



Aplicação de métodos heurísticos de otimização na produção de hidrogênio por reforma a vapor

Application of heuristic optimization methods in hydrogen production by steam reforming

T. V. G. Reis¹; A. S. Guimarães¹; L. D. S. Netto²; P. L. Santana²; A. S. Silva²; R. L. Pagano^{2*}

¹*Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Modelagem e Simulação/CCET, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil*

²*Programa de pós-graduação em Engenharia Química/Laboratório de Modelagem e Simulação/CCET, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil*

**rpagano@ufs.br*

(Recebido em 21 de setembro de 2017; aceito em 04 de maio de 2018)

A disponibilidade de inúmeras fontes de gás natural torna viável a utilização de diferentes processos de produção de hidrogênio, insumo este empregado na obtenção dos mais diversos produtos (e.g., fertilizantes, combustíveis, lubrificantes, polímeros, etc). Dentre estes processos, os reatores de reforma são os mais utilizados industrialmente para produção de hidrogênio. Pretendendo maximizar a produtividade e a eficiência energética, as técnicas de fluidodinâmica computacionais são amplamente utilizadas para avaliar o desempenho dos processos sem o custo de implementação do projeto real. O presente trabalho objetivou simular, aplicando o software ANSYS- CFX, o processo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano utilizando um reator com membrana, visando realizar a produção e separação no mesmo equipamento, além de determinar as condições ótimas de operação. As técnicas de otimização Algoritmo Genético e Enxame de Partículas foram aplicadas e comparadas na investigação das condições de otimalidade do processo. As condições ótimas de temperatura operacional e razão molar de alimentação H_2O/CH_4 encontradas foram 873,15 K e 6, respectivamente, fornecendo 96,38 % de conversão de metano e 64,05 % de recuperação de hidrogênio, corroborando a eficiência das técnicas aplicadas.

Palavras-chave: PSO, algoritmo genético, CFD, hidrogênio

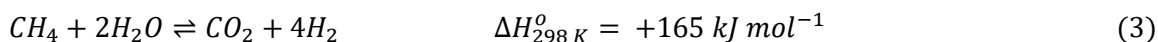
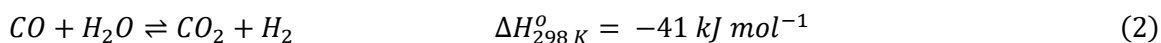
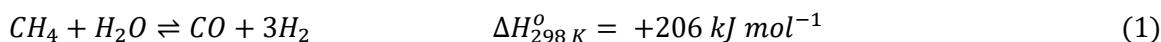
The availability of innumerable sources of natural gas makes viable different hydrogen production processes, reagent used to obtain a wide variety of products (e.g., fertilizers, fuels, lubricants, polymers, etc). Among these processes, the reform reactors are the most industrially used for production of hydrogen. In order to maximize productivity and energy efficiency, Computational Fluid-Dynamics (CFD) techniques are widely used to evaluate process performance without the cost of actual project implementation. The present article aimed to simulate, applying ANSYS-CFX software, the hydrogen production process from the steam reforming of methane using a membrane reactor, to perform production and separation in the same equipment, and to determine optimum process conditions. The Genetic Algorithm (GA) and Particle Swarm (PSO) Optimization techniques were applied and compared in the investigation of optimal process conditions. The optimum operating temperature and H_2O/CH_4 feed rates were 873.15 K and 6, respectively, resulting in 96.38 % methane conversion and 64.05 % hydrogen recovery, corroborating the efficiency of the applied techniques.

Keywords: PSO, genetic algorithm, CFD, hydrogen

1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um dos combustíveis alternativos mais promissores para o futuro. Além de possuir uma alta eficiência energética, este combustível possui uma queima limpa, uma grande diversidade de rotas de obtenção e de fontes primárias de produção [1].

Segundo Brunetti et al. (2015) [2], a reforma catalítica do metano através do vapor d'água, do inglês *Steam Methane Reforming* (SMR), é a rota mais aplicada nas indústrias. Esse processo pode ser descrito através de duas reações, a reação de reforma (Equação 1) e a reação de *Water-Gas-Shift* (WGS) (Equação 2). A primeira reação é endotérmica, favorecendo a formação de produtos a altas temperaturas e baixas pressões. Enquanto a segunda é exotérmica e beneficiada a baixas temperaturas, sendo pouco afetada por variações de pressão do sistema [3]. A Equação 3 representa a soma das duas reações anteriores.



Para o aprimoramento desse processo, tem-se optado pela utilização de um reator com uma membrana densa de paládio. Essa tecnologia permite a retirada do hidrogênio do meio reacional por permeação seletiva, favorecendo a formação dos produtos devido ao deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação. As vantagens obtidas são: recuperação do hidrogênio puro (no fluxo permeado); elevadas taxas de conversão; e a redução da quantidade de unidades operacionais necessárias em relação aos reatores convencionais, contudo, os custos de implementação ainda são elevados [2].

A integração bem-sucedida do processo SMR e a separação do hidrogênio em uma única unidade, irá depender da compreensão dos fenômenos de transferência de massa, movimento e calor, bem como das taxas específicas de reação e, fundamentalmente, da permeabilidade do hidrogênio através da membrana sob diferentes condições operacionais [4].

Diversos trabalhos têm utilizado a modelagem matemática e a simulação computacional para prever os fenômenos físicos que ocorrem em sistemas reacionais, como apresentado por Netto et al. (2016) [5], Silva et al. (2016) [6], Alonso et al. (2015) [7] e Silva et al. (2016) [8], em especial aplicando a técnica de CFD. Esta ferramenta é muito eficaz para modelar e simular o comportamento de sistemas e processos aplicados na indústria química, como a SMR. Além disso, esta ferramenta pode ser utilizada em conjunto com a otimização matemática para serem obtidos perfis operacionais ótimos para o reator, considerando uma determinada função objetivo. Dentre os métodos de otimização encontrados na literatura estão os algoritmos heurísticos como o Algoritmo Genético (*Genetic Algorithm*, GA) e o Enxame de Partículas (*Particle Swarm Optimization*, PSO). Estes são caracterizados por possuírem um caráter aleatório na busca do ótimo e podem ser aplicados a diferentes tipos de funções objetivos e restrições [9].

Diante da grande importância da SMR para a produção industrial de hidrogênio, torna-se imprescindível a utilização de técnicas que visam a intensificação e otimização desse processo. Considerando estes aspectos, este trabalho teve por objetivo modelar e simular a SMR em um software comercial aspirando determinar condições ótimas de operação através de algoritmos heurísticos de otimização.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A modelagem matemática utilizada neste estudo foi baseada no trabalho de Netto et al. (2016) [5], conforme descrito a seguir.

2.1 MODELO E SIMULAÇÃO

A simulação foi realizada através do pacote computacional ANSYS-CFX 14 em regime concorrente, utilizando uma geometria correspondente a 15° da secção do reator tubular estudado

por Shu et al. (1994) [3], o qual utilizou um reator com as seguintes dimensões: área da membrana, $A_m = 10,40 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, espessura da membrana, $S_m = 1,98 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, área da secção transversal, $A_c = 2,32 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, área de troca térmica entre o meio reacional e o meio externo, $A_{tr} = 62,83 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ e comprimento do reator, $L = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$. Além disso, foi considerado um comportamento simétrico em torno da geometria cilíndrica. Esse procedimento foi realizado com o intuito de reduzir a dimensão da malha e, desta forma, reduzir o esforço computacional para a solução do problema. O reator foi dividido em três regiões conforme mostra a Figura 1.

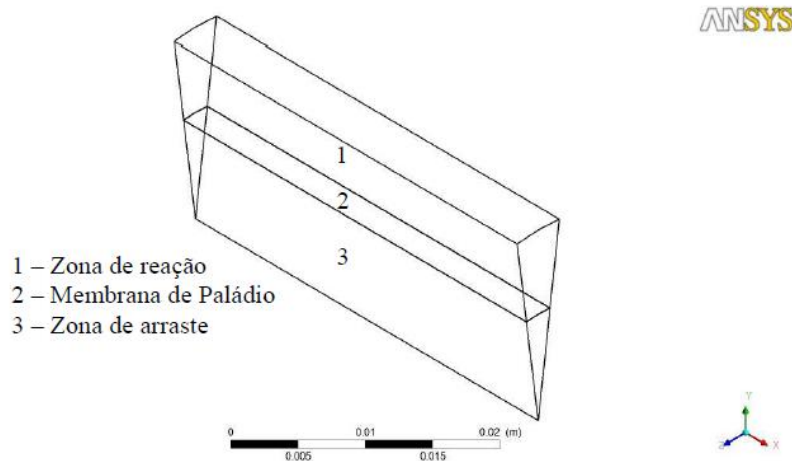


Figura 1: Secção do reator com membrana [5]

As equações fenomenológicas que descrevem o reator com membrana são fundamentadas nas equações da continuidade e de quantidade de movimento, todas descritas em coordenadas cilíndricas. As seguintes hipóteses foram assumidas para descrever o sistema: escoamento estabelecido e turbulento, componentes das velocidades bidimensionais, variação de energia desprezível, sem afetar significativamente as propriedades viscosas e térmicas do fluido, sistema compressível e com reação pseudo-homogênea. O *SSG Reynolds Stress* foi adotado como modelo de turbulência. A expressão de permeabilidade do hidrogênio pela membrana de Paládio obedeceu a equação de Sieverts-Fick, conforme descrita pela Equação 4. Para estimar a porosidade do leito catalítico foi adotada a Equação 5, criada por Reichelt e Blas (1971) [10]. O sistema de equações foi discretizado pelo método de volumes finitos [11] aplicando as suas respectivas condições de contorno para o problema.

$$J_{H_2} = Pe_{H_2}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \frac{(p_{H_2,retido}^{0,5} - p_{H_2,permeado}^{0,5})}{\delta} \quad (4)$$

$$\varepsilon_B = 0,38 + 0,073 \cdot \left[1 + \frac{\left(\frac{D_r}{d_p} - 2\right)^2}{\left(\frac{D_r}{d_p}\right)^2} \right] \quad (5)$$

A equação de permeabilidade possui o mesmo comportamento das equações de fluxo, onde é descrita genericamente por um termo resistivo e uma força motriz. A força motriz na permeação do hidrogênio é dada pela diferença de pressão parcial do hidrogênio entre o meio retido e o permeado. A pressão no meio permeado foi assumida constante e o carreamento do H_2 realizado integralmente pelo gás de arraste (gás inerte). O termo da permeação possui unidade de taxa molar por unidade de volume, por este motivo, foi adotada como termo de consumo e geração de espécie no reator com membrana.

Os resultados da simulação foram devidamente validados em diversas condições operacionais com base nos resultados experimentais de Shu *et al.* [3].

2.2 MODELO DAS TAXAS CINÉTICAS DAS REAÇÕES

O modelo cinético adotado neste trabalho foi descrito por Xu e Froment (1989) [12], no qual os parâmetros estimados seguem o modelo tipo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) que considerada a reação na superfície do catalisador como sendo a etapa determinante. As equações 6-8 representam as taxas molares de reação referentes as reações representadas pelas Equações 1-3, respectivamente.

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right)}{(DEN)^2} \quad (6)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO}}{K_2} \right)}{(DEN)^2} \quad (7)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}^{3,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3} \right)}{(DEN)^2} \quad (8)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (9)$$

As constantes cinéticas, de equilíbrio, de reação e as de adsorção são descritas na forma da equação de Arrhenius, sendo que os valores das constantes pré-exponenciais, energia de ativação das reações, entalpia de reação e entalpia de adsorção das espécies estão apresentados em Netto et al. (2016) [5].

2.3 ANÁLISE DA CONVERGÊNCIA DE MALHA

Para analisar a confiabilidade dos resultados e a redução do erro numérico devido a discretização da geometria, foi realizado o estudo de convergência de malha, conforme a metodologia proposta por Roache (1994) [13] e aplicada para este problema por Netto et al. (2016) [5]. Essa metodologia foi dividida em cinco etapas, que estimam parâmetros de confiabilidade nos resultados e erros relativos entre as malhas avaliadas. Foram adotadas como variáveis de análise e tomada de decisão as concentrações molares de metano e hidrogênio no meio reacional e permeado, respectivamente, com a intenção de verificar ambos os domínios modelados. Após realizada a simulação e aquisição dos dados no software ANSYS/CFX, os parâmetros foram estimados no software *Scilab* com código desenvolvido pelos autores deste trabalho.

2.4 FUNÇÃO OBJETIVO E OTIMIZAÇÃO

Para realizar a otimização, foram escolhidas somente duas variáveis de grande relevância, a saber, a temperatura do reator e a razão molar de alimentação entre vapor d'água e metano. Consequentemente, como função objetivo a ser maximizada, foi adotada a produtividade do hidrogênio, tendo como restrições de igualdade as equações que descrevem o modelo fenomenológico, representado por $g(\dot{x}) = 0$, e como restrições de desigualdades os limites de busca da temperatura operacional e da razão de alimentação, conforme demonstrado pela Equação 10.

$$\max F_{obj} = \frac{x_{H_2}^{permeado} \cdot f_{arraste}}{x_{CH_4}^{inicial} \cdot f_{reação}} \quad (10)$$

s. a:

$$g(\dot{x}) = 0$$

$$573,11 \leq T_{op} \leq 873,15 \text{ K}$$

$$2,5 \leq r_{HC} \leq 6$$

sendo $f_{arraste}$ e $f_{reação}$ os fluxos mássicos no arraste e reação ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), respectivamente, $x_{H_2}^{permeado}$ a fração mássica de hidrogênio no permeado e $x_{CH_4}^{inicial}$ a fração mássica inicial de metano.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CONVERGÊNCIA DE MALHA

Conforme a técnica adotada neste trabalho para análise da convergência de malha, relatado no item 2.3, foram geradas cinco malhas estruturadas de 4845 (M1), 3479 (M2), 2562 (M3), 1908 (M4) e 1320 (M5) elementos. As variáveis utilizadas para avaliar a influência do refinamento de malha foram a concentração molar de metano no meio reacional e a concentração molar de hidrogênio no permeado. Os resultados dos perfis destas espécies em cada meio foram plotados em função do comprimento do reator para as cinco malhas conforme exposto na Figura 2.

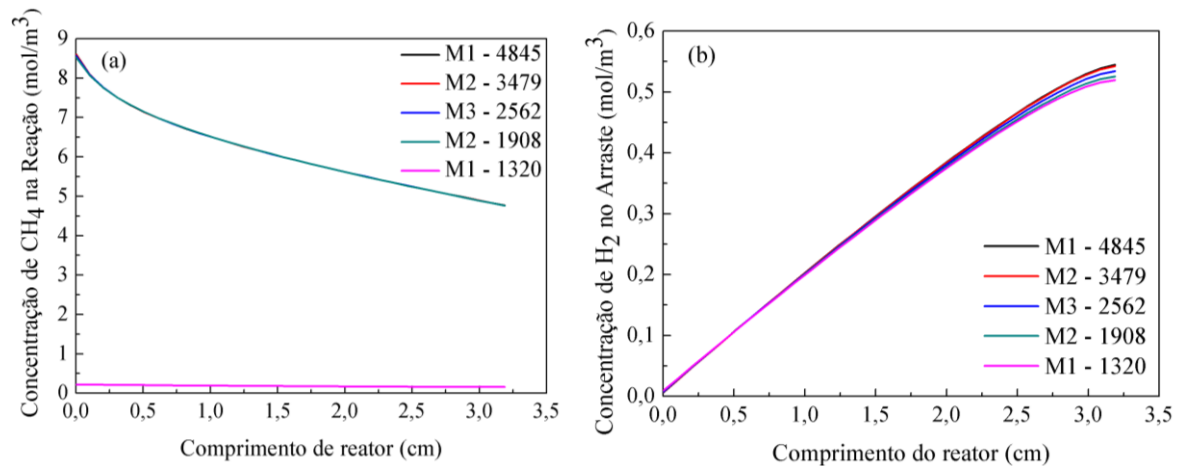


Figura 2: Perfis de concentração molar de (a) metano no meio reacional, e (b) hidrogênio no permeado com diferentes refinamentos.

Segundo a metodologia descrita por Roache (1994) [13], são gerados parâmetros que comparam o erro relativo nos resultados entre diferentes malhas, denominado de GCI (do inglês, *Grid Convergence Index*), os valores médios obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de GCI médios estimados para as malhas do reator com membrana

	Concentração de metano no meio reacional	Concentração molar de hidrogênio no permeado
GCI ₁₂	0,0007	0,0104
GCI ₂₃	0,0010	0,0369
GCI ₃₄	0,0013	0,0482
GCI ₄₅	5,3586	0,0333

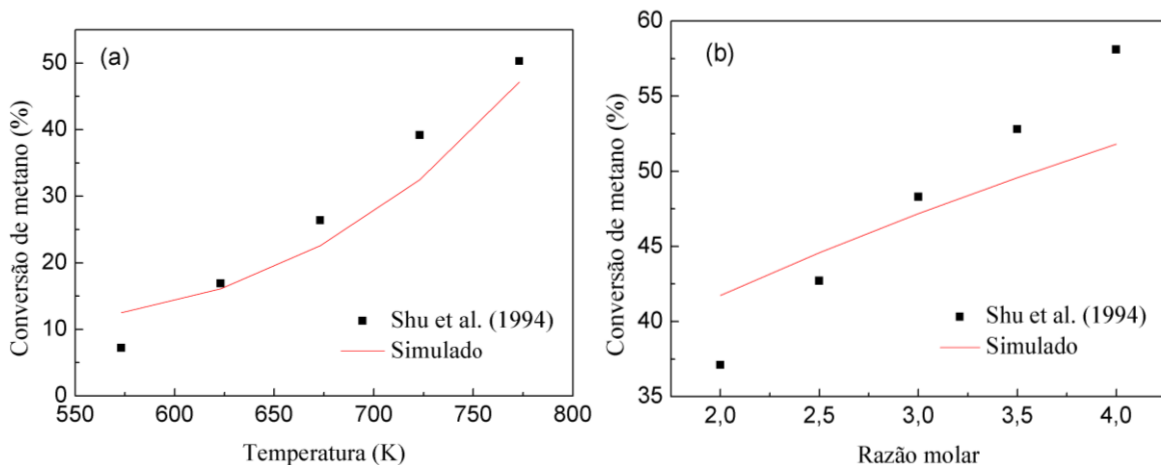
A partir dos valores de GCI pode-se observar que o ganho alcançado pelo refinamento entre as malhas M2 e M1, M3 e M2, e M4 e M3 não forneceram uma redução significativa do índice para justificar a utilização das malhas mais refinadas (M1, M2 e M3), porém o mesmo não pode ser observado no refinamento entre as malhas M5 e M4.

Com base no estudo de convergência de malha aplicado, pode-se verificar que a malha 4 é a mais adequada, pois a partir desse número de elementos o refinamento tem uma baixa influência no resultado da simulação. Além disso, é importante destacar que o uso de malhas mais refinadas ocasiona um custo computacional elevado.

3.2 VALIDAÇÃO DO MODELO SIMULADO

O modelo foi validado a partir dos dados experimentais publicados por Shu et al. (1994) [3], nos quais foram avaliados os efeitos das condições operacionais (temperatura, pressão e razão de alimentação) na conversão do metano. O aparato experimental foi baseado em um reator com membrana de paládio em aço inoxidável.

Os resultados experimentais reportados por Shu et al. (1994) [3], bem como os simulados a partir da técnica de fluidodinâmica computacional neste trabalho para a conversão do metano, considerando a dependência da temperatura operacional e da razão molar de alimentação são apresentados na Figura 3. Na análise com a temperatura, a pressão operacional foi mantida a 136 kPa e a razão molar de alimentação em 3, para fins de comparação. Enquanto na análise com razão molar de alimentação, a temperatura e pressão operacionais foram fixadas a 773,15 K e 136 kPa, respectivamente.

Figura 3: Conversão CH₄ dependente da T_{op} (a) e r_{HC} (b)

A partir da Figura 3 (a) observar-se que a curva simulada apresentou um perfil semelhante aos dados experimentais e corresponde ao comportamento esperado para uma reação endotérmica, na qual a conversão é favorecida pelo aumento de temperatura. Também pode-se observar que os valores simulados apresentaram um erro máximo de aproximadamente 5%, atestando a compatibilidade dos mesmos.

A Figura 3 (b) apresenta os valores de conversão de metano simulados e os valores obtidos por Shu et al. (1994) [3] em função da razão molar de alimentação. Neste caso, variou-se a razão de alimentação entre valores 2 e 4. O perfil simulado foi condizente com o processo, visto que o aumento da quantidade de vapor d'água favorece a conversão de metano. Através desses resultados, foram encontrados valores próximos em diferentes valores de razão molar de alimentação, também com um erro máximo de aproximadamente 5%.

Conforme os resultados expostos, a simulação mostrou-se satisfatória e descreve a fenomenologia do reator com membrana, respondendo adequadamente às mudanças aplicadas nas variáveis operacionais. Diante dessa certificação, o modelo simulado se mostrou apto a ser utilizado na investigação de condições operacionais ótimas.

3.3 OTIMIZAÇÃO DO REATOR COM MEMBRANA

Na determinação da condição operacional ótima para a simulação do reator com membrana, foram aplicados os métodos heurísticos de otimização Algoritmo Genético e Enxame de Partículas, afim de maximizar a função objetivo descrita pela Equação 10 sujeita as restrições de igualdade e desigualdades. Os algoritmos de otimização, desenvolvidos em linguagem de programação FORTRAN 90 e integrados ao ANSYS-CFX, foram executados 5 vezes e como resultado foi obtido o valor de produtividade de 0,4126 kg de H₂/ kg de CH₄ (3,30 mol de H₂/mol de CH₄) para ambos. Este valor da função objetivo foi alcançado nas condições ótimas de 873,136 K para a temperatura e uma razão de alimentação de aproximadamente 6,0. Tais valores estão de acordo com a fenomenologia do processo, pois altas temperaturas e maiores quantidades de vapor favorecem a conversão do metano e, conseqüentemente, aumentam a produtividade.

Para analisar a validade da otimização realizada, foram realizadas simulações numéricas nas condições ótimas encontradas com o intuito de verificar os resultados obtidos. Esta análise utilizou valores calculados a partir dos dados da fração molar de CH₄ e H₂ na entrada e saída do reator. A conversão de metano obtida foi de 96,38% e a recuperação de hidrogênio foi de 64,05%. Comparando os resultados com outros trabalhos presentes na literatura, como por exemplo, Hawa et al. (2016) [14], e Matsumura e Tong (2008) [15], pode-se considerar que os valores obtidos foram satisfatórios. No entanto, é válido salientar que o número de iterações necessárias no PSO foi menor do que as utilizadas no AG, levando a um tempo de execução bem menor para o primeiro método.

Com isso, os algoritmos de otimização desenvolvidos foram considerados eficientes para a otimização da produção de hidrogênio, podendo até mesmo serem adaptados para o estudo de otimização de processos industriais que dependam de geometrias e modelos mais complexos.

4. CONCLUSÃO

Conforme os resultados expostos neste trabalho, foi possível comprovar que a simulação realizada foi condizente com a literatura, apresentando valores de conversão de metano próximos aos relatados por Shu et al. (1994) [3]. Portanto, a modelagem matemática adotada descreveu bem o reator com membrana proposto pela literatura e o modelo simulado se mostrou robusto, podendo ser aplicado para diversas condições operacionais.

Através do estudo de otimização realizado para o reator simulado, foi escolhida a função produtividade como representativa para obtenção de condições operacionais que visem uma alta conversão de metano. No entanto, os resultados referentes à recuperação de hidrogênio ainda podem ser melhorados incluindo a pressão como variável operacional a ser otimizada, sendo válido enfatizar que esta variável não foi incluída ao estudo devido a limitações do próprio software comercial utilizado.

Como resultado do processo de busca de condições ótimas, foi obtido um valor de produtividade igual a 3,3 mols de H₂ recuperado/mol de CH₄ alimentado ao reator. Este valor foi obtido com uma temperatura de 873,136 K e uma razão de alimentação de aproximadamente 6,0 para ambos os métodos heurísticos utilizados. Adicionalmente, é oportuno ressaltar a originalidade do método de

otimização integrada ao software de simulação tipo CFD visto que a metodologia ainda não é bem explorada em trabalhos científicos recentes.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPITEC/SE e ao PEQ/UFS pelo apoio e colaboração na execução deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Choi DH, Chun SM, Maa SH, Hong YC. Production of hydrogen-rich syngas from methane reforming by steam microwave plasma. *J Ind Eng Chem*. 2016 Feb;34:286–291, doi:10.1016/j.jiec.2015.11.019
2. Brunetti A, Caravella A, Fernandez E, Tanaka DAP, Galluci F, Driole E, Curcio E, Vivente JL, Barbieri G. Syngas upgrading in a membrane reactor with thin Pd-alloy supported membrane. *Int J Hydrogen Energy*. 2015 Sep;40(34):10883-10893, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.002
3. Shu J, Grandjean BA, Kaliaguine S, Aliaguine S. Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors. *Appl Catal, A*. 1994 Aug;119(2):305-325, doi:10.1016/0926-860X(94)85199-9
4. Hla SS, Morpeth LD, Dolan MD. Modelling and experimental studies of water-gas shift catalytic membrane reactor. *Chem Eng J*. 2015 Sep;276: 289-302, doi:10.1016/j.cej.2015.04.079
5. Netto LDS, Reis TVG, Guimarães AS, Santana PL, Silva AS, Pagano RL. Otimização da produção de hidrogênio utilizando o algoritmo genético. *Sci Plena*. 2016 Apr;12(05):1-13, doi:10.14808/sci.plena.2016.054205
6. Silva CL, Santana PL, Silva CF, Pagano RL. Modelagem e estimação de parâmetros de etanol em reator batelada por *Saccharomyces cerevisiae*. *Sci Plena*. 2016 Apr;12(1):1-14, doi:10.14808/sci.plena.2016.054216
7. Alonso RCA, Lima DS, Gomes M, Real MV, Santos ED, Isoldi LA. Modelagem computacional aplicada à flambagem elástica de colunas. *Sci Plena*. 2015 Dez;11(8):1-10, doi:10.14808/sci.plena.2015.081310
8. Silva AC, Santana PL, Pagano, RL, Jesus E, Rocha CPS. Caracterização de suspensões flocculentas com base em modelagem matemática de sedimentação em proveta. *Sci Plena*. 2016 Mai;9(5):1-7.
9. Schwaab M, Biscaia EC, Monteiro JL, Pinto JC. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chem Eng Sci*. 2008 Mar;63(6):1542-1552, doi:10.1016/j.ces.2007.11.024
10. Reichelt W., Blaszczyk E. Strömungstechnische Untersuchungen an mit Raschig-Ringen gefüllten Füllkörperrohren und-säulen. Teil I: Einphasen-Gasströmung. *Chem Ing Tech*. 1971 Set;43(17):949-956, doi:10.1002/cite.330431702.
11. Santos LS, Biscaia Jr EC, Pagano, RL, Calado, VMA. CFD-optimization algorithm to optimize the energy transport in pultruded polymer composites. *Braz J Chem Eng*. 2012 Fev;29(03):559-566, doi:10.1590/S0104-66322012000300013.
12. Xu J, Froment GF. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. *AIChE J*. 1989 Jan;35(1):88-96, doi:10.1002/aic.690350109.
13. Roache PJ. Perspective: A method for uniform reporting of grid refinement studies. *J Fluids Eng*. 1994 Set;116(3):405-413, doi:10.1115/1.2910291.
14. Hawa HWAE, Lundin STB, Patki NS, Way DJ. Steam methane reforming in a Pd-Au membrane reactor: Long-term assessment. *Int J Hydrogen Energy*. 2016 Jun;41(24):10193-1020, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.244.
15. Matsumura Y, Tong J. Methane steam reforming in hydrogen-permeable reactor for pure hydrogen production. *Top Catal*. 2008 Oct;51(1):123-132, doi:10.1007/s11244-008-9129-5