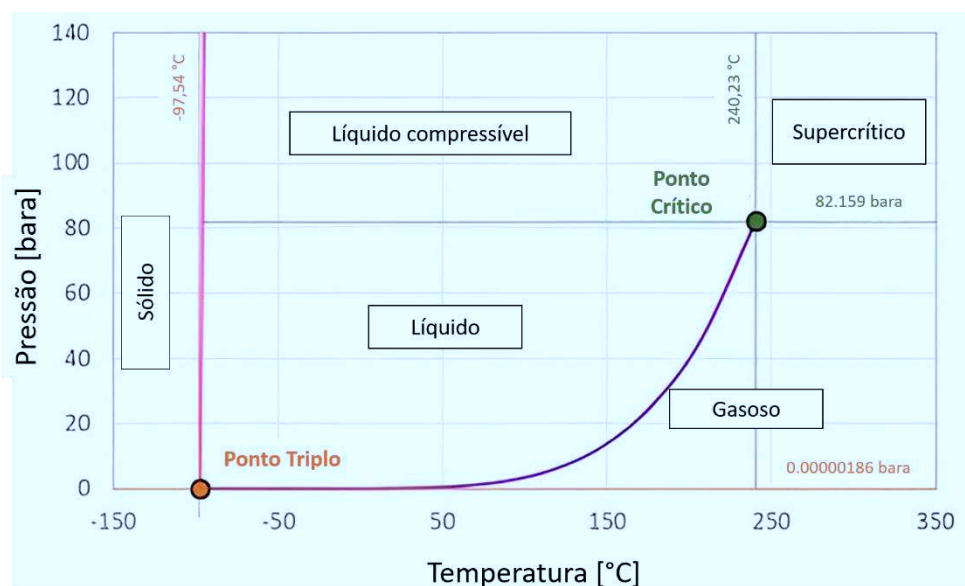


Fonte: adaptado de PubChem (2023).



Essas características estão relacionadas as propriedades do composto no estado puro e padrão de temperatura e pressão. Para mais informações, o diagrama de fase do metanol na Figura 9 apresenta o comportamento de fase do composto em relação a mudanças nas variáveis de processo. Em baixas temperaturas e altas pressões, por exemplo, o composto se torna sólido.

Figura 9 – Diagrama de Fases do Metanol



Fonte: The Engineering ToolBox (2023).

É possível observar também pontos importantes, como o ponto triplo onde as 3 fases - sólida, líquida e gasosa - coexistem em equilíbrio termodinâmico. O ponto crítico onde os compostos geralmente apresentam comportamentos desconhecidos ocorre a 82,159 bar e 240,23 °C e não há mais mudança de estado por meio da variação de pressão ou calor adicionado.

De acordo com o Methanol Institute e International Methanol Producers and Consumers Association (IMPCA), em 2019, o metanol atingiu uma demanda de 98 milhões de toneladas por ano estando entre os 4 principais produtos químicos utilizados globalmente. Espera-se que a demanda seja de 120 Mt em 2025 e 500 Mt em 2050. Atualmente a capacidade produtiva reunida das cercas de 90 plantas industriais ao redor do mundo é de 110 milhões de toneladas (IRENA, 2020; METHANOL INSTITUTE, s.d).

Primariamente, o metanol foi utilizado como solvente ou cossolvente. Na atualidade, juntamente com o etileno, propileno e amônia, ele é um importante composto primário para formação de diversos produtos químicos. Dentre eles estão o formaldeído, ácido

acético e plásticos. Cerca de 70% são destinados para formação dos produtos citados e, especificamente para produção de polietileno e polipropileno onde houve uma expansão desde a última década (DALENA et al., 2018; KUNG & CHENG, 1995; TABIBIAN & SHARIFZADEH, 2023).

Os outros 30% correspondem a utilização do metanol como combustível para veículos, navios e caldeiras industriais. Esse percentual sofreu um aumento significativo durante a década de 2000. Nessa função, o metanol pode ser utilizado isolado ou misturado com a gasolina sem requerer mudanças técnicas nos veículos. No entanto, há uma certa restrição devido a toxicidade do metanol. A Tabela 3 apresenta propriedades físicas relevantes para a segurança comparando hidrogênio e metanol. Ainda assim, o metanol pode sofrer mais reações e gerar outros compostos mais seguros como o dimetil éter (DME) e o éter metil terc-butílico (MTBE) (DALENA et al., 2018; KUNG & CHENG, 1995; TABIBIAN & SHARIFZADEH, 2023).

Tabela 3 – Propriedades físicas do metanol e hidrogênio relevantes para prevenção de acidentes

Propriedades físicas	Combustíveis	
	Hidrogênio	Metanol
Massa Molecular	2,016	32,04
Densidade (g/mL)	0,074 (líquido) 1,3 · 10 <sup>-6</sup> (gás)	0,791
Temperatura de ebulição (°C)	-253	65
Energia mínima de ignição (mJ)	0,14	0,02
Coefficiente de difusão (cm <sup>2</sup> /s)	0,61	0,0042
Limites de inflamabilidade (vol%)	4-75	6-36,5
Limites explosivos (vol%)	18,3 – 59,0	6-36

Fonte: Dalena et al. (2018).

## 2.5 Produção Industrial do Metanol via Hidrogenação do CO<sub>2</sub>

Há cerca de 100 anos, em 1923, foi desenvolvido pela empresa química alemã BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) o primeiro processo comercial termoquímico para produção de metanol e desde então vem sendo estudado para melhorias. Em 1966, cerca de 43 anos depois, a empresa química britânica ICI (Imperial Chemical Industries) patenteou uma

melhoria no processo pela possibilidade de diminuição das pressões de operação abaixo de 150 bar e temperaturas abaixo de 300 °C dado a utilização dos catalisadores Cu-Zn (NESTLER et al., 2020).

O processo tradicional de formação do metanol consiste em três partes: preparação do gás de síntese, formação do metanol e destilação. Inicialmente esse processo ocorria com pressões bastante elevadas, acima de 300 bar, com catalisadores baseados em cromo. Com a melhoria desses catalisadores e a habilidade de produzir um gás de síntese sem enxofre, foi possível operar com pressões menores, entre 50 e 100 bar (LØVIK, 2001).

Nesse processo, uma corrente de alimentação formada pelo gás de síntese, composto geralmente por CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, é comprimido, aquecido e enviado para o reator. A mistura líquida resultante do reator entra na coluna de destilação que separa os produtos, metanol e água, dos reagentes que são mais voláteis. Para separar o metanol da água, é utilizado uma nova coluna de destilação, onde o metanol, mais volátil, é obtido no topo da coluna com uma pureza superior a 90% (NWANI, s.d.).

No processo tradicional, o gás de síntese é formado pela reforma a vapor do metano, principal constituinte do gás natural. Neste cenário, o metano reage com o vapor de água a altas temperaturas e pressões para produzir uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. Atualmente, estão sendo realizadas pesquisas para que o dióxido de carbono seja proveniente da atmosfera ou do gás de combustão proveniente de processos industriais ou de geração de energia, juntamente com hidrogênio obtido por eletrólise da água. A composição dos componentes nesses cenários varia. Nos processos de metanol renovável a corrente de entrada é mais rica em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (RENEWABLE ENERGY AGENCY; METHANOL INSTITUTE, 2021).

Dependendo das condições operacionais e dos catalisadores utilizados, reações paralelas podem ocorrer gerando subprodutos como DME e outros hidrocarbonetos (LØVIK, 2001). No entanto, as principais reações que acontecem no reator estão descritas pelas reações 2.4 a 2.6.

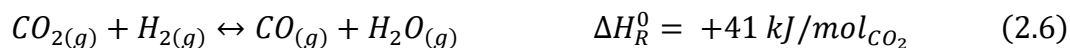
Hidrogenação do CO<sub>2</sub>:



Hidrogenação do CO:



Reação Reversa de Troca da Água:



As condições de temperatura e pressão são influenciadas pelos custos de operação, pelas propriedades e resistência dos catalisadores utilizados, e a eficiência do processo está intimamente relacionada com isso também. O catalisador mais utilizado é o Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na produção de metanol por meio do gás de síntese permitindo condições mais brandas de temperatura e pressão (210-270 °C e 50-100 bar) (ETIM; SONG; ZHONG, 2020; LØVIK, 2001).

### 2.5.1 Modelos cinéticos

De acordo com FOGLER (2005), para elaborar uma lei de velocidade para reações de catálise heterogênea são necessárias algumas etapas. Primeiramente postular mecanismo catalíticos, depois derivar leis de velocidades para os mecanismos e, por fim, validar a consistência com dados experimentais. Nas reações de catálise heterogênea há o fenômeno da adsorção, reação na superfície e dessorção.

A adsorção pode ser do tipo associativa ou dissociativa. A primeira assume que a molécula ao ser adsorvida não é quebrada enquanto a segunda assume o contrário. A molécula de CO ao ser adsorvida pode ser adsorvida da maneira em que se encontra ou ser quebrada nos átomos de carbono e oxigênio.

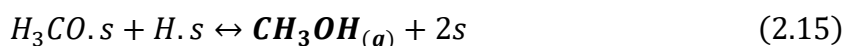
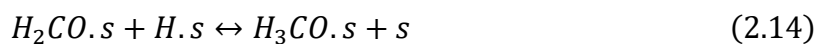
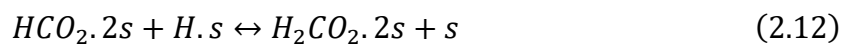
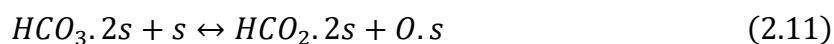
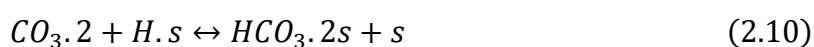
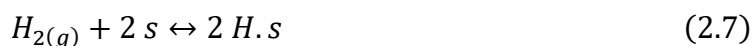
A reação na superfície também pode ocorrer de diferentes maneiras, sendo elas, sítio único, sítio duplo ou Elley-Rideal. No primeiro tipo, a espécie, uma vez adsorvida na superfície irá reagir para formar o produto e ocupar apenas um sítio. Já no sítio duplo, a espécie interage com dois sítios. Ainda no sítio duplo, é possível que espécies diferentes, A e B, ocupem sítios distintos e formem produtos C e D. Na situação de Elley-Rideal, apenas a espécie A é adsorvida e ao reagir com a espécie B forma o produto C adsorvido no sítio inicial do reagente.

Para de fato sintetizar a lei de velocidade existe a abordagem de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Essa abordagem consiste em 4 fases. É necessário assumir uma sequência de etapas, como adsorção, reação e dessorção, escolher o mecanismo comentado anteriormente para cada etapa, escrever a lei de velocidade para cada uma assumindo que todas são reversíveis e, por fim, assumir uma etapa com sendo a limitante.

Conforme apresentado anteriormente, o metanol pode ser produzido pela hidrogenação do dióxido de carbono e do monóxido de carbono conforme as reações 2.4 e 2.5.

Os modelos cinéticos que se propõem a prever o comportamento reacional de formação do metanol estão relacionados a hipóteses e suposições na abordagem de LHHW.

BUSSCHE; FROMENT (1996) propôs um modelo utilizando a abordagem de LHHW e desprezou a formação do metanol por meio do monóxido de carbono. O esquema de reações consideradas é detalhado a seguir pelas reações 2.7 a 2.18 sendo “s” o sítio ativo.



De forma geral, é perceptível que ambos os reagentes sofrem adsorção de forma dissociativa pelas reações 2.7 e 2.8. Em seguida há a descrição complexa das reações na superfície para formação do metanol e sua dessorção além da formação da água. As etapas limitantes, isto é, as reações lentas que determinam a taxa de reação global para as duas reações consideradas pelo autor são as de adsorção de CO<sub>2</sub> e reação na superfície entre HCO<sub>2</sub> e H, descritas pelas reações 2.8 e 2.12, respectivamente.

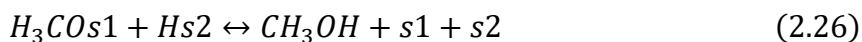
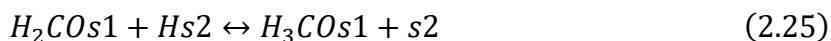
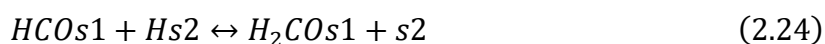
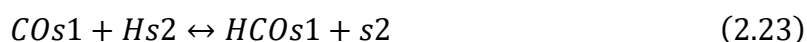
Os mecanismos propostos e considerados foram validados por meio de experimentos conduzidos no intervalo de temperatura de 180 a 280 °C, pressões de 15 a 51 bar utilizando o catalisador comercial da ICI (Imperial Chemical Industries Ltd., e hoje Johnson Matthey) 51-2 (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). As constantes cinéticas, de equilíbrio e de adsorção, que variam em função da temperatura conforme a equação de Arrhenius (FOGLER, 2005), foram ajustadas pelo autor. Ele conclui que diante das bases científicas sólidas utilizadas o modelo pode ser utilizada para predição até mesmo fora da janela experimental adotada.

Alguns anos depois, diante de uma certa discussão acerca do papel das fontes de

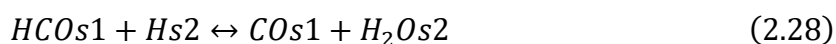
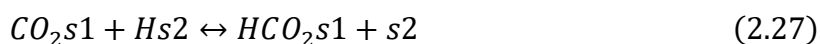
carbono na formação do metanol, GRAAF; STAMHUIS; BEENACKERS (1988) propuseram um modelo cinético que se destaca por avaliar a existência das três reações (2.4, 2.5 e 2.6). A metodologia dele também foi baseada no mecanismo de LHHW e o esquema reacional está descrito pelas reações 2.19 a 2.34, com a nomenclatura original do autor representando os sítios ativos por  $s_1$  e  $s_2$ .



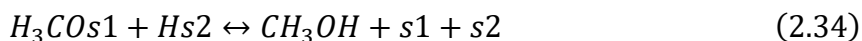
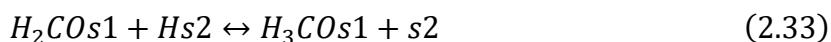
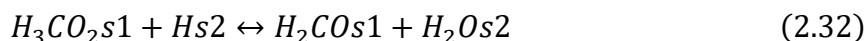
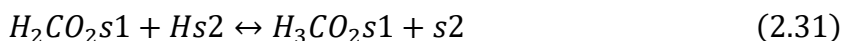
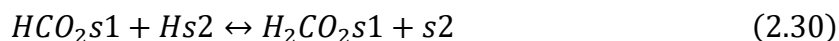
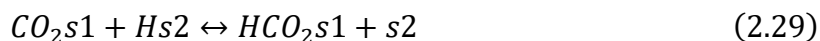
Para a reação de hidrogenação do CO descrita na reação 2.5, temos que:



Para a reação reversa de troca de água descrita na reação 2.6, temos que:



Por fim, para a reação de hidrogenação do  $CO_2$  descrita na reação 2.4, temos que:



É possível observar uma diferença no mecanismo de adsorção do  $CO_2$  em relação

ao modelo anterior, sendo agora de maneira associativa desencadeando diferenças no mecanismo proposto. As etapas limitantes nesse cenário foram as reações 2.25, 2.28 e 2.31.

As condições experimentais utilizadas foram na temperatura variando de 210 a 245 °C, pressões de 15 até 50 bar e com o catalisador comercial MK101 (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) produzido por Haldor Topsøe A/S.

Embora existam outros modelos como de SEIDEL et al. (2018), MA; YING; FANG (2009) e VILLA et al. (1985), os modelos cinéticos mais utilizados na literatura para produção de metanol convencional utilizando o catalisador de cobre-zinco-alumina ainda são o de Bussche-Froment e o de Graaf *et al.*, modelos distintos, porém sem uma preferência clara (SLOTBOOM et al., 2020).

## 2.6 Simulação Computacional na Análise e Otimização de Processos Industriais

A utilização da simulação computacional representa uma ferramenta de extrema relevância na análise, no design e na otimização de processos industriais (OLIVIER P; BOURASEAU C.; BOUAMAMA PB, 2017). Isso se deve, em grande parte, à capacidade de realizar experimentos virtuais, diminuindo a necessidade de construir vários tipos de plantas em escala piloto ou industrial para testar todas as possibilidades. Tal abordagem contribui significativamente para a redução dos custos financeiros e, em muitos casos, do tempo envolvido (MARTÍN, 2015), seja para objetivos comerciais ou educacionais.

Existem duas principais categorias de simuladores. Os modulares sequenciais, como indicado pelo próprio nome, abordam a resolução módulo por módulo, seguindo a direção do fluxo de matéria. Nesse conjunto estão incluídos softwares como Aspen Plus®, DWSIM e COCO. Por outro lado, os orientados a equações resolvem o sistema de forma global, como é o caso de gPROMS, EMSO e iiSE.

Há uma diversidade de simuladores voltados para distintas áreas. Para a simulação de operações unitárias e processos completos de plantas industriais, o Aspen Plus®, um software comercial da AspenTech, figura como um dos mais utilizados. No entanto, existem alternativas *open-source*, de código aberto, como DWSIM, COCO e iiSE. Além disso, para simulações de dinâmica de fluidos computacional, exemplos incluem o OpenFOAM e o COMSOL.

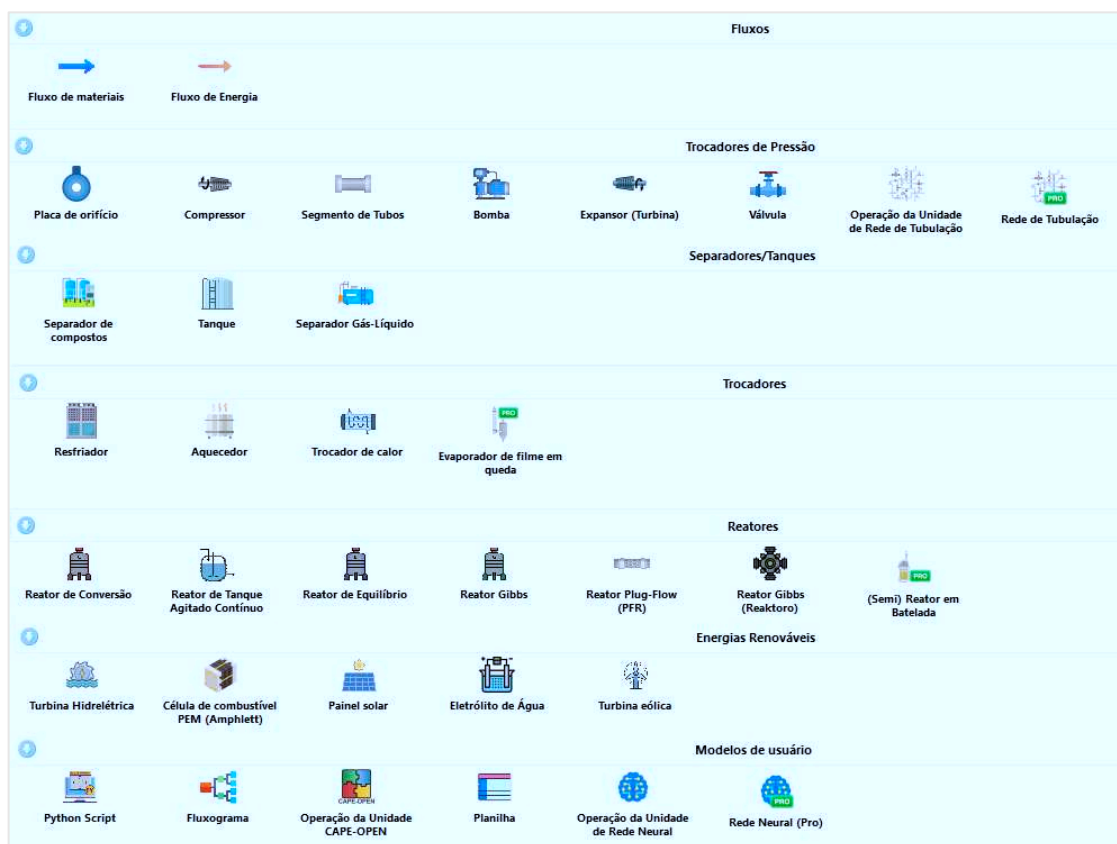
Desenvolvido em 2004 por Daniel Wagner Oliveira de Medeiros, o DWSIM é um simulador de processos químicos disponível em uma versão gratuita consolidada e uma versão comercial, o DWSIM PRO. Disponível para Windows, Linux, macOS, Android e iOS, o

programa integra pacotes termodinâmicos avançados, uma ampla variedade de operações unitárias para simulação estacionária ou dinâmica, além de outras ferramentas adicionais. É frequente o recebimento de atualizações para aprimoramento do software.

Este simulador em questão é bem recebido em comparação com outros simuladores de licença gratuita por vários motivos. Permite a integração com outros programas, como o *ChemSep* e Excel, e oferece extensões, como o *Capital Cost Estimator*, que calcula os custos associados à planta simulada. Além disso, apresenta um maior leque de operações unitárias em comparação com o COCO, uma interface mais amigável e relatórios mais organizados e abrangentes, proporcionando maior facilidade de uso (PEREIRA; COSTA, 2018).

Na Figura 10, são exibidas algumas das operações unitárias disponíveis no simulador DWSIM. Estão inclusas na Figura as correntes de massa e energia, dispositivos para ajuste de pressão, separadores, trocadores de calor, reatores pré-modelados, como CSTR e PFR e “Energias Renováveis” que incluem a eletrólise da água. Adicionalmente, o DWSIM permite que o usuário descreva matematicamente outro equipamento via *Python Script* e o conecte ao software.

Figura 10 – Funcionalidades e Operações Unitárias no DWSIM

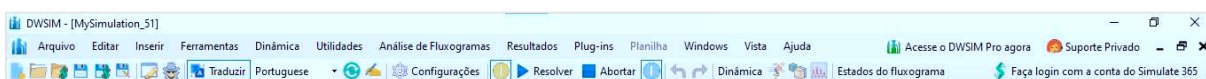


Fonte: Elaborado pela autora (2024).



Vale ressaltar as ferramentas no DWSIM que possibilitam realizar as atividades mencionadas anteriormente. A guia "Arquivo", mostrada na Figura 11, permite criar o espaço de trabalho ("*Workplace*") através da opção "Novo Modelo de Processo Químico". A partir desse ponto, é preciso configurar o pacote termodinâmico, o sistema de unidades e inserir os componentes que serão simulados. Já a guia "Dinâmica" pode ser empregada para operações não estacionárias e estudar o controle de processos.

Figura 11 – Menu do DWSIM



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A guia "Utilidades" oferece a possibilidade de criar curvas de equilíbrio para sistemas binários ou ternários. Ao selecionar os componentes, o tipo de curva, o equilíbrio desejado, as condições de temperatura e pressão, e o modelo termodinâmico, essa ferramenta viabiliza o estudo da termodinâmica das misturas importante para operações unitárias de separação.

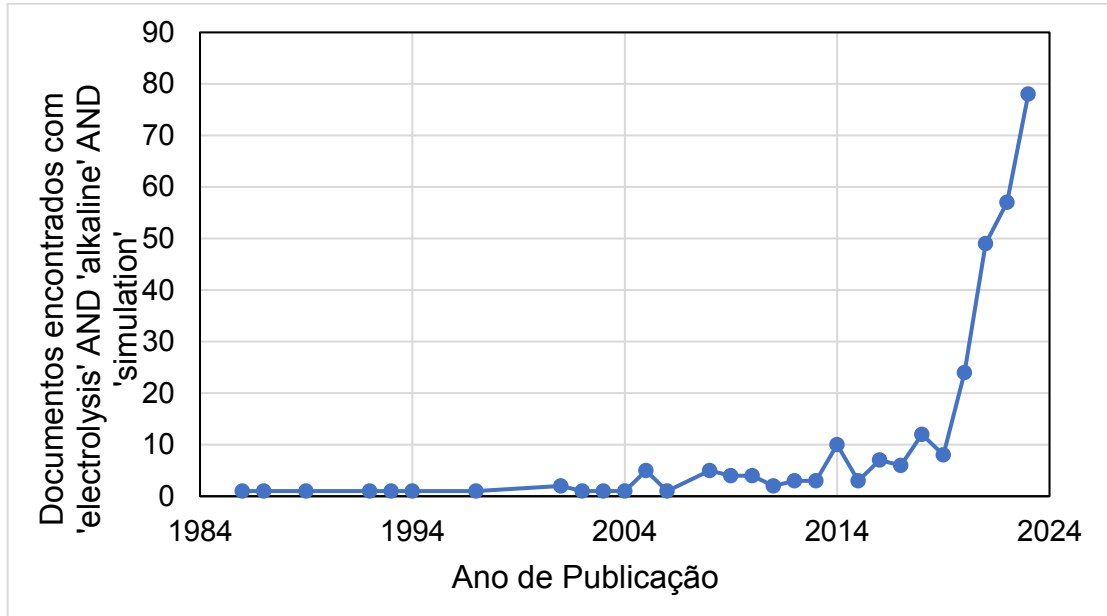
Além disso, por meio da aba "Análise de Fluxogramas", é possível conduzir um estudo paramétrico para analisar o impacto de variações no sistema. Essa ferramenta engloba a otimização multivariada de uma planta industrial, seja de forma integral ou de equipamentos específicos, permitindo encontrar o ponto ótimo de pressão e temperatura de entrada do reator que diminua o custo de produção, por exemplo.

Embora a simulação completa de uma planta industrial para a produção de hidrogênio, incluindo não apenas os eletrolisadores, mas todos os componentes auxiliares, não seja intensivamente estudada, o planejamento do equilíbrio da planta e dos sistemas auxiliares desempenha um papel crucial nos custos, na eficiência e na durabilidade das células de eletrólise (SÁNCHEZ *et al.*, 2020). Isto é, a simulação é importante para o acompanhamento e melhorias da planta ao longo do tempo dada perdas de eficiências via incrustações, aumento de perda de carga ou variações de demanda.

A Figura 12 apresenta a quantidade de estudos que uniram a eletrólise alcalina com simulação. Observa-se um resgate das informações e inovações nos anos de 2020 – dias atuais. No entanto, os modelos utilizados nas simulações são essencialmente semiempíricos, ou seja, estão mais centrados nas configurações utilizadas pelos autores. Há uma redução dos estudos encontrados ao inserir o simulador mais utilizado 'Aspen' na lista de busca. São cerca de 24

documentos encontrados, sendo 18 de 2020-2024. Ao acrescentar a integração da planta com a produção de metanol, apenas 9 documentos foram encontrados.

Figura 12 – Publicações sobre simulação da eletrólise alcalina por ano

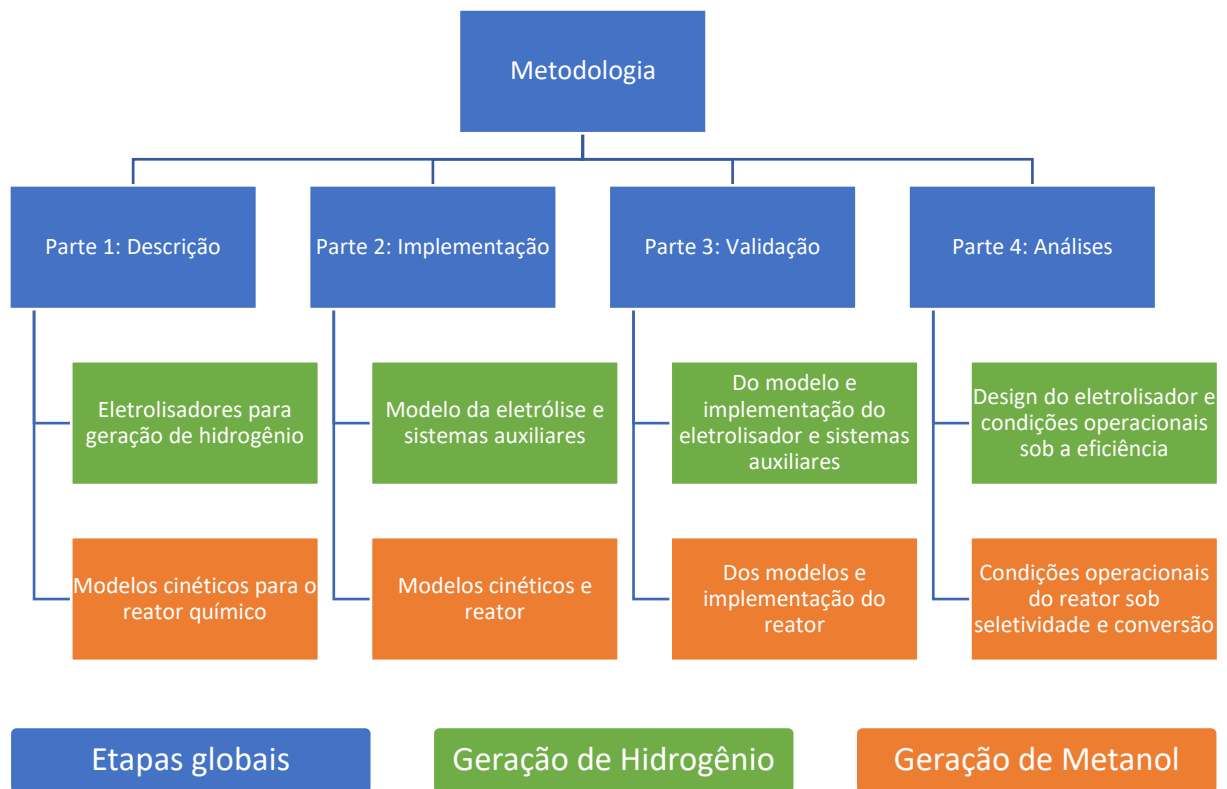


Fonte: Elaborado pela autora com dados do Scopus (2024).

### 3 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi dividida para os processos de Geração de Hidrogênio e Geração de Metanol. De modo geral, para ambos os processos foram seguidas as etapas de descrição, implementação, validação e análises conforme resumido na Figura 13. Os primeiros tópicos abordaram essa sequência de etapas para o processo de eletrólise e, em seguida, o processo de hidrogenação do CO<sub>2</sub> para formação do metanol.

Figura 13 – Fluxograma da Metodologia



Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Inicialmente foram descritos o modelo eletroquímico e os balanços de massa da eletrólise. Em seguida, foi implementado no *Python* via *Google Colab* para testes iniciais e posteriormente implementado via *Python Script* no DWSIM para integração com processos auxiliares de separação e armazenamento dos produtos. Para assegurar o sucesso da implementação foram utilizados dados experimentais de dois eletrolisadores distintos e de um sistema completo de produção, purificação e armazenamento dos produtos para validação. Por

fim, foi possível comparar a configuração dos equipamentos e avaliar o impacto das condições operacionais na eficiência e produção.

Em relação ao metanol, a princípio foram descritos dois modelos cinéticos a serem comparados e avaliados. Ainda para implementação no simulador, foram descritos aspectos do reator utilizado, condições operacionais e composição base de entrada. Adiante, os dados simulados foram validados por meio da comparação com dados industriais e com dados simulados por meio do Aspen disponíveis na literatura. Finalmente, foram realizados estudos de sensibilidade de ambos os modelos para comparação de ambos e análise do impacto na produção de metanol e conversão de CO<sub>2</sub>.

### **3.1 Rota de Geração de Hidrogênio**

O eletrolisador selecionado para os estudos foi do tipo alcalina. Tal decisão está pautada no comparativo entre as tecnologias apontada no tópico 2.3.1 e nas lacunas da literatura mostradas no final do tópico de Introdução. Convém mencionar que, a decisão foi tomada, em especial, pelo fato de ser a tecnologia que está disponível para produção em larga escala e, portanto, deve ser uma das principais tecnologias adotadas pelos países que estão com projetos mais avançados para utilização de hidrogênio verde da Figura 1 conforme discutido na Revisão Bibliográfica.

#### ***3.1.1 Descrição do Modelo da Eletrólise Alcalina***

O conjunto de equações matemáticas necessárias para descrever o processo de eletrólise utilizadas estão reportados na literatura (ABDIN et al., 2017; VARELA PINTO et al., 2021) com a base sendo fundamentada nos livros sobre o tema. O objetivo nos próximos tópicos será descrever o modelo utilizado para futura implementação no *Python* e simulador a fim de desenvolver uma ferramenta capaz de encontrar pontos de melhorias no processo em relação a custo e eficiência e servir de base para futuros modelos mais complexos.

Durante a revisão das referências bibliográficas, foram identificados pontos de melhorias na descrição de algumas equações-chave utilizadas no processo de eletrólise apesar dos valiosos e exitosos resultados pelos autores. Portanto, foram realizados esforços consideráveis à busca por mais referências com maior riqueza de detalhes e confiáveis. Esta pesquisa adicional foi fundamental para assegurar o sucesso da simulação e a descrição a seguir busca contribuir para a clareza e a precisão de cada equação utilizada para facilitar a

reprodutibilidade do trabalho e evolução da pesquisa para os pesquisadores que adentrarão no tema da produção de hidrogênio.

Além dos reagentes é necessário a aplicação de energia para a separação da água por termólise, que é termodinamicamente desfavorável à temperatura ambiente. Essa energia ou voltagem total da célula ( $V_{célula}$ ) a ser aplicada é composta pelo somatório dos 3 termos apresentados na equação 3.1. A voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), voltagem de ativação ( $V_{act}$ ) e voltagem ôhmica ( $V_{ohm}$ ) serão detalhadas e modeladas separadamente nos próximos tópicos. No entanto, de modo geral, esta equação leva em consideração os aspectos termodinâmicos, cinéticos e as dissipações de energia devido ao circuito elétrico, dada a configuração geométrica do eletrolisador e os materiais utilizados.

$$V_{célula} = V_{oc} + V_{act} + V_{ohm} \quad (3.1)$$

Existe um quarto termo chamado de voltagem ou sobrepotencial de concentração. Ao passo que as reações eletroquímicas vão acontecendo no eletrodo, um gradiente de concentração de reagentes nas proximidades da superfície do eletrodo é formado. Em altas densidades de corrente, esse gradiente torna-se impactante podendo controlar o andamento da reação pela transferência de massa além da transferência eletrônica. Tendo em vista que isso só se torna relevante em condições mais severas e diversos autores adotam essa hipótese, a voltagem de concentração foi desprezada nesse modelo (ABDIN; WEBB; GRAY, 2017).

A tensão termo-neutra é de 1,48 V a 25 °C e 1 atm, sendo essa a energia necessária para manter a reação eletroquímica sem transferência de calor. Abaixo disso a reação é endotérmica (absorve energia) e acima disso é exotérmica (libera calor). O padrão ou voltagem reversível ( $V_{std}^0$ ) é de 1,229 V a temperatura de referência 25°C (298,15 K) e 1 atm (LEROY et al., 1980; BARD & FAULKNER, 2001; ROSSMEISL et al., 2005).

Para cada temperatura e pressão existe uma voltagem reversível ou padrão. A relação entre a voltagem da célula obtida e esse padrão da reação, nas mesmas condições de referência, diz respeito à eficiência da célula utilizada e construída. A eficiência faradaica verifica a proporção da corrente elétrica que efetivamente contribui para quebrar as moléculas de água e gerar os gases hidrogênio e oxigênio. Enquanto a eficiência térmica verifica a quantidade de energia que é dissipada na forma de calor. Sendo essa energia dissipada na forma de calor responsável pela mudança de temperatura da mistura de entrada.

As eficiências mencionadas foram calculadas do ponto de vista da voltagem. A equação 3.2 apresenta o cálculo da eficiência faradaica por meio da voltagem reversível,

enquanto a equação 3.3 apresenta a eficiência térmica, por meio da voltagem termo-neutra. Como mencionado anteriormente, na temperatura de 25 °C e 1 atm, o  $V_{\Delta G}$  é cerca de 1,23 V, enquanto o  $V_{\Delta H}$  é de 1,48 V.

$$\eta_{faradaica} = \frac{V_{\Delta G}}{V_{célula}} = \frac{\text{quantidade de mols de } H_2 \text{ gerado real}}{\text{quantidade de mols de } H_2 \text{ gerado teórico}} \quad (3.2)$$

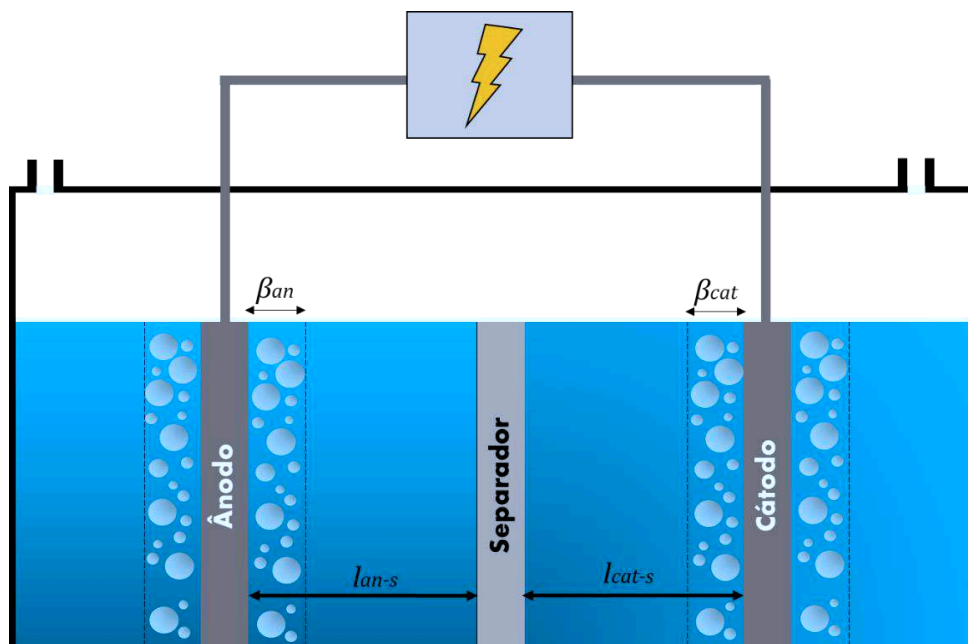
$$\eta_{térmica} = \frac{V_{\Delta H}}{V_{célula}} = \frac{\text{Calor}}{\text{Potência}} \quad (3.3)$$

Com isso, primeiro serão apresentados os balanços molares e modelagem da transferência de massa para obtenção da pressão parcial dos gases produzidos e, em seguida, o modelo eletroquímico que descreverá o cálculo da voltagem e as eficiências obtidas.

### 3.1.2 Balanços Molares

Nesse trabalho, a produção de hidrogênio ocorre por meio da eletrólise da água utilizando um eletrolisador alcalina esquematizado na Figura 14. Essa técnica consiste na utilização de dois eletrodos imersos em uma solução alcalina, geralmente 30% em massa de KOH ou NaOH, para aumentar a condutividade elétrica da água. Ao ser aplicada uma tensão suficiente, a água, que é alimentada no cátodo, é dissociada em íons  $H^+$  e  $OH^-$ . Assim, as reações eletroquímicas produzem os gases oxigênio e hidrogênio.

Figura 14 – Representação da célula eletrolítica



Fonte: elaborado pela autora (2024).

As semirreações no ânodo e cátodo são:



No ânodo, a água disponível é dissociada e o íon  $OH^-$  é oxidado para formação do gás oxigênio e água. No cátodo, a água disponível é dissociada e o íon  $H^+$  é reduzido para formação do gás hidrogênio. Os balanços molares do ânodo estão apresentados pelas equações 3.7 e 3.8, e do cátodo as 3.9 e 3.10, conforme apresentado na literatura (VARELA PINTO et al., 2021):

$$\frac{dN_{H_2O,an}}{dt} = \dot{N}_{H_2O,an}^{in} - \dot{N}_{H_2O,an}^{out} + \dot{N}_{H_2O}^{ger} \quad (3.7)$$

$$\frac{dN_{O_2}}{dt} = \dot{N}_{O_2}^{in} - \dot{N}_{O_2}^{out} + \dot{N}_{O_2}^{ger} \quad (3.8)$$

$$\frac{dN_{H_2O,cat}}{dt} = \dot{N}_{H_2O,cat}^{in} - \dot{N}_{H_2O,cat}^{out} - \dot{N}_{H_2O}^{cons} \quad (3.9)$$

$$\frac{dN_{H_2}}{dt} = \dot{N}_{H_2}^{in} - \dot{N}_{H_2}^{out} + \dot{N}_{H_2}^{ger} \quad (3.10)$$

Onde  $N_{H_2O}$  é o número de mols de água,  $\dot{N}_{H_2O}^{in}$ ,  $\dot{N}_{O_2}^{in}$  e  $\dot{N}_{H_2}^{in}$  são as vazões molares na entrada de água, oxigênio e hidrogênio, respectivamente e  $\dot{N}_{H_2O}^{out}$ ,  $\dot{N}_{O_2}^{out}$  e  $\dot{N}_{H_2}^{out}$  são as vazões molares na saída de água, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.

Por meio da Lei de Faraday é possível obter os termos de geração e consumo dos balanços de massa. No ânodo, as equações 3.11 e 3.12 apresentam a obtenção da vazão molar gerada de oxigênio e água. No cátodo, por sua vez, as equações 3.13 e 3.14 descrevem o cálculo para a vazão molar de hidrogênio gerado e água consumida.

$$\dot{N}_{O_2}^{ger} = \frac{I}{4F} \quad (3.11)$$

$$\dot{N}_{H_2O}^{ger} = \frac{I}{2F} \quad (3.12)$$

$$\dot{N}_{H_2}^{ger} = \frac{I}{2F} \quad (3.13)$$

$$\dot{N}_{H_2O}^{cons} = \frac{I}{2F} \quad (3.14)$$

Onde  $F$  é a constante de Faraday que é cerca de 96500 A.s/mol ou C/mol e  $I$  é a corrente ao longo da célula. Sendo essa última calculada pela equação 3.15 abaixo:

$$I = iA_e \quad (3.15)$$

Sendo  $i$  a densidade de corrente e  $A_e$  a área superficial externa do eletrodo. Com isso, temos que o fluxo molar de oxigênio e água no ânodo e de água e hidrogênio no cátodo são respectivamente:

$$\dot{n}_{O_2}^{an} = \frac{\dot{N}_{O_2}^{gen}}{A_e} = \frac{i}{4F} \quad (3.16)$$

$$\dot{n}_{H_2O}^{an} = \frac{\dot{N}_{H_2O}^{ger}}{A_e} = \frac{i}{2F} \quad (3.17)$$

$$\dot{n}_{H_2}^{cat} = \frac{\dot{N}_{H_2}^{ger}}{A_e} = \frac{i}{2F} \quad (3.18)$$

$$\dot{n}_{H_2O}^{cat} = \frac{\dot{N}_{H_2O}^{cons}}{A_e} = \frac{i}{2F} \quad (3.19)$$

A pressão parcial dos gases pode ser obtida por meio das frações molares sabendo que:  $X_{H_2O,an} + X_{O_2} = 1$  no ânodo e  $X_{H_2O,cat} + X_{H_2} = 1$  no cátodo; e pela definição de fração molar em relação a pressão dada por  $X_i = P_i/P$ . Demonstrando para o ânodo, temos as equações 3.20 a 3.23:

$$X_{H_2O,an} + X_{O_2} = 1 \quad (3.20)$$

$$PX_{H_2O,an} + PX_{O_2} = P \quad (3.21)$$

$$p_{O_2} = P - PX_{H_2O,an} \quad (3.22)$$

$$p_{O_2} = P(1 - X_{H_2O,an}) \quad (3.23)$$

Substituindo a pressão total por meio da definição de fração molar mencionada anteriormente para a pressão parcial de água, temos finalmente a equação 3.24 para ânodo e, 3.25 para o cátodo, que pode ser demonstrada da mesma forma apresentada.

$$p_{O_2} = \frac{p_{H_2O,an}}{X_{H_2O,an}} (1 - X_{H_2O,an}) \quad (3.24)$$

$$p_{H_2} = \frac{p_{H_2O,cat}}{X_{H_2O,cat}} (1 - X_{H_2O,cat}) \quad (3.25)$$



### 3.1.3 Modelagem da transferência de massa

Utilizando a equação de Stefan-Maxwell (KRISHNA; WESSELINGH, 1997) para descrição da fração molar de água no ânodo ao longo da posição, integrando do canal do ânodo para superfície do catalisador ( $l_{an-c}$ ), substituindo o termo de fluxo molar pela equação 3.17, e expressando a concentração em pressão por meio da lei dos gases ideais, temos que:

$$X_{H_2O,an} = \frac{\epsilon_{an}}{\tau_{an}} \exp\left(\frac{RTi l_{an-c}}{2FP_{an}D_{eff}^{an}}\right) \quad (3.26)$$

Onde  $\epsilon_{an}$  é a porosidade e  $\tau_{an}$  é a tortuosidade do catalisador,  $P_{an}$  é a pressão no ânodo e  $D_{eff}^{an}$  é o coeficiente efetivo binário (O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) de difusão no ânodo.

Utilizando a mesma equação para descrição da fração molar da água no cátodo, temos:

$$X_{H_2O,cat} = \frac{\epsilon_{cat}}{\tau_{cat}} \exp\left(\frac{RTi l_{cat-c}}{2FP_{cat}D_{eff}^{cat}}\right) \quad (3.27)$$

Onde  $\epsilon_{cat}$  é a porosidade e  $\tau_{cat}$  é a tortuosidade do catalisador,  $P_{cat}$  é a pressão no cátodo e  $D_{eff}^{cat}$  é o coeficiente efetivo binário (H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) de difusão no cátodo.

Substituindo o termo de fração molar da água no ânodo da equação 3.26 na equação 3.24, temos a pressão parcial de oxigênio da seguinte forma:

$$p_{O_2} = \left[ \left( \frac{\epsilon_{an}}{\tau_{an}} \exp\left(\frac{RTi l_{an-c}}{2FP_{an}D_{eff}^{an}}\right) \right)^{-1} - 1 \right] P_{H_2O,eletrólito}^{sat}(T) \quad (3.28)$$

Sendo  $P_{H_2O,eletrólito}^{sat}(T)$  a função da pressão de saturação da água no eletrólito dependente da temperatura (BALEJ, 1985).

Repetindo o procedimento para o cátodo, a substituição da equação 3.27 na equação 3.25, temos:

$$p_{H_2} = \left[ \left( \frac{\epsilon_{cat}}{\tau_{cat}} \exp\left(\frac{RTi l_{cat-c}}{2FP_{cat}D_{eff}^{cat}}\right) \right)^{-1} - 1 \right] P_{H_2O,eletrólito}^{sat}(T) \quad (3.29)$$

Foi adotada a hipótese utilizada na literatura de que a distância  $l_{k-c}$  é metade da espessura do eletrodo k, ânodo ou cátodo, tendo em vista que os catalisadores eletroquímicos

são aplicados na superfície do eletrodo (VARELA PINTO et al., 2021).

Os coeficientes efetivos de difusão no cátodo e ânodo são obtidos por meio das equações a seguir, que levam em consideração o coeficiente de difusividade binário dos gases ( $H_2$  e  $O_2$ ) na água ( $D_{eff}^{H_2-H_2O}$  e  $D_{eff}^{O_2-H_2O}$ ) e o coeficiente de difusão de Knudsen ( $D_{eff}^{H_2O,K}$ ). Essa relação foi proposta por Bosanquet em 1944 (FOGLER, 2005; POLLARD; PRESENT, 1948; WELTY; FOSTER; RORRER, 2014).

$$D_{eff}^{cat} = \left[ \frac{\varepsilon_{cat}}{\tau_{cat}} \left( \frac{1}{D_{eff}^{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{eff}^{H_2O,K}} \right) \right]^{-1} \quad (3.30)$$

$$D_{eff}^{an} = \left[ \frac{\varepsilon_{an}}{\tau_{an}} \left( \frac{1}{D_{eff}^{O_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{eff}^{H_2O,K}} \right) \right]^{-1} \quad (3.31)$$

A seguir, o procedimento listado para obtenção dos coeficientes de difusão necessários.

### I. Cálculo do coeficiente de difusão de Knudsen:

$$D_{H_2O,K} = \frac{4}{3} \bar{r} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{H_2O}}} \left( \frac{m^2}{s} \right) \quad (3.32)$$

Sendo  $\bar{r}$  o raio médio do poro em metros, que foi aproximado como sendo o raio do separador de Zirfon® utilizado sendo igual a  $0,15 \mu m$  (VARELA PINTO et al., 2021), T é a temperatura em Kelvin e  $M_{H_2O}$  é a massa molecular da água para obtenção do coeficiente em  $m^2/s$ .

### II. Cálculo do coeficiente binário de difusão

Foi utilizado a equação de Hirschfelder et al. (1949) conforme apresentado nas equações abaixo, tanto para o hidrogênio quanto oxigênio, respectivamente. É frequentemente utilizada para descrever o movimento molecular em gases e líquidos, especialmente para moléculas apolares, mas existem termos para contabilizar a influência das forças moleculares de atração e repulsão como o potencial de Lennard-Jones (WELTY; FOSTER; RORRER, 2014).

$$D_{eff}^{H_2-H_2O} = \frac{0,001858T^{\frac{3}{2}} \left( \left( \frac{1}{M_{H_2O}} + \frac{1}{M_{H_2}} \right)^1 \right)^{\frac{1}{2}}}{P_{cat} \sigma_{H_2-H_2O}^2 \Omega_{D,H_2}} \left( \frac{cm^2}{s} \right) \quad (3.33)$$

$$D_{eff}^{O_2-H_2O} = \frac{0,001858T^{\frac{3}{2}} \left( \left( \frac{1}{M_{H_2O}} + \frac{1}{M_{O_2}} \right)^1 \right)^{\frac{1}{2}}}{P_{an} \sigma_{O_2-H_2O}^2 \Omega_{D,O_2}} \quad \left( \frac{cm^2}{s} \right) \quad (3.34)$$

Para isso é necessário calcular o diâmetro de colisão por meio das equações abaixo:

$$\sigma_{H_2-H_2O} = \frac{\sigma_{H_2} + \sigma_{H_2O}}{2} \quad (3.35)$$

$$\sigma_{O_2-H_2O} = \frac{\sigma_{O_2} + \sigma_{H_2O}}{2} \quad (3.36)$$

Sendo os diâmetros de colisão do hidrogênio, oxigênio e água reportados pela literatura como 2,968 Å, 3,433 Å e 2,649 Å respectivamente (WELTY; FOSTER; RORRER, 2014).

Para cálculo da integral de colisão se fez utilização da equação a seguir tanto para o hidrogênio quanto oxigênio por meio da temperatura adimensional:

$$\Omega_{D,H_2} = \frac{1,06036}{t_{H_2-H_2O}^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 t_{H_2-H_2O})} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 t_{H_2-H_2O})} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 t_{H_2-H_2O})} \quad (3.37)$$

$$\Omega_{D,O_2} = \frac{1,06036}{t_{O_2-H_2O}^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 t_{O_2-H_2O})} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 t_{O_2-H_2O})} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 t_{O_2-H_2O})} \quad (3.38)$$

Sendo a temperatura adimensional dada por:

$$t_{H_2-H_2O} = \frac{kT}{\varepsilon_{H_2-H_2O}} \quad (3.39)$$

$$t_{O_2-H_2O} = \frac{kT}{\varepsilon_{O_2-H_2O}} \quad (3.40)$$

É necessário a obtenção das energias de interação molecular de Lennard-Jones, que são calculadas da seguinte forma:

$$\varepsilon_{H_2-H_2O} = \sqrt{\varepsilon_{H_2} \varepsilon_{H_2O}} \quad (3.41)$$

$$\varepsilon_{O_2-H_2O} = \sqrt{\varepsilon_{O_2} \varepsilon_{H_2O}} \quad (3.42)$$

Para isso, os potenciais de Lennard-Jones  $\left(\frac{\varepsilon_i}{k}\right)$  utilizados foram os de 33,3 K para o hidrogênio, 356 K para a água e 113 K para o oxigênio (WELTY; FOSTER; RORRER, 2014).

### 3.1.4 *Voltagem de Circuito Aberto*

A voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) é a voltagem mínima requerida a ser aplicada nos eletrodos para a reação de dissociação da água ocorrer. Os dois primeiros termos da equação de Nernst, na equação abaixo, considera uma referência para o cálculo da voltagem tendo o termo  $\frac{\Delta S^0}{2F}$  ( $-0.9 \times 10^{-3}$ ) que é a variação padrão da entropia. O terceiro termo, por sua vez, considera as condições de operação diferentes que levam em conta a pressão dos gases juntamente com a pressão total padrão do sistema ( $P^0$ ) de 0,1 MPa e a atividade da água no eletrólito ( $a_{H_2O,eletrólito}$ ) (LARMINIE; DICKS, 2003).

$$V_{oc} = V_{std}^0 + (T - T_{ref}) \frac{\Delta S^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \log_{10} \left( \frac{\frac{p_{H_2}}{P^0} \left(\frac{p_{O_2}}{P^0}\right)^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O,eletrólito}}} \right) \quad (3.43)$$

### 3.1.5 *Voltagem de Ativação*

A cinética da reação está incorporada no sobrepotencial de ativação decorrente da transferência de carga entre os eletrodos e as espécies químicas do eletrólito. A velocidade dessa troca vai depender da superfície do eletrodo, sua natureza e a composição da solução eletrolítica.

Considerando estado estacionário e uma única etapa limitante, o sobrepotencial de ativação  $V_{act}^k$  para o cátodo e ânodo é descrito por meio da equação de Butler-Volmer abaixo (ABDIN; WEBB; GRAY, 2017):

$$V_{act}^{cat} = \frac{RT}{\alpha_{cat}F} \ln \left( \frac{i}{i_0^{cat}} \right) \quad (3.44)$$

$$V_{act}^{an} = \frac{RT}{\alpha_{an}F} \ln \left( \frac{i}{i_0^{an}} \right) \quad (3.45)$$

Sendo  $\alpha$  o coeficiente de transferência de carga para cada eletrodo,  $i$  é a densidade de corrente e  $i_0$  é a densidade de corrente efetiva de troca do eletrodo. A densidade de corrente ( $i$ ) é considerada a mesma tanto para cátodo quanto ânodo tendo em vista que as áreas dos eletrodos são iguais. A densidade de corrente efetiva, por sua vez, pode ser descrita por uma

equação física semelhante à de Arrhenius.

$$i_0^k = \exp \left[ -\frac{\Delta G_c^k}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] i_{0,ref}^k \quad (3.46)$$

Onde k representa o eletrodo (ânodo ou cátodo),  $\Delta G_c^k$  é a energia livre de ativação para reação ocorrendo no eletrodo k e  $i_{0,ref}^k$  é a densidade de corrente de troca do eletrodo k na temperatura de referência ( $T_{ref}$ ).

A Tabela 4 apresenta os valores utilizados para os dois tipos de eletrolisadores 1 e 2 adotados para a simulação que terão as características físicas da construção apresentadas melhor no tópico 3.1.7.

Tabela 4 – Parâmetros para cálculo da voltagem de ativação de acordo com o eletrolisador

Parâmetros	Eletrolisador 1	Eletrolisador 2
$\Delta G_c^{cat}, \Delta G_c^{an}$ (kJ/mol)	23,45; 41,50	26,58; 64,53
$i_{0,ref}^{cat}, i_{0,ref}^{an}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$1,8456 \cdot 10^{-3}; 1,3435 \cdot 10^{-5}$	$2,2459 \cdot 10^{-3}; 4,7250 \cdot 10^{-8}$
$T_{ref}$ (K)	296,15	303,15

Fonte: Varela Pinto et al. (2021).

O coeficiente de transferência de carga é geralmente modelado por equações obtidas pelo ajuste matemático de resultados experimentais com relação a temperatura (OLIVIER; BOURASSEAU; BELKACEM BOUAMAMA, 2017).

Para calcular o coeficiente de transferência de carga foram utilizadas as equações empíricas apresentadas na Tabela 5 por meio da temperatura em Kelvin:

Tabela 5 – Coeficiente de transferência de carga de acordo com o tipo de eletrolisador

Parâmetros	Eletrolisador 1	Eletrolisador 2
$\alpha_{an}$	$0,0043T - 0,5697$	$1,1530 * 10^{-3} T + 0,344890$
$\alpha_{cat}$	$0,0025T + 1,9650x10^{-9}$	$1,72100 * 10^{-3} T + 0,06112$

Fonte: Varela Pinto et al. (2021).

A última consideração a ser feita é em relação a presença de bolhas na superfície do eletrodo e seu impacto no sobrepotencial de ativação. A equação empírica abaixo foi desenvolvida para modelar a fração de cobertura de bolhas na superfície do eletrodo ( $\theta_k$ ) como função da densidade de corrente, temperatura e pressão (VOGT & BALZER,

2005;HAMMOUDI et al., 2012).

$$\theta_k = \left[ -97,25 + 182 \frac{T}{T_{ref}} - 84 \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^2 \right] x \left( \frac{i}{i_{lim}} \right)^{0,3} x \frac{P_k}{P_k - P_{H_2O,KOH}^{sat}(T)} \quad (3.47)$$

Nessa equação, k novamente representa o eletrodo (ânodo ou cátodo), T é a temperatura de operação,  $i_{lim}$  é a densidade de corrente onde o eletrodo está 100% coberto por bolhas em uma dada  $T_{ref}$ , que estão apresentadas na Tabela 6. O último termo é a correção da pressão para que possa ser utilizada independente de condições distintas.  $P_k$  é a pressão no eletrodo k e  $P_{H_2O,KOH}^{sat}$  é a pressão de saturação da água no eletrólito.

Tabela 6 – Densidade de corrente com eletrodo 100% coberto por bolhas em uma dada temperatura de referência de acordo com o tipo de eletrolisador

Parâmetros	Eletrolisador 1	Eletrolisador 2
$i_{lim}$	30 A/cm <sup>2</sup>	2 A/cm <sup>2</sup>
$T_{ref}$	298,15 K	298,15 K

Fonte: Varela Pinto et al. (2021).

Com isso, temos o sobrepotencial de ativação para cada eletrodo com a influência das bolhas apresentado na equação a seguir. Além disso, o somatório dos sobrepotenciais de ativação dos eletrodos resulta no sobrepotencial total de ativação.

$$V_{act}^k = \frac{RT}{\alpha_k F} \ln \left( \frac{i}{i_0^k (1 - \theta_k)} \right) \quad (3.48)$$

### 3.1.6 Voltagem Ôhmica

As resistências no circuito em série são dadas pelos eletrodos, eletrólito e separador e contribuem para o sobrepotencial ôhmico (VARELA PINTO et al., 2021). Portanto, a voltagem ôhmica é dada pela equação abaixo:

$$V_{ohm} = IR_{cell} = I(R_{eletrodos} + R_{eletrólito} + R_{separador}) \quad (3.49)$$

As resistências por sua vez são geralmente modeladas pela equação a seguir (HALLIDAY, 2009), dependendo da resistividade do material ( $\rho$ ) e as características

geométricas como comprimento (L) e área (A).

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.50)$$

### 3.1.6.1 Eletrodos

A resistência do eletrodo é dada pelo somatório das resistências dos 2 eletrodos.

$$R_{\text{eletrodos}} = R_{\text{eletrodos}}^{\text{an}} + R_{\text{eletrodos}}^{\text{cat}} \quad (3.51)$$

Sendo que a resistência do eletrodo é influenciada pela resistividade efetiva do eletrodo k ( $\rho_{\text{eff}}^k$ ), espessura do eletrodo k ( $\delta_k$ ) e a área do eletrodo k ( $A_k$ ).

$$R_{\text{eletrodo}}^k = \rho_{\text{eff}}^k \frac{\delta_k}{A_k} \quad (3.52)$$

A resistividade efetiva contabiliza os efeitos da porosidade do eletrodo ( $\varepsilon_k$ ) e utiliza-se da resistividade do eletrodo 100% denso em uma temperatura de referência ( $\rho_0^k$ ) e o coeficiente de resistividade de temperatura ( $K_k$ ) para utilização da equação na temperatura de operação (VARELA PINTO et al., 2021).

$$\rho_{\text{eff}}^k = \frac{1}{(1 - \varepsilon_k)^2} \rho_0^k [1 + K_k(T - T_{\text{ref}})] \quad (3.53)$$

Para os eletrodos considerados de puro níquel, tanto para cátodo quanto para o ânodo, temos os seguintes valores das propriedades necessárias na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades elétricas dos eletrodos de puro níquel

Propriedades	Valores
$\rho_0^{\text{an}}, \rho_0^{\text{cat}}$	$6,99 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$
$K_{\text{an}}, K_{\text{cat}}$	$0,00641 (1/^\circ\text{C})$
$T_{\text{ref}}$	$20 \text{ }^\circ\text{C}$

Fonte: (Prass, A. R, [s.d.];BYJU'S, [s.d.]).

### 3.1.6.2 Eletrólitos

A resistência do eletrólito varia ao longo do eletrolisador. Em uma região em que não haja bolhas, a condutividade do eletrólito não sofre a resistência delas. Enquanto em uma

região perto dos eletrodos, onde há formação de bolhas, a resistência é maior. Dito isso, a resistência total é o somatório das resistências no eletrodo e das zonas com e sem bolhas, estão descritas matematicamente a seguir (VARELA PINTO et al., 2021).

$$R_{\text{eletrólito}} = R_{\text{eletrólito}}^{\text{an}} + R_{\text{eletrólito}}^{\text{cat}} \quad (3.54)$$

$$R_{\text{eletrólito}}^k = R_{bf}^k + R_{bz}^k \quad (3.55)$$

A resistividade do eletrólito na região de bolhas ( $\rho_{bz}^k$ ) é influenciada pela formação de bolhas e pode ser descrita pela equação de Bruggeman a seguir. Sendo  $\rho_{el}$  a resistividade do eletrólito e  $\phi_k$  a fração de vazios do eletrodo k.

$$\rho_{bz}^k = \frac{\rho_{el}}{(1 - \phi_k)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.56)$$

A fração de vazios do eletrodo k está relacionada com a fração de cobertura de bolha por meio da seguinte equação (VOGT, 1983):

$$\phi_k = \frac{2}{3} \theta_k \quad (3.57)$$

Com isso, a resistência na região de bolhas é dada pela equação abaixo tendo como comprimento o termo  $\beta_k$  que é a espessura dessa região das bolhas no eletrodo k. Foi utilizado o valor máximo reportado em células alcalinas de 0,06 cm para os 2 eletrodos e para os 2 eletrolisadores (ABDIN; WEBB; GRAY, 2017).

$$R_{bz}^k = \rho_{bz}^k \frac{\beta_k}{A_e} \quad (3.58)$$

A resistência na região livre de bolhas é dada pela equação a seguir, sendo  $l_{an,cat-s}$  o comprimento entre os eletrodos e o separador:

$$R_{bf}^k = \rho_{el} \frac{l_{k-s} - \beta_k}{A_e} \quad (3.59)$$

### 3.1.6.3 Separador

O separador deve permitir a passagem das espécies iônicas enquanto bloqueia a mistura dos gases. O comprimento efetivo é dado pela multiplicação entre espessura do



separador ( $\delta_s$ ) e tortuosidade ( $\tau_s$ ). A área a ser considerada deve levar em conta o fator de molhabilidade do separador para o eletrólito ( $\omega_s$ ), além da porosidade ( $\varepsilon_s$ ) e da tortuosidade ( $\tau_s$ ). Resultando na resistência igual a equação a seguir (ABDIN; WEBB; GRAY, 2017)

$$R_s = \rho_{el} \frac{(\tau_s) \delta_s}{\left(\frac{\omega_s \varepsilon_s}{\tau_s}\right) A_s} \quad (3.60)$$

$$R_s = \rho_{el} \frac{\tau_s^2 \delta_s}{\omega_s \varepsilon_s A_s} \quad (3.61)$$

No entanto, a literatura sugere a utilização de correlações empíricas quando possível para uma melhor estimativa. Para o eletrolisador 1, que possui o separador de Zirfon e o eletrólito com 30% de KOH, foi utilizada a seguinte equação empírica calculada por meio da temperatura em Kelvin e área do separador em  $\text{cm}^2$  de acordo com a literatura (VARELA PINTO et al., 2021).

$$R_s^{Zirfon, KOH} = \frac{54.01834 \exp(-0.01727 T)}{A_s} \quad (3.62)$$

Para o segundo tipo de eletrolisador 2, que utiliza Zirfon com uma solução de 20% NaOH, foram utilizados os dados experimentais da literatura (VARELA PINTO et al., 2021) para obtenção da seguinte equação com as mesmas unidades mencionadas anteriormente.

$$R_s^{Zirfon, NaOH} = \frac{141,42 \exp(-0.019 T)}{A_s} \quad (3.63)$$

### 3.1.7 Obtenção de propriedades de acordo com eletrólito

Nesse tópico serão abordadas as equações utilizadas para obtenção de variáveis importantes que dependem do tipo de eletrodo e/ou eletrólito descritos nas equações dos balanços de massa e modelo eletroquímico. Foram utilizados para ambos os casos eletrodos de níquel com algumas variações de construção e os eletrólitos de hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH).

#### I. Cálculo da Fração Molar do eletrólito:

Para obtenção da fração molar foi utilizada a equação a seguir (ATKINS, 2018):

$$Y_{\text{eletrólito}} = \frac{\text{mols do eletrólito}}{\text{mols de eletrólito} + \text{mol de solvente}} = \frac{\frac{m_{\text{eletrólito}}}{M_{\text{eletrólito}}}}{\frac{m_{\text{eletrólito}}}{M_{\text{eletrólito}}} + \frac{1 - m_{\text{eletrólito}}}{M_{\text{solvente}}}} \quad (3.64)$$

Onde  $m_{\text{eletrólito}}$  é a massa do eletrólito (KOH ou NaOH) em gramas,  $M_{\text{eletrólito}}$  é a massa molecular em g/mol e  $M_{\text{solvente}}$  é massa molecular da solvente (água) em g/mol.

## II. Cálculo da densidade da solução de eletrólito

Foi utilizada a equação empírica de Gilliam *et al.* (VOGT; BALZER, 2005) para cálculo da densidade do KOH. Para tanto, a temperatura em °C resulta na unidade final de kg/m<sup>3</sup>. A correlação é válida para temperaturas no intervalo de 0 °C a 200 °C e frações molares de 0 a 0,5 resultando em erros menores que 1% (VARELA PINTO *et al.*, 2021).

$$d_{\text{KOH,H}_2\text{O}} = (-3.25 \times 10^{-3} T^2 + 0.111 T + 1.00171 \times 10^3) \exp(0.86 Y_{\text{KOH}}) \quad (3.65)$$

Para cálculo da densidade do NaOH, foi utilizada a equação a seguir de Zaytcev (VOGT; BALZER, 2005). Correlação que pode ser aplicada para intervalo de temperaturas de 0 a 200 °C e frações molares 0 a 0,5 obtendo erros inferiores a 1%.

$$d_{\text{NaOH,H}_2\text{O}} = (1000 + 6,2 \cdot 10^3 T - 3.55 \cdot 10^{-3} T^2) \cdot 10^{(0,425 - 1,15 \cdot 10^{-4}) Y_{\text{NaOH}}} \quad (3.66)$$

## III. Cálculo da Molaridade

Obtenção da molaridade (mol de soluto/L de solução) da solução é dada pela equação abaixo por meio da fração molar ( $Y_{\text{eletrólito}}$ ), densidade do eletrólito ( $d_{\text{solução eletrólito}}$ ) e massa de eletrólito ( $M_{\text{eletrólito}}$ ) (ATKINS, 2018).

$$m = Y_{\text{eletrólito}} \frac{d_{\text{solução eletrólito}}}{M_{\text{eletrólito}}} \quad (3.67)$$

## IV. Cálculo da Molalidade

Obtenção da molalidade da solução (mol de soluto/kg de solvente) é dada pela equação abaixo de acordo com a massa do soluto e massa molecular do eletrólito (ATKINS, 2018).

$$w = \frac{m_{\text{eletrólito}}}{m_{\text{solvente}} M_{\text{eletrólito}}} = \frac{m_{\text{eletrólito}}}{(100 - m_{\text{eletrólito}}) M_{\text{eletrólito}}} \quad (3.68)$$

## V. Cálculo da pressão de saturação da água no eletrólito KOH

Para calcular a pressão de saturação da água (bar) no eletrólito KOH foi utilizado a seguinte equação empírica de Balej (1985), por meio da temperatura em Kelvin e a molalidade (w) em mol/kg. Pode ser aplicada para intervalos de temperatura de 0 a 300 °C e molalidades variando de 0 a 18 M.

$$\begin{aligned} \log_{10} P_{H_2O, KOH}^{sat} = & -0,01508 w - 0,0016788 w^2 + 2,25887 \times 10^{-5} w^3 \\ & + (1 - 0,0012062 w + 5,6024 \times 10^{-4} w^2 - 7,8228 \times 10^{-6} w^3) \\ & \times \left( 35,4462 - \frac{3343,93}{T} - 10,9 \log_{10} T + 0,0041645T \right) \quad [bar] \end{aligned} \quad (3.69)$$

A correlação utilizada para o NaOH também foi proposta por Balej (1985) sendo válida para experimentos com temperatura entre 0 e 300 °C e molaridades entre 0 e 25 mols/kg.

$$\begin{aligned} \log_{10} P_{H_2O, NaOH}^{sat} = & -0,010986 w - 1,461 \cdot 10^{-3} w^2 + 2,03528 \cdot 10^{-5} w^3 \\ & + (1 - 1,34141 \cdot 10^{-3} w + 7,07241 \cdot 10^{-4} w^2 - 9,5362 \cdot 10^{-6} w^3) \\ & \times \left( 35,4462 - \frac{3343,93}{T} - 10,9 \log_{10} T + 0,0041645T \right) \quad [bar] \end{aligned} \quad (3.70)$$

## VI. Cálculo da atividade da água no eletrólito

Como foi utilizado o KOH como eletrólito, a equação empírica de Balej (1985) calculada por meio da temperatura em Kelvin e a molalidade em mol/kg foi utilizada. Tal equação pode ser utilizada para intervalos de temperatura de 0 a 150 °C e molalidades entre 2 e 18 para obtenção da atividade ( $a_{H_2O, KOH}$ )

$$\log_{10} a_{H_2O, KOH} = -0,02255 w + 0,001434 w^2 + \frac{1,38w - 0,9254w^2}{T} \left[ \frac{bar}{bar} \right] \quad (3.71)$$

Para a solução de NaOH foi utilizada a equação a seguir (BALEJ, 1985) que possui validação para temperaturas (K) no intervalo de 0 a 200 °C e molalidades 2 a 25.

$$\log_{10} a_{H_2O,NaOH} = -0,01332 w + 0,002542 w^2 - 3,06 \cdot 10^{-5} + \frac{1,5827w - 1,5669w^2 + 0,021296w^3}{T} \quad (3.72)$$

## VII. Cálculo da condutividade elétrica do eletrólito KOH

De acordo com Gilliam et al. (2007) a equação abaixo, válida para 0 a 100 °C e 0 a 12 M, pode ser utilizada para obter a condutividade elétrica da solução com KOH. Temperatura deve estar em Kelvin e molaridade em mol/L para obtenção da unidade final de S/cm.

$$K_{KOH} = -2,041m - 0,0028m^2 + 0,005332 m T + 207,2 \frac{m}{T} + 0,001043 m^3 - 3 \times 10^{-7} m^2 T^2 \quad (3.73)$$

Para a solução com NaOH foi adotada a correlação a seguir (LE BIDEAU et al., 2019). É aplicada para experimentos que estejam no intervalo de temperatura 0 a 50 °C e frações mássica de 0 a 0,25. O desvio em relação aos experimentos obtidos por Zaytsev possui uma média de 3,71% e seu máximo, a 50°C e 8% de NaOH, desvio próximo a 18%. A condutividade elétrica do NaOH  $\left(\frac{S}{cm}\right)$ , com temperatura em °C e fração mássica é dada por:

$$K_{NaOH} = -0,457 + 1,02 \cdot 10^{-2}(T - 273,15) + 32Y_{NaOH}^3 - 29,9 Y_{NaOH}^2 + 7,84Y_{NaOH} \quad (3.74)$$

## VIII. Cálculo da resistividade do eletrólito

Por meio da condutividade do eletrólito  $\left(\frac{S}{cm}\right)$  é possível obter a resistividade do eletrólito ( $\Omega \cdot m$ ) conforme apresentado na equação a seguir (HALLIDAY, 2008).

$$\rho_{el} = \frac{1}{K_{eletrólito}} \quad (3.75)$$

### 3.1.8 Propriedades dos eletrolisadores 1 e 2

Durante o equacionamento surgiram parâmetros a respeito das propriedades do eletrolisadores utilizados, tais como características dos eletrodos ou separador. Foram utilizados

dois tipos de eletrolisadores da literatura para validação, comparação e discussão dos resultados. O eletrolisador 1 é o eletrolisador HRI que é formado por dois eletrodos feito de níquel (pureza 99,99%) imersos em uma solução de 30% KOH separados por uma membrana Zirfon®. O eletrolisador 2 utiliza um eletrolisador, por sua vez, que utiliza 20% NaOH como eletrólito e os eletrodos são formados por níquel puro recuperado de uma bateria Ni-MH já desgastada. As informações da construção de ambos estão descritas nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Características do Eletrolisador 1

Símbolo	Descrição	Valor	Unidade
$A_e$	Área do eletrodo	300	cm <sup>2</sup>
$l_{an-s}, l_{cat-s}$	Comprimento entre o eletrodo e o separador	0,125	cm
$\delta_{cat}$	Espessura do eletrodo	0,2	cm
$\epsilon_{cat}$	Porosidade do eletrodo	0,3	-
$\tau_{cat}$	Tortuosidade do eletrodo	3,65	-
$A_s$	Área do separador	300	cm <sup>2</sup>

Fonte: Abdin et al. (2017); Varela Pinto et al. (2021).

Tabela 9 – Características do Eletrolisador 2

Símbolo	Descrição	Valor	Unidade
$A_e$	Área do eletrodo	18	cm <sup>2</sup>
$l_{an-s}, l_{cat-s}$	Comprimento entre o eletrodo e o separador	0,1	cm
$\delta_{cat}$	Espessura do eletrodo	0,1	cm
$\epsilon_{cat}$	Porosidade do eletrodo	0,2	-
$\tau_{cat}$	Tortuosidade do eletrodo	4,25	-
$A_s$	Área do separador	18	cm <sup>2</sup>

Fonte: Varela Pinto et al. (2021).

### 3.1.9 Implementação no Python

Para a implementação do modelo matemático foi utilizado o *Google Colab* para a execução do código na linguagem *Python* no navegador. As bibliotecas utilizadas juntamente com seu propósito no código e documentação para mais informação estão descritas na Tabela 10.

A linguagem de programação *Python* foi selecionada tendo em vista a possibilidade de integração direta com o DWSIM. Além disso, de modo geral, o *Python* possui vantagens como: apresenta uma linguagem simples (BOGDANCHIKOV; ZHAPAROV; SULIYEV, 2013), pode ser utilizado no navegador via *Google Colab* sem baixar programas e permite a criação de gráficos. Tendo isso em vista, todos os resultados acerca da voltagem foram obtidos por meio da exploração no modelo no *Google Colab*.

Tabela 10 – Bibliotecas utilizadas no *Python*

Biblioteca	Funcionalidade/Ferramentas	Documentação
Math	Operações matemáticas básicas (raiz quadrada)	<a href="https://docs.python.org/pt-br/3/library/math.html">https://docs.python.org/pt-br/3/library/math.html</a>
NumPy	Operações matemáticas (logaritmo e exponenciais)	<a href="https://numpy.org/doc/stable/">https://numpy.org/doc/stable/</a>
Matplotlib	Criação de gráficos e visualizações a partir de dados	<a href="https://matplotlib.org/stable/users/index.html">https://matplotlib.org/stable/users/index.html</a>
SciPy	Computação científica	<a href="https://docs.scipy.org/doc/scipy/">https://docs.scipy.org/doc/scipy/</a>

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Para resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias (ODEs) foi utilizado a biblioteca SciPy por meio do módulo ‘integrate’. Dentro desse módulo foi empregado a função específica ‘scipy.integrate.odeint’. O método de integração é baseado no pacote de subrotinas LSODE (*Livermore Solver for Ordinary Differential Equations*) que alterna entre o método Adams-Moulton e o BDF (*Backward Differentiation Formula*) dependendo das características do sistema (RADHAKRISHNAN; HINDMARSH, 1993).

### 3.1.10 Implementação no DWSIM

Um fluxograma de produção de hidrogênio verde (SÁNCHEZ et al., 2020) foi desenvolvido no DWSIM tendo em vista a possibilidade de ampliação dos estudos e otimização da planta inteira com uma interface prática e rápida.

Para isso, existe a opção de implementar o modelo matemático de eletrólise supracitado por meio do ‘*Python Script*’ ou apenas utilizar o resultado de voltagem da célula calculados previamente no *Google Colab* como *input* para o modelo já disponível de eletrólise do simulador.

No entanto, até o período de estudo nesse trabalho, o eletrolisador disponibilizado assume sempre 100% de eficiência faradaica ainda que exista a opção do usuário de inserir a eficiência. Apesar disso, tal situação pode ser contornada por meio de uma coluna adicional de separação de componentes.

Por meio do modelo matemático, para uma dada temperatura e pressão de operação, foi possível obter a Curva de Polarização de cada eletrolisador utilizado (1 e 2). Isto é, a voltagem da célula a ser aplicada para uma dada densidade de corrente. A voltagem total da célula é um dado de entrada juntamente com o número de células. Por fim, a energia renovável a ser fornecida, que também é um dado de entrada, é calculada por meio da multiplicação da corrente pela tensão (HALLIDAY, 2008). Temperatura, pressão e densidade de corrente foram analisadas juntamente com os sobrepotenciais.

A parte de eletrólise está em destaque na Figura 15 devido a sua relevância para produção do produto principal. Os reagentes (R-INLET) são fornecidos ao eletrolisador via *Python Script* (STACK), no cenário da literatura foram utilizados voltagem total de aproximadamente 24 V com 12 células, energia de 10 kW, eficiência faradaica de 94% e eficiência térmica de 76%, para a produção do gás hidrogênio (H2-STACK) e oxigênio (O2-STACK) com 96,7% de pureza de hidrogênio a 25 °C e 1 bar.

Os gases vão para vasos de separação líquido-gás (SEP-H2 e SEP-O2, respectivamente), onde o eletrólito é separado dos gases. Os gases são armazenados (TRAP-H2 e TRAP-O2) enquanto o eletrólito (R-O2-KOH e R-H2-KOH) é resfriado por meio de trocadores de calores, assumindo eficiência de 100% e queda de pressão 0,3 bar, conforme literatura para serem bombeados com eficiência de 75% (PUMP-R1 e PUMP-R2) de volta ao eletrolisador.

Finalmente, convém ressaltar que o pacote termodinâmico adotado foi o Non-random two-liquid model (NRTL) com base na árvore de decisão de Carlson (1996) para substâncias líquidas polares e eletrólitos.





### 3.2 Rota de Geração de Metanol

Aqui serão descritas as leis de velocidades dos modelos cinéticos escolhidos, a implementação no DWSIM e a descrição das simulações para análises de sensibilidades.

#### 3.2.1 Descrição dos Modelos Cinéticos

Nesse tópico serão descritas as leis de velocidades dos modelos mais utilizados para produção de metanol via hidrogenação: BUSSCHE; FROMENT, (1996) e GRAAF; STAMHUIS; BEENACKERSZ, (1988). Como mencionado, são os modelos mais utilizados apesar de serem antigos e por isso foram selecionados para as simulações. Os parâmetros das equações são reajustados ao longo dos anos pelos pesquisadores tanto para o catalisador utilizado originalmente quanto para outros catalisadores (BAJZADEH et al., 2023; SLOTBOOM et al., 2020; VAN-DAL; BOUALLOU, 2013).

##### 3.2.1.1 Modelo de Vanden Bussche-Froment (1996)

As equações a seguir estão relacionadas com as duas reações consideradas por BUSSCHE; FROMENT, (1996). A primeira descreve a hidrogenação do CO<sub>2</sub> e a segunda a reação de troca da água.

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} \left( 1 - \frac{1}{K_{eq1}} \frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^3 P_{CO_2}} \right)}{\left( 1 + k_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_3 P_{H_2}^{0,5} + k_4 P_{H_2O} \right)^3} \quad \left[ \frac{mol}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad (3.76)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_5 P_{CO_2} \left( 1 - \frac{1}{K_{eq2}} \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{CO_2} P_{H_2}} \right)}{1 + k_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_3 P_{H_2}^{0,5} + k_4 P_{H_2O}} \quad \left[ \frac{mol}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad (3.77)$$

Sendo as constantes de equilíbrio dada pela equação de GRAAF et al., (1986) reportadas no artigo de BUSSCHE; FROMENT, (1996) que é dependente da temperatura em Kelvin:

$$\log_{10} K_{eq1} = \frac{3066}{T} - 10,592 \quad (3.78)$$

$$\log_{10} K_{eq2} = -\frac{2073}{T} + 2,029 \quad (3.79)$$

As constantes de cinéticas e de adsorção foram reajustadas por MIGNARD; PRITCHARD, (2008) e estão apresentadas na Tabela 11 para serem utilizadas na equação 3.80, similar à de Arrhenius, sendo “A” o fator de frequência, “B” análogo ao termo de “- Energia de Ativação”, R a constante cinética dos gases e T a temperatura em unidades do Sistema Internacional:

$$k_j(T) = A_j \exp\left(\frac{B_j}{RT}\right) \quad (3.80)$$

Tabela 11 – Valores dos parâmetros para o modelo cinético

Constantes de taxa	Parâmetros	
	$A_j$	$B_j$
$k_1 (mol s^{-1} bar^{-2} kg_{cat}^{-1})$	1,07	40000
$k_2 (-)$	3453,38	-
$k_3 (bar^{-0,5})$	0,499	17197
$k_4 (bar^{-1})$	$6,62 \cdot 10^{-11}$	124119
$k_5 (mol s^{-1} bar^{-1} kg_{cat}^{-1})$	$1,22 \cdot 10^{10}$	-98084

Fonte: Van-Dal & Bouallou (2013).

### 3.2.1.2 Modelo de Graaf *et al.* (1988)

O modelo de Graaf *et al.* (1988) considera a formação do metanol tanto pelo dióxido quanto monóxido de carbono além da reação paralela de troca da água. As equações a seguir são as leis de velocidade para hidrogenação do CO, troca da água e hidrogenação do CO<sub>2</sub> respectivamente.

$$r_1 = k_1 b_{CO} \left( \frac{\left( P_{CO} P_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_1} \right)}{\left( 1 + b_{CO} P_{CO} + b_{CO_2} P_{CO_2} \right) \left( P_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{b_{H_2O}}{b_{H_2}^{\frac{1}{2}}} P_{H_2O} \right)} \right) \quad (3.81)$$

$$r_2 = k_2 b_{CO_2} \left( \frac{\left( P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_2} \right)}{\left( 1 + b_{CO} P_{CO} + b_{CO_2} P_{CO_2} \right) \left( P_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{b_{H_2O} P_{H_2O}}{b_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right)} \right) \quad (3.82)$$

$$r_3 = k_3 b_{CO_2} \left( \frac{\left( P_{CO_2} P_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{\frac{3}{2}} K_3} \right)}{\left( 1 + b_{CO} P_{CO} + b_{CO_2} P_{CO_2} \right) \left( P_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{b_{H_2O} P_{H_2O}}{b_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right)} \right) \quad (3.83)$$

Sendo  $b_i$  as constantes de adsorção,  $k_n$  as constantes cinéticas e  $K_n$  as constantes de equilíbrio que estão apresentadas nas Tabelas 12, 13 e 14 respectivamente. Os parâmetros para cálculo das constantes de adsorção e cinética foram reajustados por SLOTBOOM et al., (2020) disponibilizado no anexo de informações de apoio ou *Supporting Information*.

Tabela 12 – Constantes de adsorção

Equação	Unidade
$b_{CO} = 2,916 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{3694}{RT}\right)$	$bar^{-1}$
$b_{CO_2} = 3,493 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{66310}{RT}\right)$	$bar^{-1}$
$\frac{b_{H_2O}}{b_{H_2}^{\frac{1}{2}}} = 1,438 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{106000}{RT}\right)$	$bar^{-\frac{1}{2}}$

Fonte: (SLOTBOOM et al., 2020).

Tabela 13 – Constantes cinéticas

Equação	Unidade
$k_1 = 5,970 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-122000}{RT}\right)$	$mol s^{-1} bar^{-1} kg_{cat}^{-1}$
$k_2 = 3,590 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-116900}{RT}\right)$	$mol s^{-1} bar^{-1/2} kg_{cat}^{-1}$
$k_3 = 604,5 \exp\left(\frac{-52130}{RT}\right)$	$mol s^{-1} bar^{-1} kg_{cat}^{-1}$

Fonte: (SLOTBOOM et al., 2020).

Tabela 14 – Constantes de equilíbrio

<b>Equação</b>	<b>Unidade</b>
$\log_{10} K_1 = \frac{5139}{T} - 12,621$	$K_1$ em $\text{bar}^{-2}$ ; $T$ em $K$
$\log_{10} K_2 = \frac{-2073}{T} + 2,029$	$K_2$ adimensional; $T$ em $K$
$\log_{10} K_3 = \frac{3066}{T} - 10,592$	$K_3$ em $\text{bar}^{-2}$ ; $T$ em $K$

Fonte: (BUSSCHE; FROMENT, 1996; GRAAF et al., 1986).

### 3.2.2 Implementação no DWSIM

Inicialmente foi selecionado o pacote termodinâmico de Peng-Robinson para descrever a mistura polar não-eletrolítica e com pressão superior a 10 bar de acordo com a metodologia da árvore de decisão de Carlson (1996). Tanto as condições do fluxo, na Tabela 15, quanto a composição, na Tabela 16, estão descritas a seguir. Importante ressaltar que a entrada considera quantidades dos produtos devido a existência de reciclo (BORISUT; NUCHITPRASITTICHAJ, 2019; NWANI, [s.d.]). Além disso, a composição considera o processo de metanol renovável onde há gás de combustão com hidrogênio proveniente da eletrólise (BISOTTI et al., 2021; LEONZIO, 2020).

Tabela 15 – Condições do Fluxo de entrada

<b>Condições do Fluxo</b>	
Temperatura (°C)	216
Pressão (bar)	73
Fluxo de Massa (kg/h)	1027,75
Fluxo Molar (kmol/h)	121,046
Fluxo Volumétrico (m <sup>3</sup> /h)	68,3747

Fonte: NWANI, [s.d.].

Tabela 16 – Composição de entrada

<b>Componentes</b>	<b>Fração Molar</b>
Metanol	0,014
Água	0,023
Hidrogênio	0,817
Dióxido de carbono	0,101
Monóxido de carbono	0,022
Inertes	0,023

Fonte: (BISOTTI et al., 2021; LEONZIO, 2020; NWANI, [s.d.]).

Em relação ao reator, foi utilizado um reator tubular (PFR) no modo de cálculo isotérmico para comparação com os dados de equilíbrio que possui tal limitação em relação ao modo de operação. A Tabela 17 exibe os dados de entrada utilizados conforme a literatura utilizada de um reator da Shiraz Petrochemical Company.

Tabela 17 – Dados do Reator

<b>Dados do Reator</b>	
Volume (m <sup>3</sup> )	20
Comprimento (m)	7
Diâmetro (mm)	35
Número de tubos	2962
Carga do catalisador (kg/m <sup>3</sup> )	1140
Diâmetro do catalisador (mm)	5
Fração de vazios	0,39

Fonte: BAJZADEH et al., (2023), ZAHEDI et al., (2005) e SAMIMI; RAHIMPOUR; SHARIATI, (2017).

As reações e as leis de velocidades foram inseridas no simulador acessando ‘Reações’ na parte de configurações. Em seguida, as leis de velocidade foram inseridas por meio da opção ‘*Heterogeneous\_Catalytic*’ tendo em vista que trata de uma reação heterogênea.

Para isso, de forma padrão, foram definidos os reagentes e seus coeficientes estequiométricos validando o balanço estequiométrico e o calor de reação de acordo com a literatura apresentada nas equações 2.4, 2.5 e 2.6.

As equações de velocidade de cada reação tiveram que ser adaptadas para que os termos de pressão fossem substituídos pelas denominações (R1, R2, ..., Rn) para reagentes e

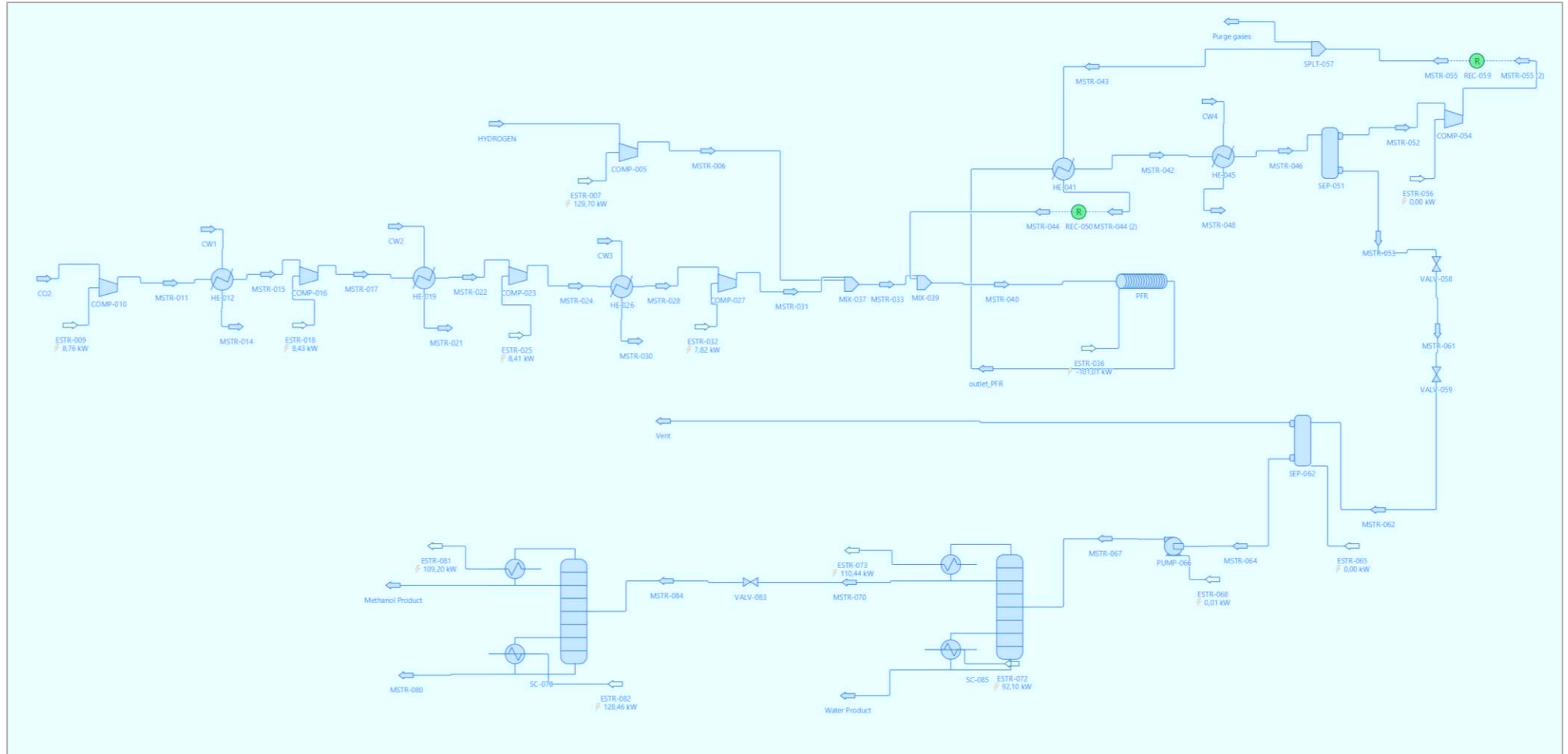
(P1, P2, ..., Pn) para produtos na ordem que aparecem na interface 'Equação' para implementação. Os componentes que não estiverem na reação não serão reconhecidos pelo simulador.

Tendo isso em vista, para o modelo de Graaf, essa situação foi contornada inserindo todos os componentes envolvidos na lei de velocidade mesmo que na reação em questão tal componente não estivesse presente. Alinhando esse objetivo com a permanência da estequiometria da reação, os componentes possuíram coeficiente estequiométrico próximo de 0 ( $1 \cdot 10^{-9}$ ).

O reator de equilíbrio também foi utilizado durante as simulações. De forma mais simples, as reações foram inseridas por meio da opção '*Equilibrium*' e as constantes de equilíbrio foram calculadas a partir da Energia de Reação de Gibbs conforme disponível pelo DWSIM. O modo isotérmico foi utilizado para os estudos comparativos.

A Figura 16 ilustra o *Flowsheet* completo do processo de geração do metanol. De modo geral inicialmente há processos de aumento de temperatura e pressão do dióxido de carbono para posterior mistura com o gás hidrogênio. Os reagentes se misturam com uma corrente de reciclo para o reator supracitado. Os produtos, por sua vez, passam por duas colunas de destilação, para purificação e separação da água e metanol, respectivamente conforme descrito na fundamentação teórica.

Figura 16 – Fluxograma do Processo de Geração de Metanol



Fonte: DWSIM (2024).

### 3.2.3 Descrição dos inputs para validação direta e indireta da simulação

A implementação dos modelos foi validada de forma indireta pela simulação dos dados de MEYER et al. (2016). A Tabela 18 apresenta um resumo das principais características utilizadas pela literatura mencionada acerca do reator e propriedades do catalisador Cu-Zn-Al.

Tabela 18 – Especificações do reator de Meyer *et al.* (2016) para validação indireta

<b>Dados do Reator e Catalisador</b>	
Volume total (m <sup>3</sup> )	89
Comprimento (m)	5
Raio (m)	0,025
Número de tubos	9100
Diâmetro do catalisador (mm)	4,2
Densidade do catalisador (kg/m <sup>3</sup> )	1770
Fração de vazios	0,5

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Para verificar a eficiência dos modelos também foram utilizados dados experimentais da Shiraz Petrochemical Company disponibilizados pelos autores BAJZADEH et al., (2023), ZAHEDI et al., (2005) e SAMIMI; RAHIMPOUR; SHARIATI, (2017). A Tabela 19 apresenta dados importantes de input.

Tabela 19 – Especificações do reator industrial para validação direta

<b>Dados do Reator e Catalisador</b>	
Volume total (m <sup>3</sup> )	23,6
Comprimento (m)	7,022
Raio (m)	0,019
Número de tubos	2962
Diâmetro do catalisador (mm)	5,47
Densidade do catalisador (kg/m <sup>3</sup> )	1140
Fração de vazios	0,39
Pressão (bar)	76,98

Fonte: Elaborado pela autora (2024).



### 3.2.4 Estudo de Sensibilidade

Foi utilizado o ‘Estudo de Sensibilidade’ disponível na ‘Análise de Fluxogramas’ no simulador DWSIM para verificar o comportamento da reação de acordo com mudanças nas condições de entrada como temperatura, pressão e composição.

O intervalo de variação utilizado para cada variável está definido na Tabela 20 e foi definido para ser maior que as condições mais utilizadas, que são temperaturas abaixo de 300 °C e pressões menores que 100 bar, para fornecer uma visão mais completa das tendências das reações (NESTLER et al., 2020; ETIM; SONG; ZHONG, 2020; LØVIK, 2001)

Tabela 20 – Estudo de Sensibilidade

<b>Variáveis</b>	<b>Intervalo</b>
Temperatura	150 – 500 °C
Pressão	40 – 200 bar
Razão H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1:1 a 8:1
Razão CO <sub>2</sub> /CO	2:1 a 10:1

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Modelo da Eletrólise

#### 4.1.1 Validação do modelo da eletrólise

A validação do modelo consistiu em verificar a capacidade do modelo matemático em descrever e prever o comportamento eletroquímico da célula eletroquímica obtido via experimentos de forma assertiva.

Foram utilizados para comparação dados experimentais disponíveis na literatura (VARELA PINTO et al., 2021) para dois tipos de células eletroquímicas alcalinas: a HRI (Eletrolisador 1) e LabScale (Eletrolisador 2). A diferença entre eles consiste em aspectos geométricos do eletrolisador, solução eletrolítica e os eletrodos.

##### 4.1.1.1 Eletrolisador 1

O eletrolisador utilizado é da Hydrogen Research Institute (HRI) produzido pela Stuart Energy Systems, Inc. É formado por dois eletrodos constituídos por 99% de níquel separados pela membrana Zirfon® imersos no eletrólito de KOH em 30% em peso.

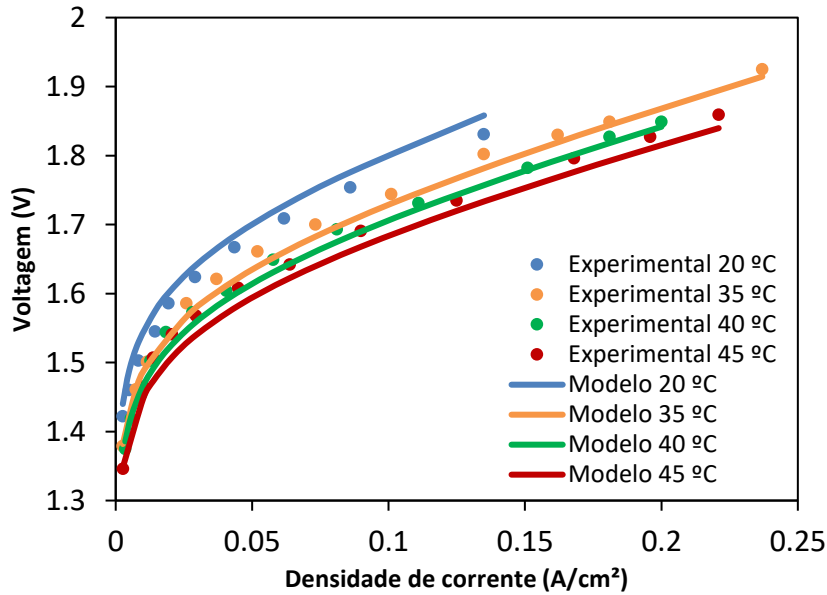
O modelo obtido é capaz de reproduzir o comportamento experimental de forma aceitável. O erro máximo obtido em cada temperatura é inferior a 2% e em média, para cada temperatura, o erro é de aproximadamente 1%. A Tabela 21 e a Figura 17 apresentam o erro máximo e a média obtido para cada temperatura e o valor da voltagem na curva de polarização. Os erros estão próximos ao encontrado na literatura para outros modelos ainda que superiores (VARELA PINTO et al., 2021).

Tabela 21 – Validação para o Eletrolisador 1

Temperatura (°C)	Erro máx (%)	Média Erro (%)
20	1,95	1,36
35	1,31	0,72
40	1,77	0,77
45	2,23	1,30
<b>Média</b>	<b>1,81</b>	<b>1,04</b>

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

Figura 17 – Curvas de Polarização para eletrolisador 1



#### 4.1.1.2 Eletrolisador 2

O eletrolisador utilizado é do Instituto Superior Técnico de Lisboa. É constituído por dois eletrodos constituídos por folhas de níquel puro separados pela membrana Zirfon® imersos no eletrólito de NaOH em 20% em peso.

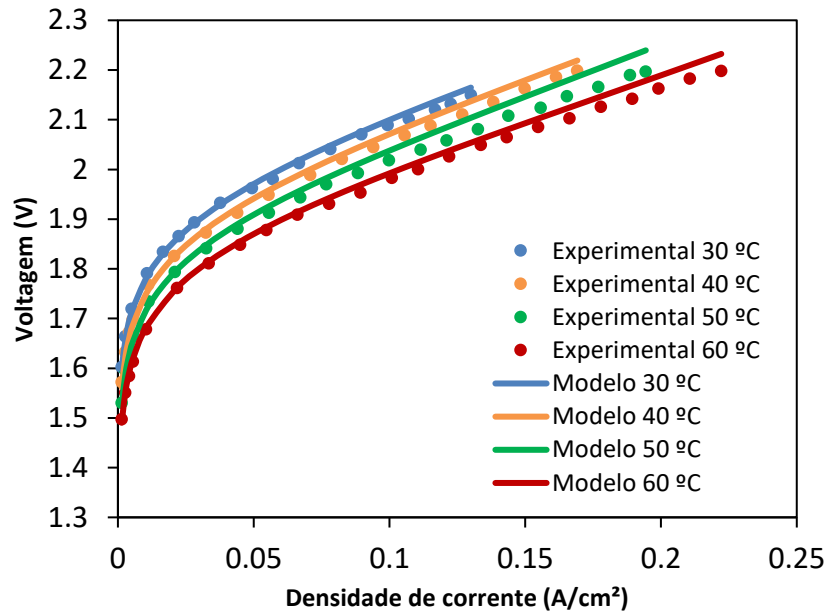
O modelo obtido é capaz de reproduzir o comportamento experimental de forma aceitável conforme ilustra as Curvas de Polarização na Figura 18. O erro máximo obtido em cada temperatura é inferior a 2% e em média, para cada temperatura, o erro é de 0,66%, valores próximos aos encontrados por modelos similares na literatura (VARELA PINTO et al., 2021). Os resultados em sua totalidade estão descritos na Tabela 22.

Tabela 22 – Validação para eletrolisador 2

Temperatura (°C)	Erro máx (%)	Média Erro (%)
30	0,81	0,40
40	0,96	0,63
50	1,94	0,95
60	1,56	0,65
<b>Média</b>	<b>1,32</b>	<b>0,66</b>

Fonte: Elaborado pela Autora (2024).

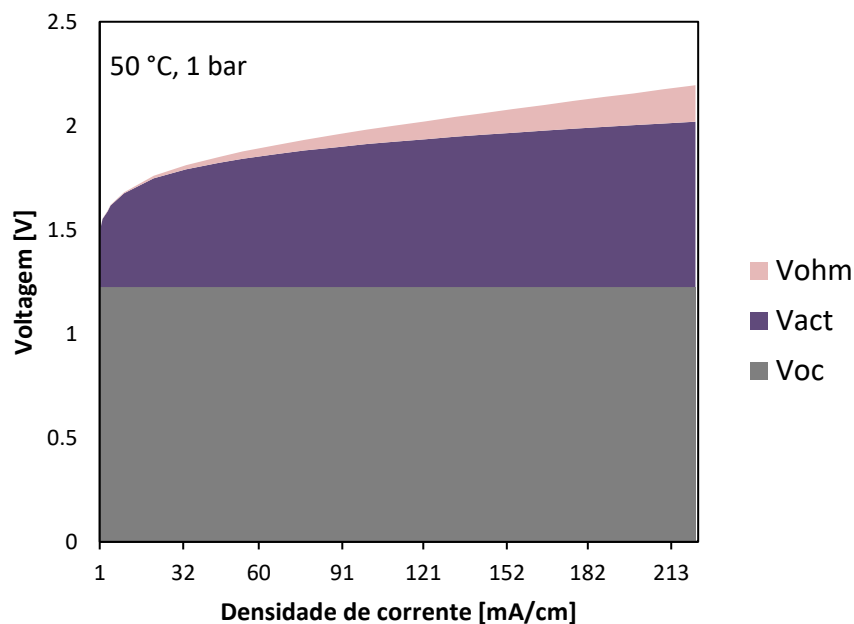
Figura 18 – Curvas de Polarização para eletrolisador 2



#### 4.1.2 Análise do modelo eletroquímico quanto ao eletrolisador

As curvas de polarizações apresentadas anteriormente podem ser mais detalhadas conforme a descrição do modelo. A Figura 19 apresenta a contribuição de cada fonte de sobrepotencial para a curva de polarização da célula eletrolítica alcalina do Eletrolisador 2 sob pressão constante (1 bar) e temperatura (50 °C).

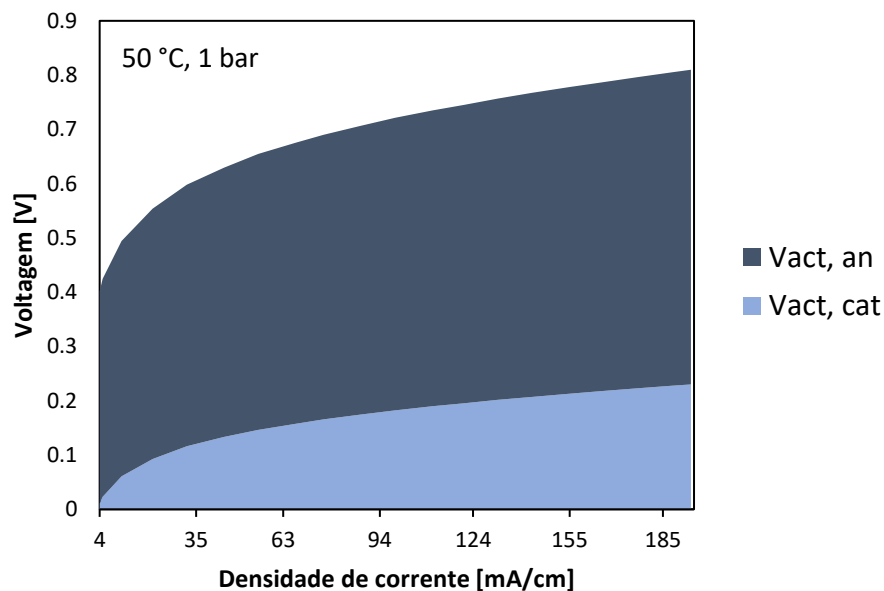
Figura 19 – Contribuições do sobrepotencial na curva de polarização



De modo geral, considerando que a voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) é próxima a energia mínima necessária, a contribuição da voltagem de ativação ( $V_{act}$ ) é a mais significativa e impactante. Por outro lado, a contribuição ôhmica ( $V_{ohm}$ ) é relativamente pequena apesar do crescimento para densidades de corrente maiores.

No que tange o sobrepotencial de ativação, nota-se, por meio da Figura 20, um aumento mais acentuado no ânodo ( $V_{act, an}$ ) em relação ao cátodo ( $V_{act, cat}$ ), onde ocorre a produção do gás oxigênio por meio da oxidação dos íons hidróxido ( $OH^-$ ). Apesar dos eletrodos serem formados pelo mesmo metal, há essa variação devido a maior energia livre de ativação para essa reação no ânodo, isto é, a energia mínima que os reagentes devem possuir é superior ao da reação de redução no cátodo. A Figura 20 apresenta os dados para o Eletrolisador 2.

Figura 20 – Sobrepotencial de ativação na curva de polarização



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

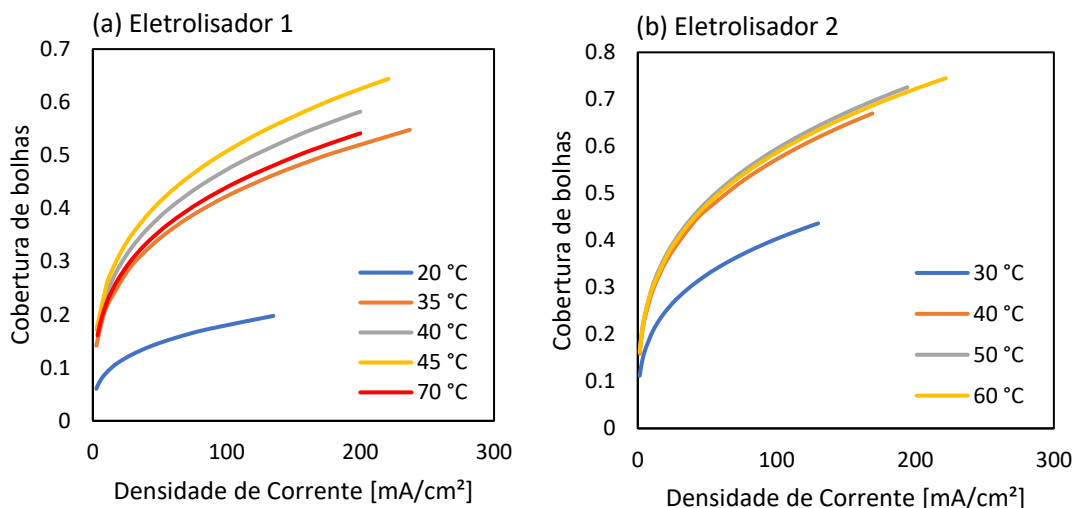
Um aspecto importante a ser considerado em relação ao sobrepotencial de ativação e ôhmico é a formação de bolhas. A Figura 21 (a) e (b) avalia o aumento da cobertura do eletrodo por bolhas, calculada pela equação empírica descrita anteriormente, ao longo da densidade de corrente juntamente com a variação de temperatura.

Observa-se na Figura 21 (a) que o aumento de temperatura provoca uma maior cobertura de bolhas. Isso pode ser explicado pela Lei de Henry sobre a solubilidade dos gases em líquidos, que diminuem com o aumento de temperatura ocasionando maior cobertura de bolhas na superfície do eletrodo.

Na Figura 21 (b) é notório que em cerca de 50 a 60 °C a temperatura passa a influenciar de forma oposta. Embora haja o fenômeno da diminuição da solubilidade, a temperatura mais alta aumenta a agitação molecular na água causando a dispersão mais rápida dessas bolhas. A equação empírica de cobertura de bolhas apresentada na metodologia exibe esse mesmo comportamento de um aumento, seguido de um pico e, por fim, um decréscimo.

Diante desse comportamento, utilizando o modelo para expandir os dados experimentais para a temperatura de 70 °C, é possível observar que esse fenômeno também ocorre no Eletrolisador 1, ainda que ocorra a partir de temperaturas mais elevadas do que no Eletrolisador 2. ABDIN et al. (2017) apresenta apenas os resultados para temperaturas mais elevadas onde esse fenômeno ocorre para o Eletrolisador 1.

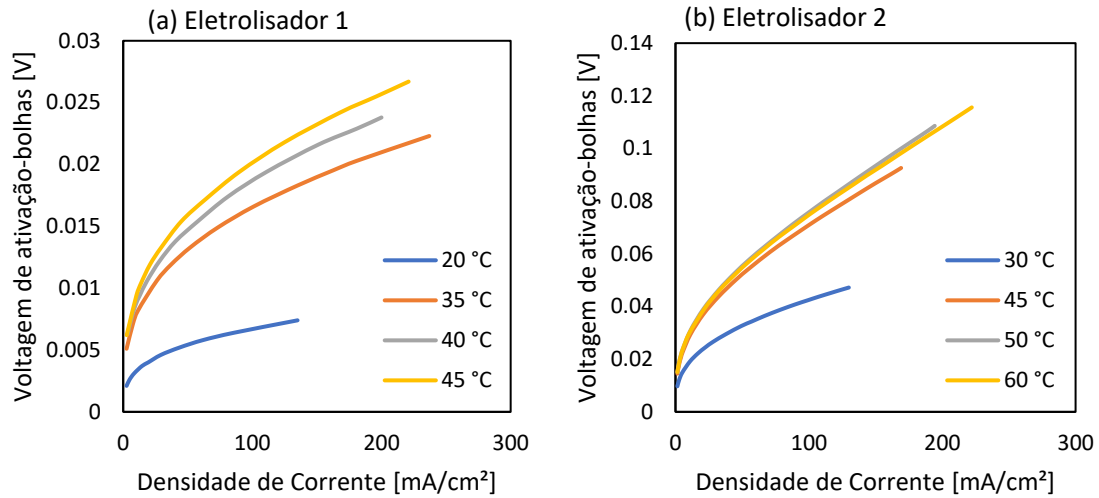
Figura 21 – Cobertura de bolha vs Densidade de corrente para os eletrolisadores



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

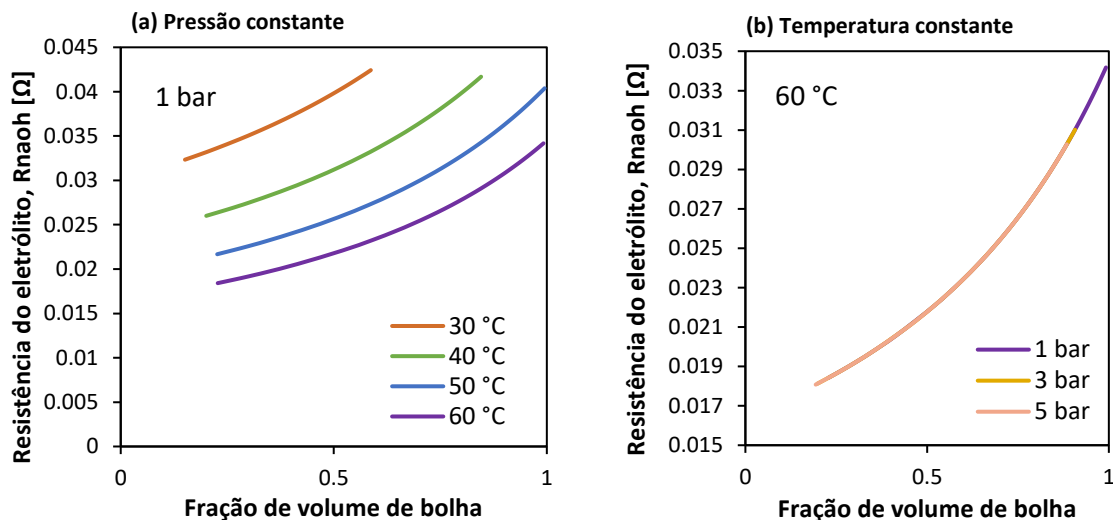
Seguindo o comportamento apresentado anteriormente, o aumento da temperatura inicialmente tem um efeito de aumento da voltagem de ativação devido a maior formação de bolhas e conseqüente aumento das perdas na voltagem de ativação como apresenta as Figuras 22 (a) e (b), mas a partir de um certo ponto há o ponto de inflexão e mudança de comportamento.

Figura 22 – Efeito das bolhas sobre o sobrepotencial de ativação para os eletrolisadores



A Figura 23 apresenta o efeito da fração de volume de bolha na resistência do eletrólito que está envolvido agora no sobrepotencial ôhmico. Utilizando o modelo para o Eletrolisador 2, no intervalo de temperatura utilizado, quanto mais bolhas, maior a resistência. Tal efeito é diminuído pelo aumento da temperatura, tendo em vista a dispersão mais facilitada graças a agitação das moléculas, além do aumento da condutividade iônica diminuindo a resistência. O efeito da pressão, por sua vez, pode ser negligenciado devido à resistência do eletrólito estar mais influenciada pela concentração de íons, que determina a condutividade iônica, do que a pressão.

Figura 23 – Efeito da fração de volume de bolha na resistência do eletrólito com variação de Temperatura e Pressão



### 4.1.3 Validação da implementação do DWSIM

Um teste de bancada da literatura (SÁNCHEZ et al., 2020) foi implementado no DWSIM e a Tabela 23 apresenta um comparativo entre a literatura e a simulação. É possível observar que os erros são em grande parte inferiores a 10%, exceto os que estão destacados de laranja na tabela, podendo ser decorrente, majoritariamente, do simulador utilizado conforme já reportado por outras literaturas, como o trabalho de Manaswini Gowtham, Sneha S e Sunaina Poonacha reportado na NCCPS Proceedings (2018).

Tabela 23 – Desvios relativos entre as simulações do Aspen vs DWSIM

Corrente	T (°C)	P (bar)	Fluxo de Massa (kg/h)	Composição (kg/h)		
				H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
H2O-IN	0%	0%	0%	0%	0%	0%
H2O-FEED	2%	0%	0%	0%	0%	0%
H2-STACK	0%	0%	1%	1%	2%	0%
O2-STACK	0%	0%	1%	1%	3%	5%
ReO2-KOH	0%	0%	1%	1%	0%	24%
ReH2-KOH	0%	0%	1%	1%	15%	0%
R-INLET	0%	0%	0%	0%	15%	24%
H2-PROD	0%	0%	6%	3%	3%	0%
H2-OUT	0%	0%	5%	4%	3%	0%
PURG-1	0%	0%	3%	3%	0%	0%
O2-PROD	0%	0%	6%	8%	2%	6%
O2-OUT	0%	0%	6%	9%	2%	6%
PURG-2	0%	0%	6%	6%	0%	0%

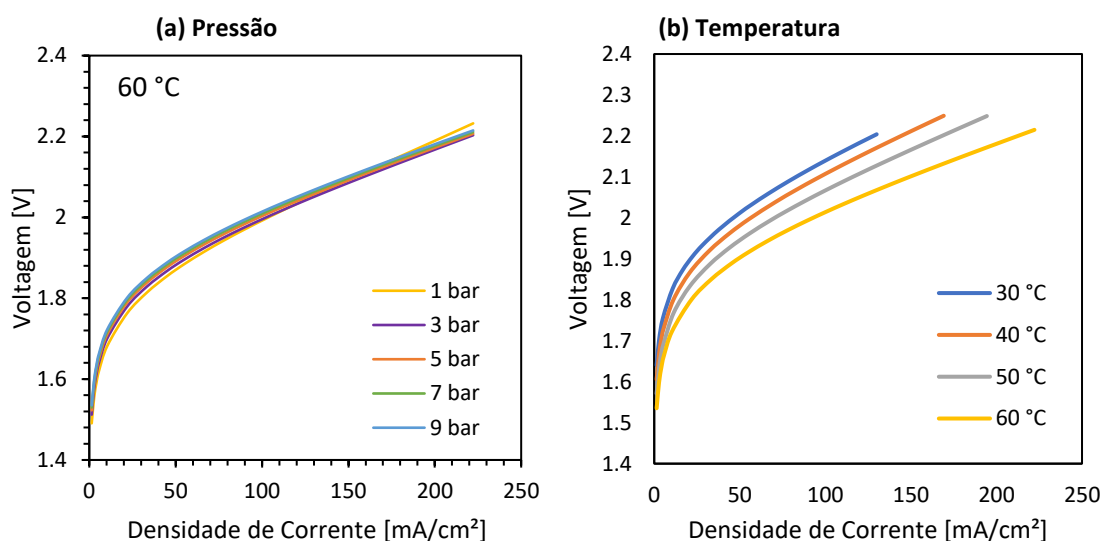
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

### 4.1.4 Análise do desempenho do eletrolisador para o processo industrial

A Figura 24 explora a influência das variáveis operacionais de temperatura e pressão. É necessário aplicar uma menor voltagem operando em baixas pressões e uma redução mais significativa em altas temperaturas. De forma prática, a variável de temperatura é a que mais influencia a produção de hidrogênio, ainda que, a diferença seja pequena. É um comportamento esperado conforme apontado por JANG et al. (2021). Ainda que a pressão seja menos impactante nesse sentido, as condições de armazenamento por meio da pressão envolvem valores acima de 200 bar (CARMO *et al.*, 2013).



Figura 24 – Efeito da pressão e temperatura na voltagem



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A relação entre a voltagem com os aspectos de quantidade de reagentes e produtos consumidos se faz presente nas curvas de polarização. Essa nos fornece a relação entre a voltagem aplicada ao sistema eletrolítico e a densidade de corrente que flui através dele. Sendo essa última utilizada nos balanços molares para obtenção da quantidade de produtos obtidas.

Pelas curvas de polarização, o aumento na voltagem aplicada leva a um aumento na densidade de corrente. Ao aumentar a voltagem, há mais energia no sistema para superar as barreiras termodinâmicas e cinéticas permitindo que as reações ocorram a uma taxa mais rápida provocando uma maior quantidade de elétrons fluindo no circuito elétrico.

A quantidade de energia necessária está diretamente relacionada à quantidade de hidrogênio a ser gerada e à quantidade de água a ser quebrada para tal. Essa quantidade de energia a ser adicionada para obtenção de uma maior densidade de corrente é chamada de sobrepotencial de ativação. Além disso, é necessário aplicar maiores voltagens para que essa maior quantidade de elétrons superem a maior resistência imposta pelo sistema.

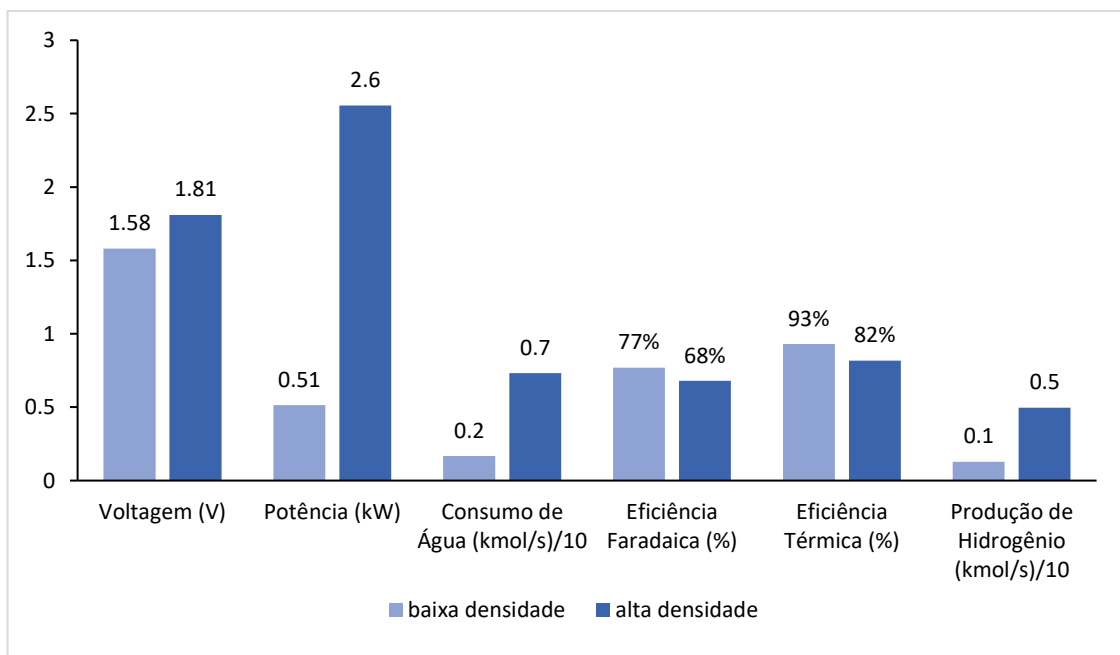
Nesse sentido, a quantidade adicional de energia a ser fornecida depende da configuração do sistema de eletrólise. Sistemas que contam com eletrodos eficientes e são projetados para minimizar a resistência elétrica requerem um aumento menor na voltagem para atingir a mesma densidade de corrente, resultando, portanto, em uma produção aumentada de hidrogênio.

Uma das variáveis importante de operação a ser definido na eletrólise alcalina é a densidade de corrente. A escolha passa pela restrição de energia disponível a ser fornecida e nas

metas de produção para os ganhos do produto final. Em baixas densidades de corrente, há produção menor de hidrogênio embora seja necessário menos energia e eficiências maiores. Em altas densidades, por sua vez, há produção maior, no entanto, custo mais elevado para aplicação de energia.

Foram selecionadas densidade de corrente alta e baixa e, por meio da curva de polarização de cada eletrolisador, foi possível avaliar o desempenho da produção. A Figura 25 exibe os dados quantitativos que são importantes para encontrar um ponto de equilíbrio entre restrições de recursos como água e/ou custo de energia e o ganho pela produção do gás. É possível observar o desperdício de água e energia utilizadas como complementa a Tabela 24 de forma mais expandida, que apresenta os dados de entrada utilizados no simulador para obtenção dos resultados de perda e produção.

Figura 25 – Análise de desempenho do processo de produção de hidrogênio de acordo com a densidade de corrente



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Tabela 24 – *Inputs e outputs* a simulação variando a densidade de corrente

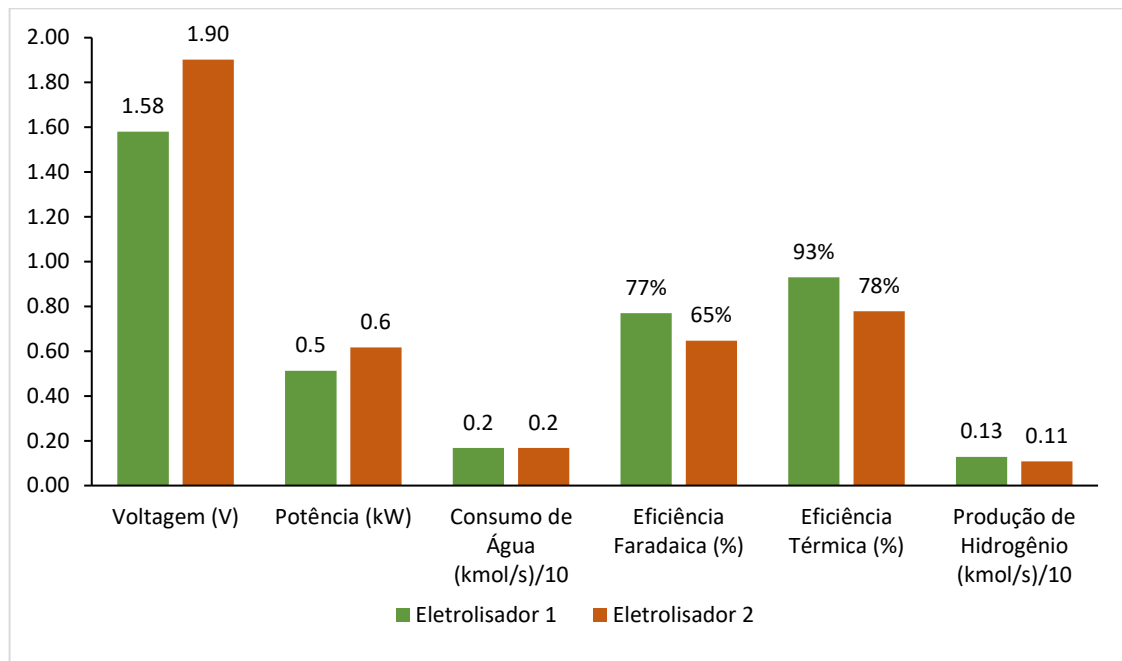
<b>Dados de Input e Output das simulações</b>		<b>Baixa densidade de corrente</b>	<b>Alta densidade de corrente</b>
<b>Dados do Eletrolisador</b>	Número de células	24	24
	Área (cm <sup>2</sup> )	300	300
	Temperatura (°C)	45	80
<b>Dados de operação</b>	Pressão (bar)	1	1
	Densidade de corrente (A/cm <sup>2</sup> )	0,045	0,196
	Voltagem (V)	1,58	1,81
	Potência (W)	513	2555
	Consumo de solução alcalina (kmol/s)	1,7	7,3
<b>Eficiência da operação</b>	Eficiência Faradaica (%)	0,77	0,68
	Eficiência Térmica (%)	0,93	0,82
<b>Perdas e Produção</b>	Produção de Hidrogênio (kmol/s)	1,28	4,97
	Perda da solução alcalina (kmol/s)	0,39	2,34
	Perda de energia (W)	34	466

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

É interessante ressaltar a eficiência térmica que está relacionada com o desperdício da energia aplicada para a produção do hidrogênio considerando uma dada temperatura e pressão de operação. Além disso, o valor utilizado para “Alta densidade de corrente” é comparativamente considerado baixo para os eletrolisadores PEM, embora esteja no intervalo comum de operação para eletrólise alcalina que é de 0,2 a 0,4 A/cm<sup>2</sup> e voltagens resultantes de 1,8 a 2,4 V (CARMO *et al.*, 2013). Os demais valores de temperatura, pressão, número de células e área estão dentro dos intervalos de produção utilizados pelo Instituto de Pesquisa em Hidrogênio (HRI) que desenvolveu o eletrolisador.

É possível observar na Figura 26 as diferenças entre os dois eletrolisadores de forma técnica. A voltagem do eletrolisador 1, para a mesma densidade de corrente, é menor, indicando uma maior eficiência do eletrolisador. Tal eficiência pode ser traduzida quantitativamente por uma maior produção de hidrogênio tendo um maior aproveitamento de energia e água, isto é, menos desperdício e custos de recursos.

Figura 26 – Comparativo entre o desempenho de dois eletrolisadores distintos no processo de produção de hidrogênio



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

É importante mencionar que a estabilidade do eletrolisador está relacionado com a durabilidade dos materiais do eletrodo, manutenção adequada e o controle das condições operacionais. A queda na eficiência natural ao longo do tempo pode ser influenciada por diversos fatores, dentre eles a degradação do eletrodo. Não é seguro assumir que o eletrolisador 1 que possui uma eficiência faradaica de 77% seja mais estável que o eletrolisador do cenário 2 de 65%.

O comparativo foi realizado mantendo número de células, mesma corrente obtida pelo cenário de baixa densidade de corrente do Eletrolisador 1, temperatura e pressão para cada eletrolisador. A mudança é ocasionada pela curva de polarização de cada eletrolisador que irá fornecer uma voltagem diferente para a mesma densidade de corrente tendo em vista a sua eficiência. Para que os valores de produção de hidrogênio sejam semelhantes, mediante a diferença de área, o Eletrolisador 1 opera, como mencionado, com a densidade de corrente denominada de baixa na Tabela 24, enquanto o Eletrolisador 2 teria que operar a uma maior densidade de corrente para acompanhar diminuindo assim as eficiências.

O modelo matemático foi utilizado para expandir os dados experimentais para obtenção da curva mencionada para a temperatura de 45 °C e 1 bar. Com isso, foi possível obter a voltagem e as outras variáveis do gráfico. Diante de tudo que foi discutido é possível verificar

potenciais melhorias no Eletrolisador 2 para que assemelhe aos resultados do Eletrolisador 1, bem como melhorias para o Eletrolisador 1 para maior competitividade da eletrólise aos processos de produção de hidrogênio convencionais.

## 4.2 Aplicação do Hidrogênio para produção do Metanol

### 4.2.1 Validação da implementação dos modelos

#### 4.2.1.1 Modelo Bussche-Froment

O modelo utilizado foi validado por obter resultados similares aos de MEYER et al. (2016). Os dados de entrada como temperatura, pressão, fluxo molar, composições e informações sobre o reator foram retirados da literatura mencionada e sumarizada no tópico de metodologia 3.2.3. Os erros obtidos foram menores que 10% com uma média de aproximadamente 2% conforme apresentado na Tabela 25.

Tabela 25 – Validação da implementação do Modelo Bussche-Froment com dados simulados por MEYER *et al.* (2016)

Corrente	Entrada (Aspen)	Saída (Aspen)	Saída obtida (DWSIM)	Erro Relativo
yCO	0,0204	0,0231	0,0210	9,2%
yCO <sub>2</sub>	0,1559	0,1200	0,1208	0,7%
yH <sub>2</sub>	0,7171	0,6363	0,6352	0,2%
yH <sub>2</sub> O	0,0006	0,0525	0,0524	0,2%
yMeOH	0,0030	0,0545	0,0567	3,9%
yCH <sub>4</sub>	0,1030	0,1136	0,1140	0,3%
T [K]	511	536	536	0,0%
p [MPa]	8,20	8,16	8,18	0,3%
n_tot [mol/s]	10639	9652	9614	0,4%

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os dados industriais também foram representados pela simulação do modelo sem grandes erros relativos conforme Tabela 26. O máximo foi de 13,2% para previsão do metanol enquanto os outros obtiveram erros relativos menores de 3%.

Tabela 26 – Validação do Modelo Bussche-Froment com dados industriais de Shiraz  
Petrochemical Company

Corrente	Entrada (Exp)	Saída (Exp)	Saída obtida (Simulação)	Erro Relativo
yCO	4,66	1,44	1,25	2,3%
yCO <sub>2</sub>	3,45	2,18	2,23	1,6%
yH <sub>2</sub>	79,55	75,71	76,10	0,5%
yH <sub>2</sub> O	0,08	1,74	1,71	2,3%
yMeOH	0,032	5,49	5,62	13,2%
yCH <sub>4</sub>	11,72	12,98	13,09	0,9%
T [K]	503	528	527,8	0,0%
n_tot [mol/s]	0,565	0,51	0,51	0,3%

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

#### 4.2.1.2 Modelo Graaf

O modelo de Graaf foi validado por obter resultados semelhantes aos de MEYER et al. (2016). Os resultados estão apresentados na Tabela 27 com uma média de erro de aproximadamente 2%. Os dados industriais também foram validados obtendo resultados bastante similares ao modelo anterior que estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 27 – Validação da implementação do Modelo Graaf com dados simulados por MEYER et al. (2016)

Corrente	Entrada (Aspen)	Saída (Aspen)	Saída obtida (DWSIM)	Erro Relativo
yCO	0,0203	0,023	0,023	1,1%
yCO <sub>2</sub>	0,1541	0,117	0,119	2,1%
yH <sub>2</sub>	0,7157	0,632	0,637	0,8%
yH <sub>2</sub> O	0,0006	0,054	0,051	6,1%
yMeOH	0,0030	0,056	0,053	5,7%
yCH <sub>4</sub>	0,1063	0,118	0,117	0,6%
T [K]	511	536	536,047	0,0%
p [MPa]	8,20	8,16	8,179	0,3%
n_tot [mol/s]	10364,20	9372,60	9427,22	0,6%

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Tabela 28 – Validação do Modelo Graaf com dados industriais de Shiraz Petrochemical

Company				
Corrente	Entrada (Exp)	Saída (Exp)	Saída obtida (Simulação)	Erro Relativo
yCO	4,66	1,44	1,25	2,3%
yCO <sub>2</sub>	3,45	2,18	2,23	1,6%
yH <sub>2</sub>	79,55	75,71	76,10	0,5%
yH <sub>2</sub> O	0,08	1,74	1,71	2,3%
yMeOH	0,032	5,49	5,62	13,2%
yCH <sub>4</sub>	11,72	12,98	13,09	0,9%
T [K]	503	528	527,8	0,0%
n_tot [mol/s]	0,565	0,51	0,51	0,3%

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

O trabalho de LEONZIO (2020) comparou o modelo de Bussche-Froment com o de Graaf com os parâmetros originais para ambos. Os modelos foram comparados com dados industriais e a conclusão foi que o primeiro modelo seria o melhor, pois houve uma descrição melhor dos dados. No entanto, para os dados industriais utilizados neste trabalho, ambos os modelos foram capazes de predizê-los, tanto o modelo de Graaf com parâmetros reajustados por Slotboom quanto o de Bussche-Froment apresentaram resultados semelhantes conforme apresentado nas Tabelas 25 e 27.

No entanto, houve uma dificuldade maior na implementação do modelo de Graaf. Um dos fatores para isso está associado a descrição presente na literatura ineficiente aliados com a ausência de detalhamento das condições experimentais para validação da simulação. O trabalho recente de NYÁRI et al. (2022) aponta que há um grande uso do modelo de Bussche-Froment e tenta justificar isso justamente pelo maior detalhamento da implementação da simulação de VAN-DAL; BOUALLOU (2013) corroborando com a discussão aqui apresentada.

#### 4.2.2 Influência da Temperatura

A temperatura da reação foi variada entre 150 e 500 °C com o objetivo de entender a influência da variável na concentração dos produtos. As simulações foram conduzidas nas demais condições descritas no tópico 3.2.2 da metodologia. Ou seja, uma composição molar de entrada de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> fixa de aproximadamente 8 e um reator isotérmico.

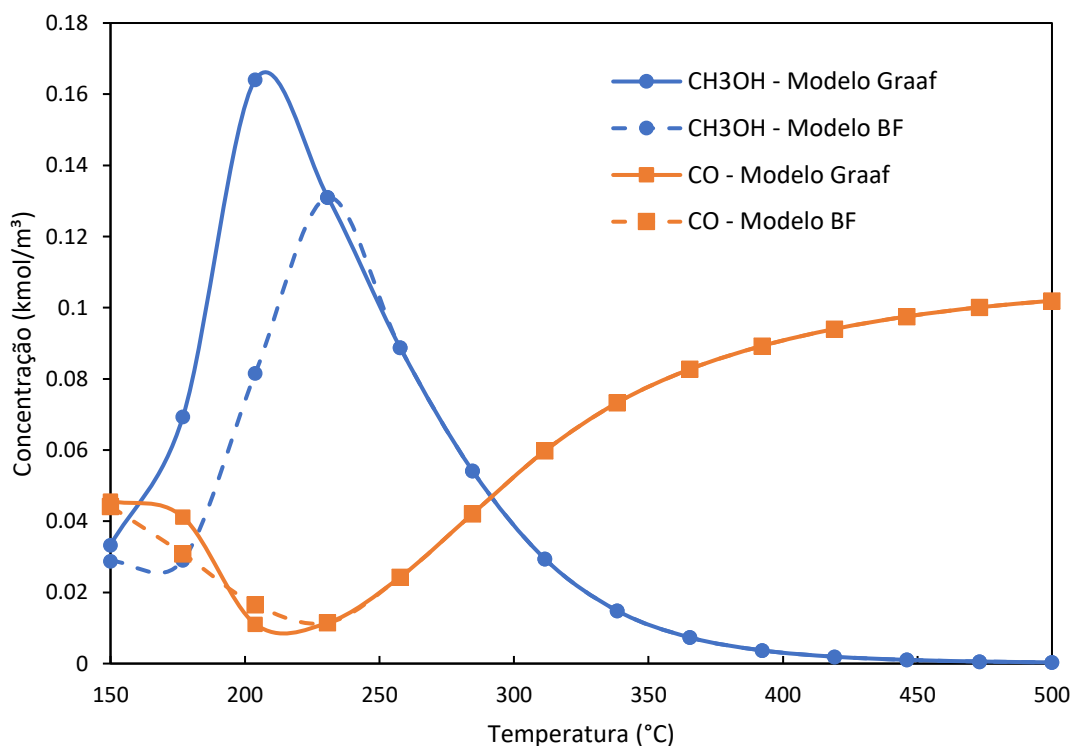
A Figura 27 apresenta as simulações da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para

produção de metanol com variação da temperatura da reação. A linha contínua apresenta o resultado para o modelo de Graaf e a linha pontilhada, o resultado para o modelo de Bussche-Froment.

Entre cerca de 150 e 200 °C para o modelo de Graaf e 150 a 230 °C para o outro modelo, ao aumentar a temperatura há um aumento na cinética da reação e há um máximo de produção de metanol. Ao aumentar ainda mais a temperatura, o equilíbrio é deslocado para degradação do metanol, tendo em vista a reação ser exotérmica, e favorece a reação reversa da água, endotérmica, formando monóxido de carbono.

Comparando os dois modelos, é possível observar que o modelo de Graaf apresenta, por sua vez, um pico maior de concentração de metanol em uma temperatura menor. Isso possivelmente ocorre pela contribuição da hidrogenação do CO prevista apenas pelo modelo de Graaf. A partir de 230 °C as curvas ficam quase sobrepostas para ambos os modelos tanto metanol quanto CO. Pelo modelo de Graaf, o máximo de concentração do metanol é atingido na temperatura de aproximadamente 203 °C e possui valor de 0,16 kmol/m<sup>3</sup>, enquanto o modelo de BF prevê um máximo de 0,13 kmol/m<sup>3</sup> por volta de 230°C.

Figura 27 – Concentração molar dos componentes para diferentes temperaturas (P = 73 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 8; presença de outros gases)

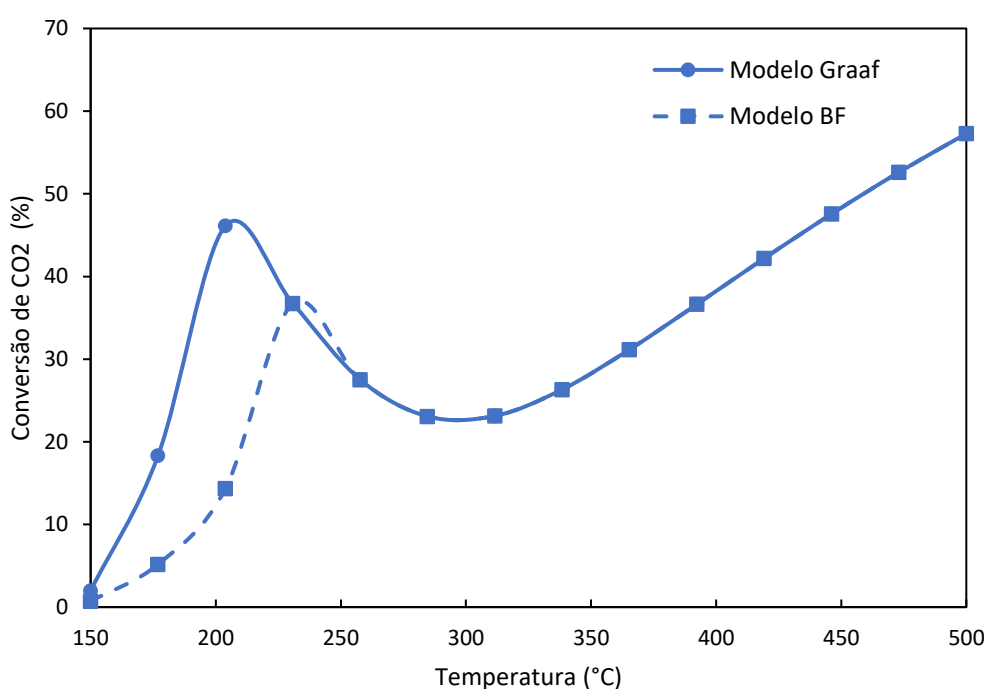


Fonte: Elaborado pela autora (2024).



A Figura 28 apresenta o efeito da temperatura na conversão de dióxido de carbono. A explicação sobre o gráfico anterior se aplica para esse comportamento. Importante ressaltar que em temperaturas menores até 230 °C, os modelos apresentam resultados bastante distintos. Posteriormente ambos os modelos apresentam mesmo comportamento e resultados similares com um aumento da conversão de CO<sub>2</sub>. Convém mencionar que temperaturas elevadas favorecem reações paralelas e à desativação do catalisador ao longo do tempo (SANTIAGO, 2022) para além da simulação e das considerações dos modelos.

Figura 28 – Efeito da temperatura na conversão do CO<sub>2</sub> (P = 73 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 8; presença de outros gases)



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

#### 4.2.3 Influência da Pressão

A pressão da reação foi variada entre 45 e 200 bar com o objetivo de entender a influência da pressão na conversão de dióxido de carbono enquanto as condições escritas na metodologia foram fixadas. A Figura 29 apresenta os resultados para os dois modelos sobre o quanto a pressão influencia na produção de metanol e monóxido de carbono.

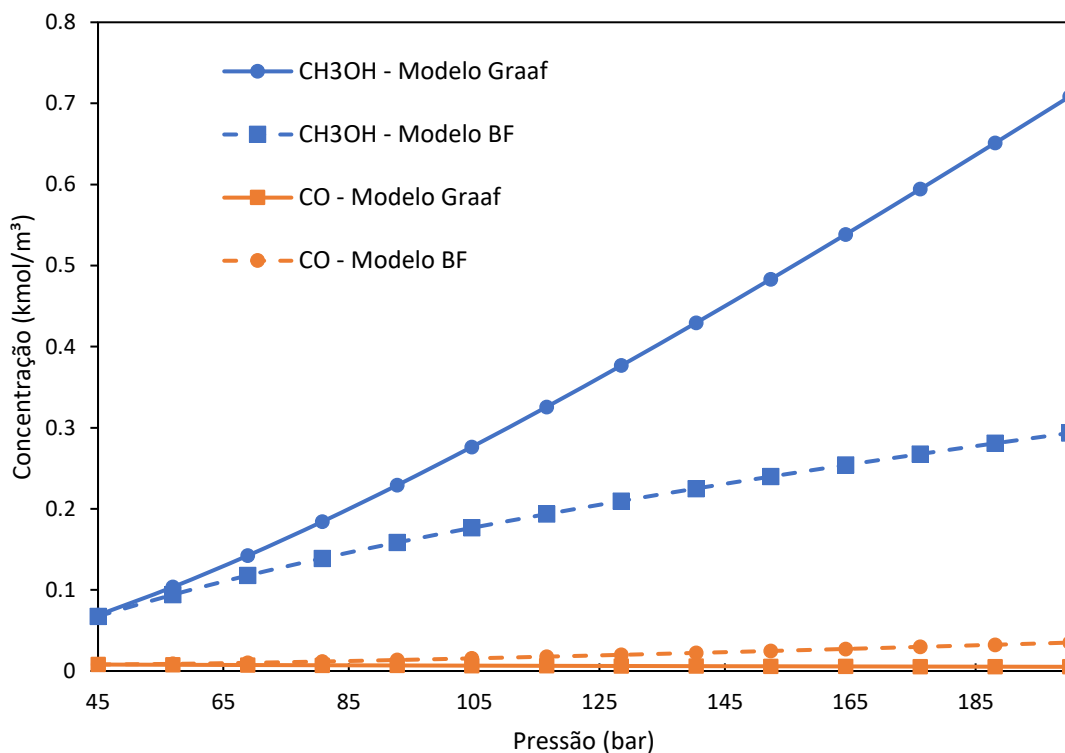
As reações de hidrogenação são afetadas, enquanto o equilíbrio da reação reversa da água é pouco impactado pelo aumento da pressão de acordo com os dois modelos. Como esperado pelo princípio de Le Chatelier, nesse caso, o aumento da pressão desloca o equilíbrio para a produção de metanol. Além disso, a capacidade de adsorção dos reagentes CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> é

melhorada com o aumento da pressão (SANTIAGO, 2022). Logo, quanto mais moléculas forem adsorvidas, maior será a conversão desse gás em produtos.

O modelo de Graaf prevê resultados maiores de concentração em uma mesma pressão comparativamente ao outro modelo, no entanto, com o mesmo comportamento. A discrepância entre os modelos é maior e bem significativa para pressões acima de 60 bar para previsão da concentração de metanol considerando as condições de vazão, temperatura e composição fixadas.

Os resultados superiores podem ser justificados pela reação de hidrogenação do CO que só é descrita pelo modelo de Graaf. Essa reação além de aumentar a produção de metanol diminui a quantidade desse gás CO que poderia reagir com a água retornando ao CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, portanto há uma quebra de uma espécie de ciclo. No modelo de BF, por sua vez, esse ciclo não é rompido. A reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub> é favorecida pelo aumento da pressão que forma metanol e água, que por sua vez, pode vir a reagir com o CO voltando para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> gerando o ciclo mencionado que possivelmente não ocorre em Graaf.

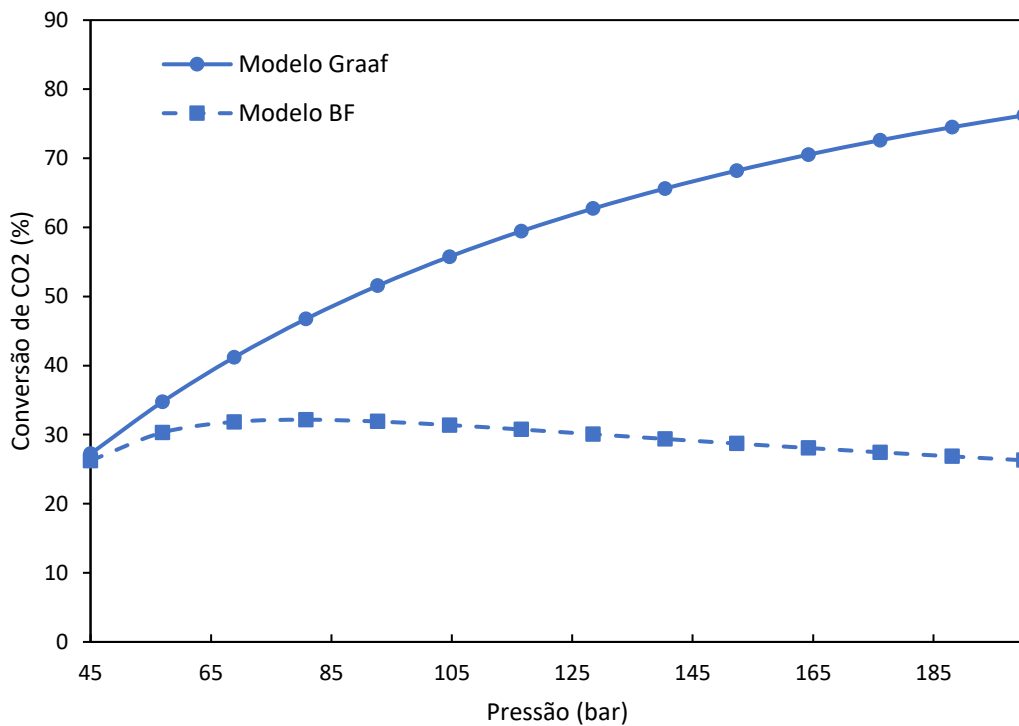
Figura 29 – Concentração molar dos componentes para diferentes pressões (T = 216 °C; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 8; presença de outros gases)



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A Figura 30 apresenta o comportamento da conversão obtida. O efeito combinado do conjunto de reações resulta em uma curva sem grandes mudanças até a pressão de 60 bar com resultados semelhantes para ambos os modelos. Para pressões superiores, os modelos apresentam comportamentos e valores distintos, podendo chegar a uma diferença de 56% para 200 bar. O curva do modelo de Bussche-Froment apresenta um comportamento menos variável e isso possivelmente ocorre ao efeito cíclico discutido anteriormente entre a reação de hidrogenação do  $\text{CO}_2$  e a reação reversa de troca de água.

Figura 30 – Conversão de  $\text{CO}_2$  para diferentes pressões ( $T = 216 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 8$ ; presença de outros gases)



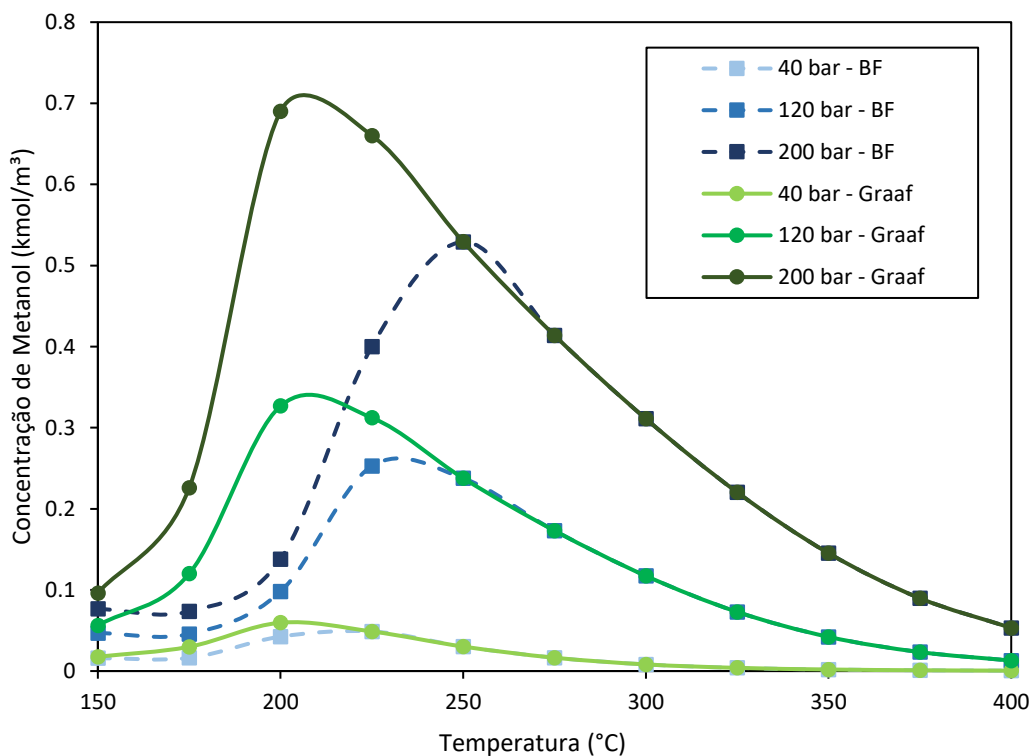
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

#### 4.2.4 Efeito combinado da temperatura e pressão

A Figura 31 apresenta o efeito do aumento da temperatura em uma certa pressão e é possível observar que em cada curva isobárica existe um ponto ótimo de operação para favorecer a produção do metanol. A variação da temperatura possui um efeito mais significativo na variação da concentração de metanol em pressões mais elevadas como é notado o contraste das curvas de 40 e 200 bar.

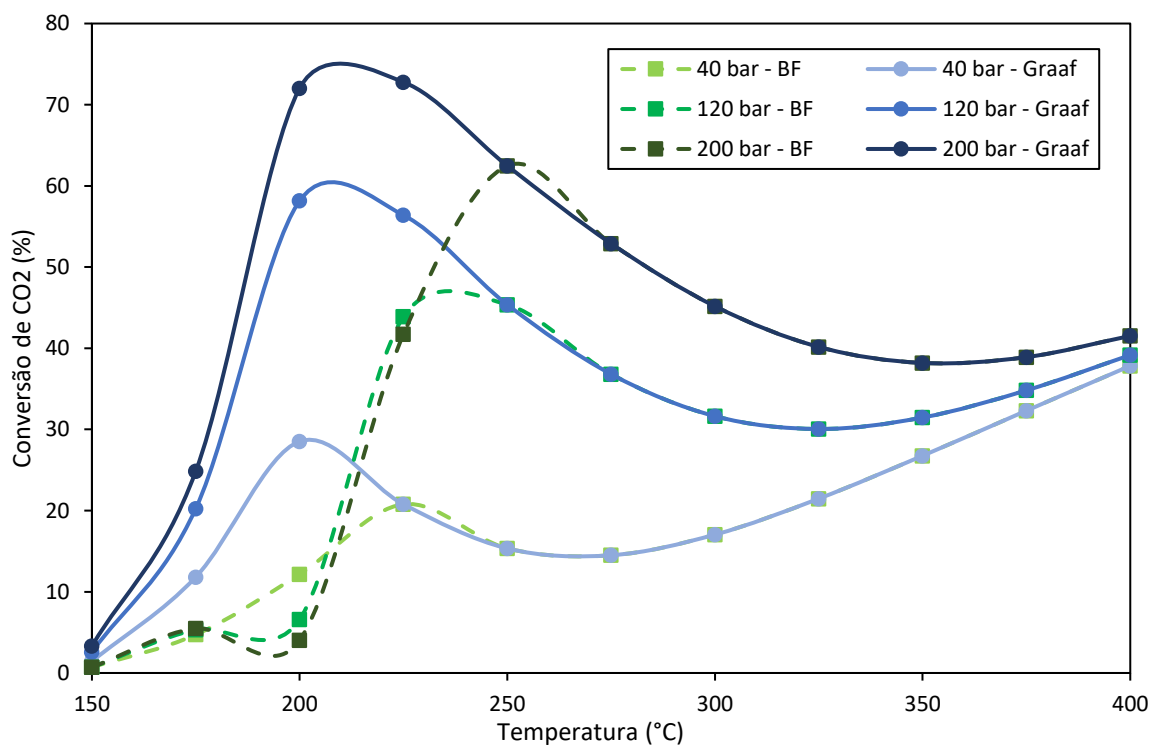
Os testes foram conduzidos com a mesma composição supracitada em um reator isotérmico. Como esperado pelas discussões anteriores, o modelo de Graaf apresenta concentrações maiores em relação ao outro modelo e essa diferença é mais acentuada em pressões mais elevadas e em temperaturas menores.

Figura 31 – Produção de metanol de acordo com as variáveis de processo de temperatura e pressão



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A Figura 32, por sua vez, considera a conversão de  $\text{CO}_2$ , desconsiderando aspectos como a seletividade ao metanol, à medida que a temperatura e pressão mudam. No intervalo de temperaturas observado, cada curva isobárica para o modelo de Graaf segue o comportamento observado anteriormente. No entanto, o modelo de Bussche-Froment apresenta maior oscilação em torno do ciclo de equilíbrio, discutido previamente, como mostrando na faixa de temperaturas de 175 a 200 °C. Esse fenômeno é observado apenas em altas pressões, ilustrado pelas curvas de 120 e 200 bar, e expande as informações descritas sobre o efeito da pressão na concentração do metanol.

Figura 32 – Influência da temperatura e pressão na conversão de CO<sub>2</sub>

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

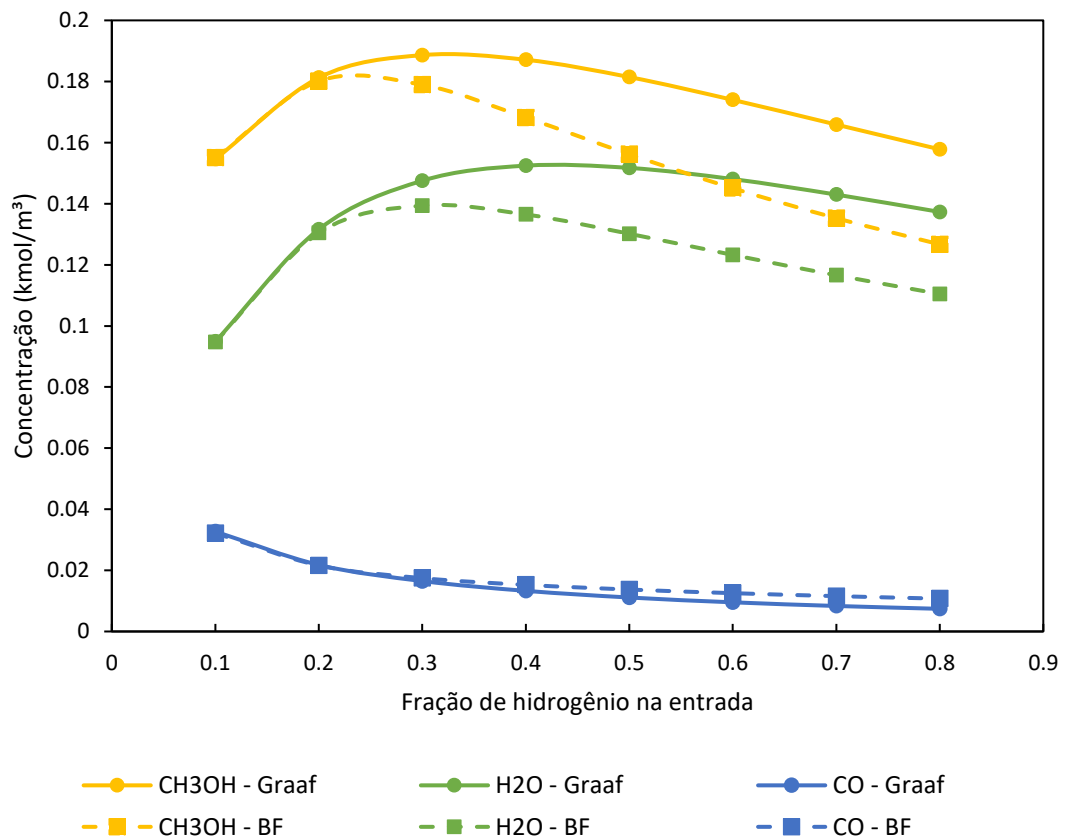
#### 4.2.5 Influência da razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

Os testes realizados foram sob as condições descritas previamente da metodologia, no entanto, a fração molar do hidrogênio, por sua vez, foi variada de 0,1 a 0,8 de modo que o somatório não ultrapasse 92% por questões de consistência matemática afim que a fração molar total da mistura seja igual a 1.

É possível observar por meio da Figura 33 que uma entrada maior de hidrogênio, gera um pico de metanol e água e uma diminuição da concentração do reagente CO para ambos os modelos. De forma geral, existe um excesso de água na corrente de alimentação devido ao reciclo que desloca o equilíbrio da reação para o seu consumo. Portanto, a reação de troca da água é favorecida diminuindo a concentração da própria água juntamente com o CO formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Em um dado momento, o hidrogênio passa a ser o excesso, e as reações de hidrogenação e a reação reversa de troca de água são favorecidas. Nesse sentido, há a formação de metanol e água enquanto o CO é formado pela RWGS e consumido na hidrogenação e o CO<sub>2</sub> está sendo consumido em ambas as reações.

Comparando agora os modelos, é possível observar certas diferenças em relação a quantidades embora o comportamento seja semelhante. O pico ocorre por volta de uma fração de hidrogênio de 0,3, o que corresponde a uma razão  $H_2/CO_2$  igual a 3, para reação global descrita pelo modelo de Graaf e 0,2 para o modelo de Bussche-Froment. Novamente o modelo de Graaf apresenta previsões maiores do metanol e água, tendo em vista o favorecimento e contabilização das duas reações de hidrogenação. Além disso, o consumo do CO para metanol, prevista apenas por Graaf, desloca o equilíbrio ainda mais para reposição do gás via reação reversa de troca da água.

Figura 33 – Concentração molar dos componentes para diferentes razões molares de  $H_2/CO_2$



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Com o intuito de converter o CO<sub>2</sub> em outros produtos, não somente o metanol, o aumento do hidrogênio favorece esse objetivo. O excesso de reagente favorece a conversão do gás em estudo para os produtos. A Figura 34 ilustra o comportamento da conversão do gás em relação ao aumento da fração molar de hidrogênio.

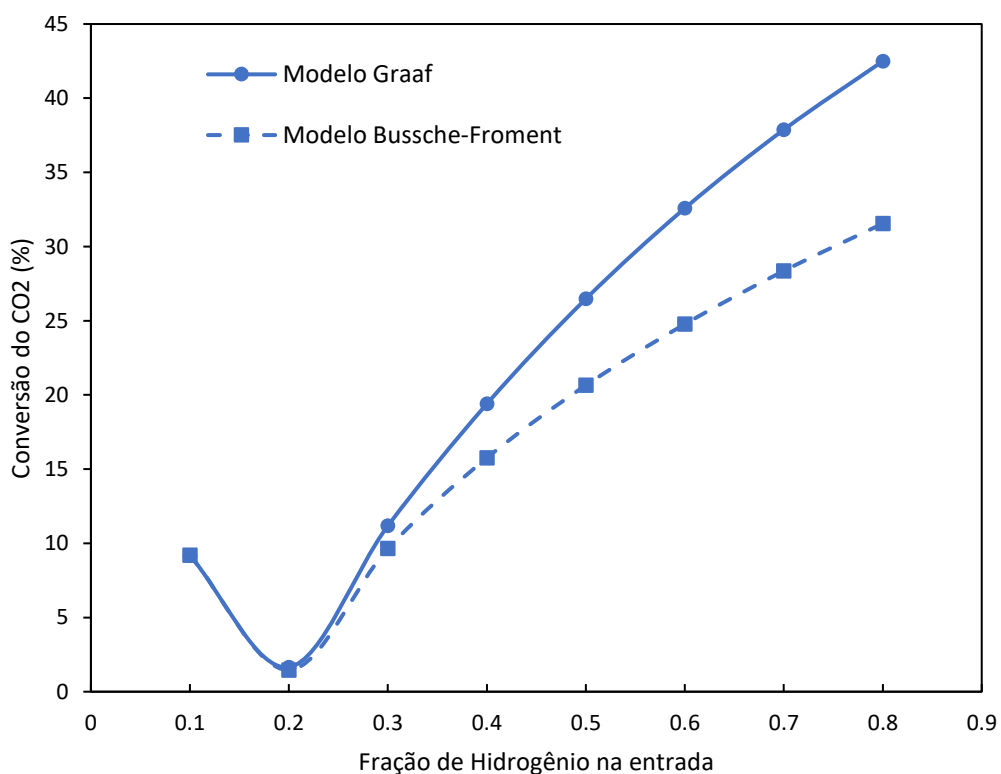
O período em que o hidrogênio passa a ser o excedente no lugar da água, conforme

explicado para figura anterior, fica mais evidente. Esta fração estando entre 0,1 e 0,2, favorece inicialmente a reação de troca da água tendo em vista o excesso dela causando produção do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , a partir disso, o aumento do hidrogênio favorece as reações de hidrogenação causando consumo do  $\text{CO}_2$ . Com isso, a figura apresenta uma queda e, posterior, aumento na conversão.

A grande diferença entre os modelos novamente é uma previsão com valores maiores para o modelo de Graaf em relação ao de Bussche-Froment cuja explicação já foi discutida nesse tópico. Isso ocorre especialmente em uma alimentação rica de hidrogênio onde o modelo de Graaf prevê 42% enquanto de Bussche-Froment prevê cerca de 32% para uma razão  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  igual a 8.

O trabalho de IZBASSAROV et al. (2021) também apontou um aumento no rendimento de metanol ao variar a razão molar dos gases de 3 a 12 por meio da simulação no Aspen, OpenFOAM 1D e 2D.

Figura 34 – Conversão de  $\text{CO}_2$  para diferentes razões molares de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

#### ***4.2.6 Influência da razão CO<sub>2</sub>/CO***

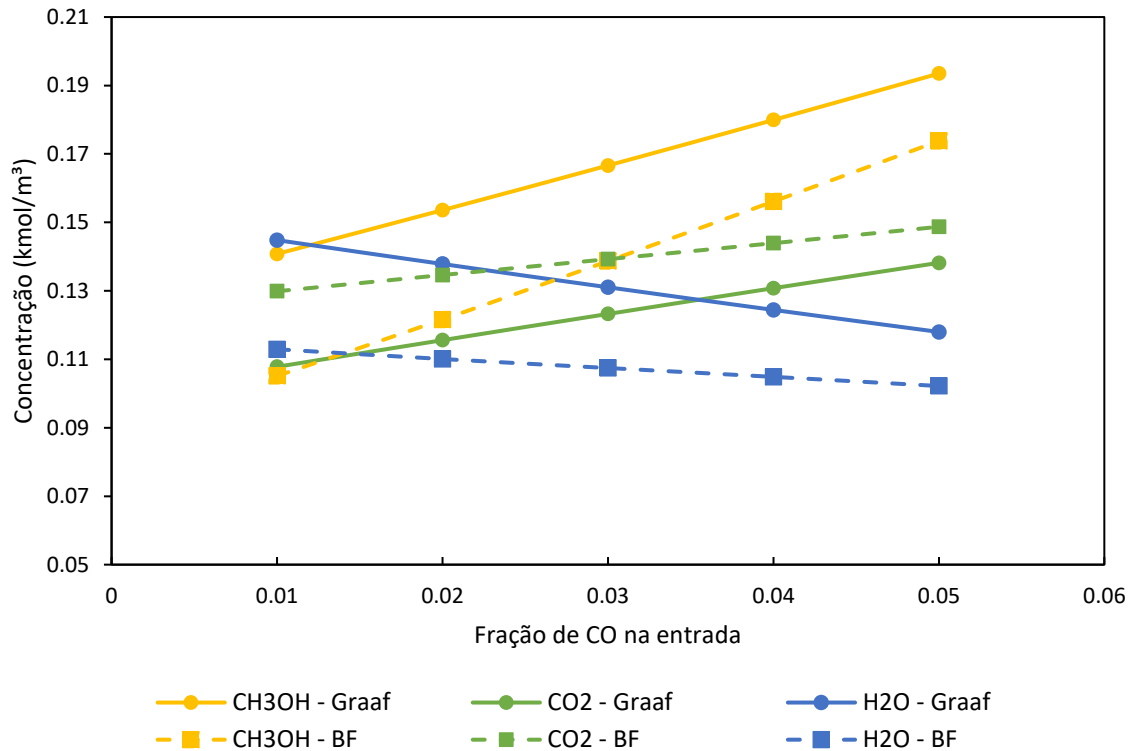
Por fim, os testes sobre a razão CO<sub>2</sub>/CO foram realizados variando a fração molar do monóxido de carbono de 0,01 a 0,05, de modo que o somatório não ultrapasse 15% por questões de consistência matemática para que o somatório das frações molares seja igual a 1. As demais composições foram mantidas constantes. Os resultados estão apresentados na Figura 35 sobre o efeito disso na concentração final das substâncias.

De forma geral, é notório que o aumento de monóxido nessas condições resulta em uma maior concentração do metanol e dióxido de carbono enquanto provoca uma redução de água. De acordo com a estequiometria das reações e a quantidade de cada componente na alimentação do reator, o gás CO adicionado na corrente de alimentação participa, como reagente limitante, na reação de hidrogenação do gás para metanol. Logo, o aumento do gás favorece o aumento do metanol. Na reação da troca da água, o gás adicionado desloca no sentido de formação do CO<sub>2</sub>, causando um aumento na concentração do dióxido e diminuição da água.

Comparativamente, as retas do modelo de Graaf possuem uma inclinação maior. Sugere-se que haja um equilíbrio mais cíclico previsto por BF, onde o CO reage com a água formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e, em seguida, há reação de hidrogenação formando metanol e água novamente, retornando para a condição inicial em que a água pode reagir novamente com moléculas de CO. No modelo de Graaf, há um maior consumo do monóxido de carbono tendo em vista a hidrogenação impedindo que haja esse ciclo.



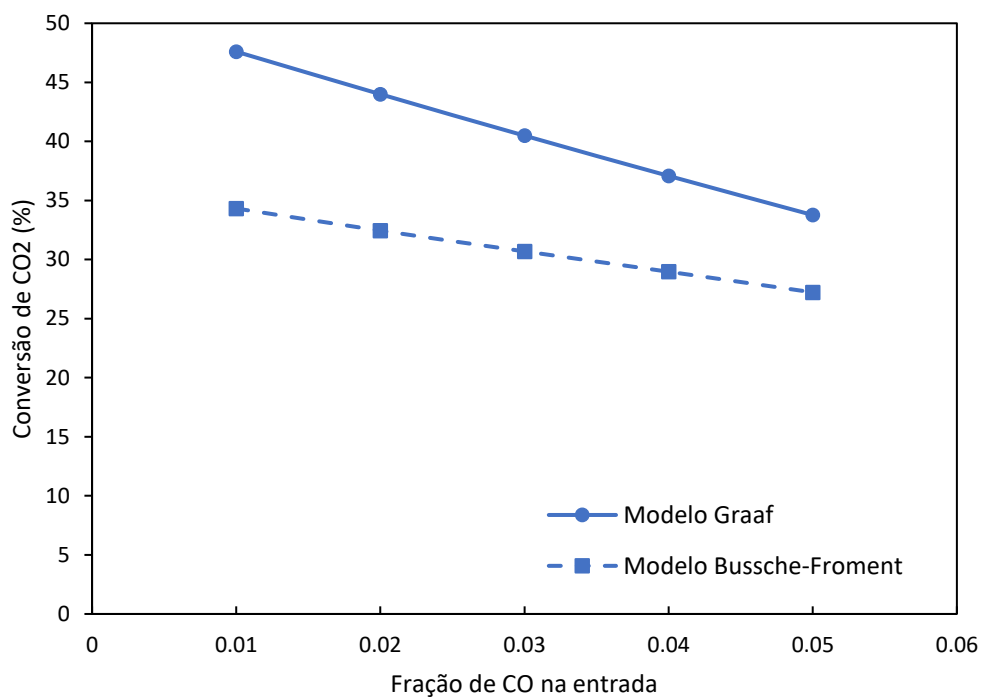
Figura 35 – Concentrações molares dos componentes para diferentes razões molares de  $\text{CO}_2/\text{CO}$



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Ainda neste assunto, na Figura 36, é possível observar uma queda na conversão do  $\text{CO}_2$  para ambos os modelos com o aumento da fração molar do CO na entrada. Isto pode estar ocorrendo em virtude da nova fonte de carbono excedida na entrada gerando competição nas reações de hidrogenação. A queda também é prevista devido a formação de  $\text{CO}_2$  pela reação de troca de água mencionada anteriormente e é mais acentuada para Graaf tendo em vista a contabilização dessas duas reações.

Ambos preveem o mesmo comportamento citado anteriormente, no entanto, o gráfico da queda da conversão de  $\text{CO}_2$  prevista por Graaf está acima do de BF, pois há uma conversão maior do gás para metanol, já que considera em seu modelo a hidrogenação do CO. Em uma fração de 0,05 de CO, os modelos tendem a apresentar resultados mais similares com desvios de aproximadamente 10% entre si.

Figura 36 – Conversão de CO<sub>2</sub> para diferentes razões molares de CO<sub>2</sub>/CO

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Em resumo, alimentações ricas em CO<sub>2</sub>, presentes em processos de produção de metanol renovável e adotado neste trabalho, há uma divergência maior entre os modelos na previsão de quanto será produzido, impactando custos e lucros no planejamento das indústrias. Esses processos são menos competitivos em relação ao tradicional (LEONZIO, 2020) que utiliza gás de síntese, que possui justamente concentrações maiores de CO ressaltando a importância de modelos com maior acurácia para otimização.

## 5 CONCLUSÃO

Os modelos utilizados para prever o comportamento do processo de eletrólise e de produção do metanol foram descritos conforme necessidade apontada pela literatura. Por meio das equações utilizadas, as unidades adequadas e parâmetros utilizados, bem como uma extensa referência afim de servir como base para sistemas mais complexos além do rigor e clareza de linguagem para facilitar a evolução da pesquisa.

O modelo de eletrólise foi implementado com sucesso no *Python* e no DWSIM com uma previsão satisfatória para dois bancos de dados experimentais para dois tipos de eletrolisadores. Foi possível, com isso, realizar estudos acerca de características do equipamento em relação a eficiência do processo. De tal modo que a dispersão de bolhas se apresentou interessante para diminuição dos sobrepotenciais de ativação e ôhmicos. Foi possível concluir que o design e construção do eletrolisador 1 asseguram maiores eficiências em relação ao eletrolisador 2.

O modelo também foi capaz de relacionar os custos da eletrólise, tais como eletricidade e solução alcalina de KOH e NaOH, com os benefícios, que seria a produção de hidrogênio. No que tange a otimização, verificou-se que depende da escolha entre uma maior produção ou uma produção mais eficiente por meio da escolha da densidade de corrente.

Um dos produtos da eletrólise, o hidrogênio, foi utilizado para conversão em metanol por meio da hidrogenação do dióxido de carbono. Os modelos cinéticos selecionados, Bussche-Froment e Graaf, devido a serem os mais comuns sem uma preferência muito clara, foram validados perante os dados industriais da produção convencional disponíveis. Por meio disso, o estudo do comportamento da reação mediante variações de temperatura, pressão, razão de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  e razão  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  foi realizado para fornecer a metodologia para encontrar o ponto ótimo em cada caso comparando os dois modelos.

Observou-se que a produção de metanol e a conversão de  $\text{CO}_2$  foram mais significativas em temperaturas entre 200 e 250 °C para as condições fixadas de estudo. Dentro desse intervalo, o aumento da pressão contribuiu para uma conversão mais eficiente e mais evidente no modelo de Graaf. Aumentar a proporção de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  favoreceu a conversão do dióxido de carbono, atingindo um valor médio entre os 2 modelos de cerca de 37% com a proporção de 8:1, mas a proporção de 3:1 para o modelo de Graaf e 2:1 para o modelo de BF resultou na produção máxima de metanol. Além disso, um aumento na concentração de CO elevou a quantidade de metanol obtida, embora haja uma redução na conversão do  $\text{CO}_2$ .

A discussão fundamentou-se principalmente no princípio de Le Chatelier e os

resultados das simulações apresentaram diferenças significativas entre os modelos em certas condições de composição, temperatura e pressão, especialmente em baixas temperaturas e altas pressões. Na faixa mais usual de operação, temperaturas acima de 230 °C, no entanto, ambos os modelos possuem previsões semelhantes. Para a composição base utilizada o modelo de Graaf previu resultados maiores de produção de metanol. Portanto, torna-se necessário uma maior investigação entre dados experimentais e os modelos cinéticos afim de garantir uma melhor previsão e/ou desenvolvimento de novos modelos cinéticos.

Por fim, conclui-se que o trabalho fornece informações importantes do ponto de vista da engenharia química para a eletrólise da água além de proporcionar uma ferramenta de design e otimização tanto no *Python* quanto DWSIM ©. Tal simulação é fundamental para o acompanhamento de valores teóricos e práticos em uma planta industrial ao longo do tempo que produza hidrogênio via eletrólise e também para processos de *Power-to-Methanol* afim de identificar e resolver problemas.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Diante do que foi discutido acerca dos resultados são feitas algumas sugestões de análises para serem realizadas posteriormente:

- Utilização dos *Flowsheets* de Geração de Hidrogênio e Metanol para verificação das principais variáveis globais do sistema que influenciam no custo de produção desses produtos;
- Otimização das variáveis globais do fluxograma para diminuição os custos de produção;
- Implementação do eletrolisador do tipo PEM para comparação com a eletrólise alcalina;
- Estudo sobre a degradação dos eletrodos tendo em vista a limitação do modelo;
- Realização de novas comparações entre mais dados experimentais com a previsão dos 2 modelos (Bussche-Froment e Graaf);
- Comparativo entre diferentes catalisadores para geração de Metanol por meio da implementação de novas leis de velocidades ou atualização de parâmetros dos modelos de Bussche-Froment e/ou Graaf para as novas condições experimentais;
- Estudo sobre a desativação dos catalisadores e implementação dessa equação no modelo.
- Ampliação do fluxograma de produção de metanol para sua conversão a DME e/ou outros produtos químicos.

## REFERÊNCIAS

- AAKASH BYJU'S. **Temperature Coefficient of Resistance**. Disponível em: <<https://byjus.com/jee/temperature-coefficient-of-resistance/>>. Acesso em: 29 nov 2023.
- ABDIN, Z.; WEBB, C. J.; GRAY, E. M. A. Modelling and simulation of an alkaline electrolyser cell. **Energy**, v. 138, p. 316–331, 2017.
- ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE EMPRESAS DE GÁS (APEG). **Cadeia de Valor H2 Verde**. Disponível em: <<https://www.apeg.pt/gases-renovaveis/hidre-na-anogenio/cadeia-de-valor-h2-verde/76>>. Acesso em: 3 jan. 2024.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 7<sup>a</sup> ed. Bookman Editora, 2018.
- BAJZADEH, H. *et al.* Mathematical modeling the methanol production process for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation over a gallium (Ga<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>) catalyst. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 183, p. 109218, 2023.
- BAKER HUGHES COMPANY. **Processos com Hidrogênio: Desafios de transição de energia; Soluções inovadoras de válvulas, 2023**. Disponível em: <https://dam.bakerhughes.com/m/2d072662c4d18a2c/original/Hydrogen-Processes-Brochure-Portuguese.pdf>. Acesso em: 2024.
- BALEJ, J. Water Vapour Partial Pressures and Water Activities in Potassium and Sodium Hydroxide Solutions over wide Concentration and Temperature Ranges. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 10, n. 4, p. 233–243, 1985.
- BALLESTER, J. *et al.* Heat-related mortality in Europe during the summer of 2022. **Nature Medicine**, v. 29, n. 7, p. 1857–1866, 1 jul. 2023.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BBC NEWS BRASIL. **Onda de calor na América do Sul pode elevar temperaturas a quase 50 graus**. 2022. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-59961131>>. Acesso em: 2023.
- BBC NEWS BRASIL. **Os preocupantes sinais que unem frio recorde no Brasil a enchentes e calor pelo mundo**. 2021. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-58154146>>. Acesso em: 2023.
- BBC NEWS BRASIL. **Porque Brasil também deve se preocupar com ondas de calor na Europa**. 2022. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/internacional-62246505>>. Acesso em: 2023.
- BBC NEWS BRASIL. **Tempestade de areia, deserto e “dia virando noite” — os eventos extremos que indicam mudanças climáticas no Brasil**. 2021. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-59155367>>. Acesso em: 2023.

BISOTTI, F. *et al.* Century of Technology Trends in Methanol Synthesis: Any Need for Kinetics Refitting? **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 44, p. 16032–16053, 10 nov. 2021.

BOGDANCHIKOV, A.; ZHAPAROV, M.; SULIYEV, R. Python to learn programming. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 423, n. 1, p. 012027, 10 abr. 2013.

BORISUT, P.; NUCHITPRASITTICHAI, A. Methanol Production via CO<sub>2</sub> Hydrogenation: Sensitivity Analysis and Simulation—Based Optimization. **Frontiers in Energy Research**, v. 7, 6 set. 2019.

BOSANQUET, C. H. Wall effects in gas-temperature measurements. **British TA Report BR-507**, 1944.

BRASIL, Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). **2023 é o mais quente em 174 anos, confirma relatório da OMM**. 2023. Disponível em: <<https://portal.inmet.gov.br/noticias/2023-%C3%A9-o-mais-quente-em-174-anos-confirma-relat%C3%B3rio-da-omm>>. Acesso em: 13 dez. 2023.

BRASIL, Ministério da Ciência Tecnologia Inovações e Comunicações - MCTIC; Secretaria de Políticas e Programas de Pesquisa e Desenvolvimento - SEPED; Coordenação-Geral do Clima - CGCL. **Acordo de Paris**. Disponível em: <[https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/acordo-de-paris-e-ndc/arquivos/pdf/acordo\\_paris.pdf](https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/acordo-de-paris-e-ndc/arquivos/pdf/acordo_paris.pdf)>. Acesso em: 2023.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia (MME); Federal Ministry For Economic Affairs and Energy of Germany. **Mapeamento do Setor de Hidrogênio Brasileiro - Panorama Atual e Potenciais para o Hidrogênio Verde**. 2021 Disponível em: <[https://www.energypartnership.com.br/fileadmin/user\\_upload/brazil/media\\_elements/Mapeamento\\_H2\\_-\\_Diagramado\\_-\\_V2h.pdf](https://www.energypartnership.com.br/fileadmin/user_upload/brazil/media_elements/Mapeamento_H2_-_Diagramado_-_V2h.pdf)>. Acesso em: 2024.

BUSSCHE, K. M. V.; FROMENT, G. F. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 161, n. 1, p. 1–10, 1996.

CARLSON, E. C. (1996). Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. **Chemical Engineering Progress**, 92, 35–46. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:38564725>

CARMO, Marcelo; FRITZ, David L.; MERGEL, Jürgen; *et al.* A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, 2013.

CARVALHO, Aline Estevam. **Análise de modelo matemático para simular a reação catalítica de conversão de CO<sub>2</sub> a DME em leito fixo**. 2021. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2021.

CAVALIERE, P. Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. Em: CAVALIERE, P. (Ed.). **Water Electrolysis for Hydrogen Production**. Cham: Springer International Publishing, 2023. p. 287–307.

CUMMINS INC. **What is an Electrolyzer and What is it Used for?**; 2023. Disponível em: <<https://www.cummins.com/pt/news/2020/11/16/electrolyzers-101-what-they-are-how-they-work-and-where-they-fit-green-economy>>. Acesso em: 2022.

DALENA, F. *et al.* Methanol Production and Applications: An Overview. **Methanol: Science and Engineering**, p. 3–28, 1 jan. 2018.

DWSIM. **DWSIM – The Open Source Chemical Process Simulator – Just another WordPress site**. Disponível em: <<https://dwsim.inforside.com.br/new/>>. Acesso em: 2022.

ETIM, U. J.; SONG, Y.; ZHONG, Z. **Improving the Cu/ZnO-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol, and the Use of Methanol As a Renewable Energy Storage Media**. **Frontiers in Earth Science** Frontiers Media S.A., 29 set. 2020.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4th. ed. Prentice Hall, 2005.

FRANCIS, A. *et al.* Carbon dioxide hydrogenation to methanol: Process simulation and optimization studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 86, p. 36418–36432, 22 out. 2022.

GAS ENERGY. **O hidrogênio na jornada da transição energética**. 2021. Disponível em: <https://gasenergy.com.br/o-hidrogenio-na-jornada-da-transicao-energetica/>. Acesso em: 2022.

GILLIAM, R. J. *et al.* A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 359–364, 2007.

GRAAF, G. H. *et al.* Chemical equilibria in methanol synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 11, p. 2883–2890, 1 jan. 1986.

GRAAF, G. H.; STAMHUIS, E. J.; BEENACKERS, A. A. C. M. Kinetics of low-pressure methanol synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 12, p. 3185–3195, 1988.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de Física**, vol. 3: eletromagnetismo. **Editora LTC.**, 2009.

HAMMOUDI, M. *et al.* New multi-physics approach for modelling and design of alkaline electrolyzers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 13895-13913, 2012.

HIRSCHFELDER, J. O.; BYRON BIRD, R.; SPOTZ, E. L. The transport properties of gases and gaseous mixtures. II. **Chemical Reviews**, v. 44, n. 1, p. 205–231, 1 fev. 1949.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Global electric vehicle outlook 2020**. 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Global energy review 2021**. 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/renewables>.



INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Global Hydrogen Review 2023**. 2023. IEA, Paris. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>, Licence: CC BY 4.0

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Hydrogen production costs by production source, 2018**. 2018. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/hydrogen-production-costs-by-production-source-2018>>. Acesso em: 2023.

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA). **Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling Up Electrolysers Climate Goal**. 2020. Disponível em: [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA\\_Green\\_hydrogen\\_cost\\_2020.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA_Green_hydrogen_cost_2020.pdf)>. Acesso em: 2022.

IPCC, 2022: **Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.

IZBASSAROV, D. *et al.* A numerical performance study of a fixed-bed reactor for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 29, p. 15635–15648, 26 abr. 2021.

JANG, D.; CHO, H.-S.; KANG, S. Numerical modeling and analysis of the effect of pressure on the performance of an alkaline water electrolysis system. **Applied Energy**, v. 287, p. 116554, 2021.

KOTOWICZ, J. *et al.* Analysis of hydrogen production in alkaline electrolyzers. **Journal of Power Technologies**, v. 96, p. 149, 2016.

KRISHNA, R.; WESSELINGH, J. A. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 6, p. 861-911, 1997.

KUNG, H. H.; CHENG, W.-H. Methanol Production and Use Chemical Industries. **Choice Reviews Online**, v. 32, n. 07, p. 32-3898-32–3898, 1995.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley&Son. 2003.

LE BIDEAU, D. *et al.* Review of necessary thermophysical properties and their sensitivities with temperature and electrolyte mass fractions for alkaline water electrolysis multiphysics modelling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 10, p. 4553-4569, 2019.

LEHNER, Markus *et al.* Power-to-gas: technology and business models. **Springer**, 2014.

LEONZIO, G. Mathematical modeling of a methanol reactor by using different kinetic models. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 85, p. 130–140, 25 maio 2020.

LEROY, R. L.; BOWEN, C. T.; LEROY, D. J. The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 127, n. 9, p. 1954–1962, 1 set.

1980.

LI, D. *et al.* Highly quaternized polystyrene ionomers for high performance anion exchange membrane water electrolyzers. **Nature Energy**, v. 5, p. 378–385, 2020.

LØVIK, Ingvild. **Modelling, estimation and optimization of the Methanol Synthesis with Catalyst Deactivation**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, 2021.

MA, H.; YING, W.; FANG, D. Study on methanol synthesis from coal-based syngas. **Journal of Coal Science and Engineering (China)**, v. 15, n. 1, p. 98–103, 2009.

MARTÍN, M. **Introduction to Software for Chemical Engineers**. Boca Raton, CRC Press, 2015.

METHANOL INSTITUTE. The Methanol Industry. Disponível em: <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>. Acesso em: 2023.

MEYER, J. J. *et al.* Modeling of a Methanol Synthesis Reactor for Storage of Renewable Energy and Conversion of CO<sub>2</sub> - Comparison of Two Kinetic Models. **Chemical Engineering and Technology**, v. 39, n. 2, p. 233–245, 1 fev. 2016.

MIGNARD, D.; PRITCHARD, C. On the use of electrolytic hydrogen from variable renewable energies for the enhanced conversion of biomass to fuels. 2008.

MIGUEL, Fernando; ANTÓNIO, Fernando. Combustível “hidrogénio”. **Millenium - Journal of Education, Technologies, and Health**, n. 31, p. 252–270, 2016. Disponível em: <<https://revistas.rcaap.pt/millenium/article/view/8428>>.

NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. **Temperatura média global tem 50% de chance de exceder 1,5°C até 2026**. 2022. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/181236-temperatura-m%C3%A9dia-global-tem-50-de-chance-de-exceder-15%C2%B0c-at%C3%A9-2026>>. Acesso em: 13 dez. 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Summary for CID 887, Methanol**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methanol>>. Acesso em: 3 dez. 2023.

**NCCPS-2018 Proceedings | FOSSEE**. Disponível em: <<https://fossee.in/nccps-2018>>. Acesso em: 11 maio. 2024.

NESTLER, F. *et al.* Kinetic modelling of methanol synthesis over commercial catalysts: A critical assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, 15 ago. 2020.

NWANI, C. A. **Optimisation of Methanol Synthesis by CO<sub>2</sub> Hydrogenation**. Disponível em: <https://dwsim.fossee.in/flowsheeting-project/download/project-file/497>. Acesso em: 2022.

NYÁRI, J. *et al.* Choice of the kinetic model significantly affects the outcome of techno-economic assessments of CO<sub>2</sub>-based methanol synthesis. **Energy Conversion and**

**Management**, v. 271, 1 nov. 2022.

OLIVIER, Pierre; BOURASSEAU, Cyril; BOUAMAMA, Pr. Belkacem. Low-temperature electrolysis system modelling: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 280–300, 2017.

PALYS, M. J.; DAOUTIDIS, P. Power-to-X: A review and perspective. **Computers & Chemical Engineering**, v. 165, p. 107948, 2022

PEREIRA, A.F.B; COSTA, C.B.B. **Avaliação de Simuladores de Processo Livres de Licença para a Simulação de Processos Típicos de Engenharia Química**. 27º Encontro Anual de Iniciação Científica. 2018. Disponível em: <<http://www.eaic.uem.br/eaic2018/anais/artigos/2734.pdf>>.

POLLARD, W. G.; PRESENT, R. D. On Gaseous Self-Diffusion in Long Capillary Tubes. **Physical Review**, v. 73, n. 7, p. 762, 1 abr. 1948.

PORTHA, J. F. *et al.* Kinetics of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide Hydrogenation over Copper-Zinc Oxide Catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 45, p. 13133–13145, 15 nov. 2017.

PRASS, A. R. **Constantes Físicas / Resistividade Elétrica ( $\rho$ )**. Disponível em: <[https://www.fisica.net/constantas/resistividade-eletrica-\(ro\).php](https://www.fisica.net/constantas/resistividade-eletrica-(ro).php)>. Acesso em: 29 nov. 2023.

RADHAKRISHNAN, K.; HINDMARSH, A. C. **Description and use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations**, 1993. Acesso em: 27 nov. 2023

RENEWABLE ENERGY AGENCY, I.; METHANOL INSTITUTE, THE. **Innovation outlook: renewable methanol**. 2021.

ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; NØRSKOV, J. K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. **Chemical Physics**, Volume 319, Issues 1–3, 2005, Pages 178-184.

SAMIMI, F.; RAHIMPOUR, M. R.; SHARIATI, A. Development of an Efficient Methanol Production Process for Direct CO<sub>2</sub> Hydrogenation over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **Catalysts** **2017**, Vol. 7, Page 332, v. 7, n. 11, p. 332, 8 nov. 2017.

SÁNCHEZ, M. *et al.* Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 7, p. 3916–3929, 7 fev. 2020.

SANTIAGO, Rafaelle Gomes. **Hidrogenação de CO<sub>2</sub> para a síntese de metanol e dimetil éter usando catalisadores à base de cobre, zinco e alumínio**. 2022. 96f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2022.

SANTOS, Fernando Miguel Soares Mamede dos - **Células de combustível uma tecnologia para a geração distribuída**. Coimbra, 2003. Dissertação de mestrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores, especialidade de Energia, Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores da Fac. de Ciências e Tecnologia da Univ. de Coimbra.

SEIDEL, C. *et al.* Kinetic modeling of methanol synthesis from renewable resources. **Chemical Engineering Science**, v. 175, p. 130–138, 2018.

SLOTBOOM, Y. *et al.* Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124181, 2020.

TABIBIAN, S. S.; SHARIFZADEH, M. Statistical and analytical investigation of methanol applications, production technologies, value-chain and economy with a special focus on renewable methanol. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 179, 1 jun. 2023.

THE ENGINEERING TOOLBOX. **Methanol - Thermophysical Properties**. Disponível em: <[https://www.engineeringtoolbox.com/methanol-methyl-alcohol-properties-CH3OH-d\\_2031.html#phases](https://www.engineeringtoolbox.com/methanol-methyl-alcohol-properties-CH3OH-d_2031.html#phases)>. Acesso em: 3 dez. 2023.

TJADEN, B. *et al.* On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 12, p. 44–51, 2016.

UN NEWS. **2022 Year in Review: Amid global turmoil, UN doggedly pursues international climate agreements**. 2022. Disponível em: <<https://news.un.org/en/story/2022/12/1131972>>. Acesso em: 13 dez. 2023.

VAN-DAL, É. S.; BOUALLOU, C. Design and simulation of a methanol production plant from CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 38–45, 15 out. 2013.

VARELA PINTO, Patrícia Alexandra *et al.* **Modelling and experimental validation of an alkaline electrolysis cell for hydrogen production**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Super Técnico.

VILLA, P. *et al.* Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen. 1. Kinetics of the low-pressure methanol synthesis. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 1, p. 12–19, 1 jan. 1985.

VOGT, H. The incremental ohmic resistance caused by bubbles adhering to an electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 13, n. 1, p. 87–88, 1983.

VOGT, H.; BALZER, R. J. The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2073–2079, 2005.

WELTY, James; RORRER, Gregory L.; FOSTER, David G. **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**. 6<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., 2014. 768 p.

WENG, L. C.; BELL, A. T.; WEBER, A. Z. Modeling gas-diffusion electrodes for CO<sub>2</sub> reduction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 25, p. 16973–16984, 2018.

ZAHEDI, G. *et al.* Hybrid artificial neural network-First principle model formulation for the unsteady state simulation and analysis of a packed bed reactor for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 115, p. 113–120, 2005.