



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



MODELAGEM DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MEMBRANAS DE PALÁDIO

Altamirando Colombo Ribeiro Neto

Uberlândia - MG - Brasil

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



MODELAGEM DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MEMBRANAS DE PALÁDIO

Autor: Altamirando Colombo Ribeiro Neto

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

Uberlândia - MG - Brasil

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

R484m Ribeiro Neto, Altamirando Colombo, 1988-
2015 Modelagem da permeação de hidrogênio em membranas de paládio
[recurso eletrônico] / Altamirando Colombo Ribeiro Neto. - 2015.

Orientadora: Miria Hespanhol Miranda.

Coorientador: Adilson José de Assis.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.6014>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Hidrogênio. 3. Membranas (Tecnologia).
I. Miranda, Miria Hespanhol, 1978-, (Orient.). II. Assis, Adilson José de,
1970-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Rejâne Maria da Silva (Bibliotecária) – CRB6/1925

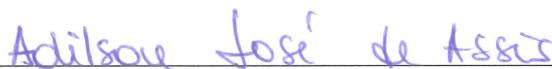
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 20 DE SETEMBRO DE 2015

BANCA EXAMINADORA



Prof(a). Dr(a). Miria Hespanhol Miranda Reis

Orientadora - FEQUI - UFU



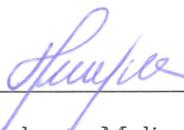
Prof. Dr. Adilson José de Assis

Co-orientador - FEQUI - UFU



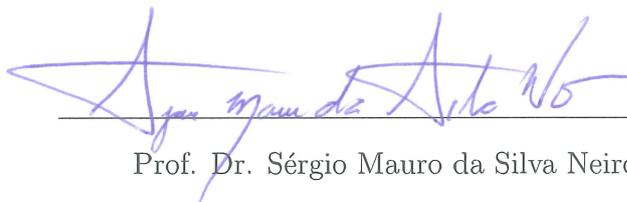
Prof(a). Dr(a). Caliane Bastos Borba Costa

DEQ - UFSCar



Prof. Dr. Humberto Molinar Henrique

FEQUI - UFU



Prof. Dr. Sérgio Mauro da Silva Neiro

FEQUI - UFU

*Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Antônia
Carvajal Cortés.*

Agradecimentos

Agradeço a essa grande força maior, que é Deus, pelo dom da vida e por me permitir viver intensamente cada passo desta caminhada.

À minha mãe, Maria Antônia Carvajal Cortés, ao amor incondicional e os braços que me amparam desde o primeiro dia. Ao meu pai, Altamirando Colombo Ribeiro Júnior, pelo seu caráter que me moldou, e cujas mãos acolhem e me mostram a direção. A minha vó, Aqueber Peixoto Sampaio Ribeiro, pela sua garra, sabedoria de vida e pelos ótimos conselhos.

À Vanessa Aparecida de Oliveira pelo carinho, companhia e compreensão.

À minha orientadora, Prof(a). Dr(a). Miria Hespanhol Miranda Reis, pela paciência e perseverança em mim, ao meu co-orientador, Prof. Dr. Adilson José de Assis, pela calma e disposição em me ajudar. Ao Prof. Dr. Luís Cláudio Oliveira Lopes pelas incomensuráveis dicas.

Aos professores membros da banca avaliadora, Prof(a). Dr(a). Caliane Bastos Borba Costa, Prof. Dr. Humberto Molinar Henrique e Prof. Dr. Sérgio Mauro da Silva Neiro, pelas valiosas contribuições a este trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Otimização e Modelagem de Processos (LOM), o companheirismo, aos amigos do Restaurante Universitário (RU), as conversas agradáveis e ao pessoal do projeto Dançando na UFU, por me mostrarem que a felicidade está nas coisas mais simples.

Ao programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela formação acadêmica.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa.

Aos amigos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos autores referenciados cujas obras me apoiaram e a todos aqueles que contribuíram para com a ciência.

Sumário

| | |
|--|------------|
| Lista de Tabelas | VI |
| Lista de Figuras | VII |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 9 |
| 2.1 Produção de Hidrogênio | 9 |
| 2.2 Processo Convencional de Reforma a Vapor do Metano | 11 |
| 2.2.1 Reação de reforma a vapor do metano | 12 |
| 2.2.2 Processos para purificação do Hidrogênio | 15 |
| 2.3 Processos de Separação por Membranas | 18 |
| 2.3.1 Morfologia e caracterização de membranas | 19 |
| 2.3.2 Seletividade e Permeabilidade em Membranas | 21 |
| 2.3.3 Membranas para separação de hidrogênio | 27 |
| 2.4 Modelagem da Permeação de Hidrogênio em Membranas | 34 |
| 3 MODELAGEM DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MEMBRANAS DE PALÁDIO APLICADA A UM MODELO DE REATOR DE MEMBRANA | 42 |
| 3.1 Modelo de difusão de Sievert | 42 |
| 3.2 Modelo de permeação de hidrogênio em membranas de paládio segundo Ward e Dao (1999) | 44 |
| 3.2.1 Transferência de massa externa | 44 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.2.2 | Adsorção dissociativa e dessorção recombinativa | 45 |
| 3.2.3 | Transição “superfície do Pd-seio do metal” e “seio do metal-superfície do Pd” | 46 |
| 3.2.4 | Difusão através do seio do metal | 47 |
| 3.2.5 | Modelo simplificado de permeação de hidrogênio em membranas de Pd obedecendo a lei de Sievert | 47 |
| 3.3 | Resolução das equações não lineares que representam a permeação de hidrogênio através da membrana | 49 |
| 3.4 | Modelo de permeação de gases em sólidos porosos | 55 |
| 3.4.1 | Dados experimentais da literatura para a comparação do fluxo de hidrogênio predito | 57 |
| 3.5 | Cinética das Reações de Reforma a Vapor do Metano | 59 |
| 3.6 | Modelagem do Reator Isotérmico com Membrana | 61 |
| 3.6.1 | Considerações sobre o equilíbrio “inicial” e “final” da reação de reforma | 64 |
| 3.6.2 | Procedimento Experimental (Lin et al., 2003) | 66 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 67 |
| 4.1 | Fluxo de hidrogênio em membranas de paládio segundo o modelo de Ward e Dao (1999) | 67 |
| 4.2 | Análise dos Efeitos de Resistência à Transferência de Massa nos Dois Lados da Membrana | 77 |
| 4.3 | Modelagem da Permeação de Hidrogênio em Membranas de Paládio Suportadas em Fibras Ocas de Alumina: Comparação com dados Experimentais | 99 |
| 4.4 | Análise da Conversão de Metano em um Modelo de Reator de Membrana Isotérmico | 101 |
| 4.4.1 | Efeito do WHSV, (L/S), pressão de operação, modelo e espessura da membrana na conversão do metano | 103 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.4.2 | Análise da conversão do metano em função do comprimento do reator para diferentes modelos de membrana | 108 |
| 5 | CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS | 115 |
| 5.1 | Conclusões | 115 |
| 5.2 | Sugestões para Próximos Trabalhos | 117 |
| 6 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 119 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Calor de combustão de alguns combustíveis (MJ/kg) (Dodds e MacDowall, 2012) | 9 |
| 2.2 | Técnicas de separação de hidrogênio (adaptado de Yun e Oyama, 2011) . . | 15 |
| 2.3 | Comparação da permeância ao hidrogênio em algumas ligas de paládio (adaptado de Yun e Oyama, 2011). | 34 |
| 3.1 | Variáveis dependentes e independentes aplicadas na modelagem proposta . | 50 |
| 3.2 | Constantes físicas e cinéticas aplicadas na modelagem proposta (Caravella et al., 2008) | 51 |
| 3.3 | Parâmetros utilizados no cálculo das taxas de reação, adsorção e de equilíbrio (adaptado de Xu e Froment, 1989). | 60 |
| 4.1 | Comparação da permeância ao hidrogênio em algumas ligas de paládio (adaptado de Yun e Oyama, 2011). | 76 |
| 4.2 | Valores de valores de K, n e resíduos obtidos a partir da regressão não linear do fluxo de hidrogênio dos diferentes modelos de membrana comparados conforme a Figura 4.10 | 81 |
| 4.3 | Valores da conversão do metano a partir de dados experimentais a 773 K, para diferentes valores de WHSV e L/S (adaptado de Lin et al., 2003). . . | 102 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Participação das fontes de energia renováveis e não renováveis na matriz energética mundial (adaptada de EPE, 2015). | 2 |
| 1.2 | Caminho esperado para o desenvolvimento dos meios de produção de hidrogênio (adaptado de DOE, 2015). | 3 |
| 1.3 | Cadeia de suprimento do hidrogênio como vetor energético (Brasil, 2005). | 4 |
| 1.4 | Possíveis rotas para a produção do hidrogênio como vetor energético (CGGE, 2010) | 4 |
| 1.5 | Número de artigos que contemplam reatores de membrana publicados por ano, até 2008; A curva 1 refere-se a reatores de membrana, a curva 2 refere-se a reatores de membrana e hidrogênio e a curva 3 a reatores de membrana e hidrogênio puro. (adaptado de Basile, 2008). | 6 |
| 2.1 | Comparação entre diferentes rotas de produção de hidrogênio (adaptado de Schoots et al., 2008) | 11 |
| 2.2 | Esquema de um reator de reforma convencional (adaptado de Gallucci et al., 2013). | 12 |
| 2.3 | Configuração de um reator de membrana com catalisador no tubo (A) e no casco (B) (adaptado de Gallucci et al., 2013). | 13 |
| 2.4 | Esquema do processo de purificação de hidrogênio pelo processo de AMP (adaptado de Mcleod, 2008). | 16 |
| 2.5 | Mecanismos de transporte de soluto em membranas. | 22 |
| 2.6 | Fator de Separação (Seletividade) versus permeabilidade do H ₂ em membranas poliméricas para hidrogênio e nitrogênio. (adaptado de Ockwig e Nenoff , 2007). | 24 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.7 | Dados de seletividade contra permeabilidade do hidrogênio de diversos tipos de membrana sobrepostos no gráfico de curvas de limite superior de misturas binárias contendo hidrogênio considerando uma membrana polimérica (adaptado de Mcleod, 2008). | 25 |
| 2.8 | Etapas do processo de permação de hidrogênio em membranas de paládio. | 29 |
| 2.9 | Solubilidade o hidrogênio em alguns metais (Yun e Oyama, 2011). | 30 |
| 2.10 | Permeabilidade do hidrogênio em vários metais como função da temperatura (Gallucci et al., 2013). | 32 |
| 2.11 | Razão de permeação de hidrogênio, em relação ao Pd puro, contra a distância média de ligação entre os átomos da liga de Pd a temperatura de 673 K (adaptado de Yun e Oyama, 2011). | 33 |
| 2.12 | Imagem de uma camada de Pd de 3,3 μm de espessura sobreposta a um suporte de alumina (adaptado de Gil et al., 2015). | 35 |
| 2.13 | (a) esquema de uma membrana polimérica composta ; (b) circuito que representa as resistências da membrana e suporte, análogo a um circuito elétrico (adaptada de Henis e Tripodi, 1981). | 39 |
| 2.14 | Diagrama de potencial energético para o hidrogênio ao permear o paládio (adaptado de Mcleod, 2008). | 40 |
| 3.1 | Esquema da resolução do conjunto de equações não lineares que representa cada etapa do processo de permação com as taxas direta e inversa igualadas. | 52 |
| 3.2 | Fluxograma que representa a metodologia de resolução das equações algébricas não lineares. | 53 |
| 3.3 | Esquema da resolução do conjunto de equações não lineares que representa cada etapa do processo de permação com as taxas direta e inversa igualadas. | 57 |
| 3.4 | Aparato experimental para medidas de fluxo de hidrogênio em membranas de paládio (Gil et al., 2015). | 58 |
| 3.5 | Imagem de fibra oca composta de alumina tirada no MEV (Gil et al., 2015). | 58 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.1 | Fluxo atômico de hidrogênio versus o inverso da temperatura para membrana de paládio de diferentes espessuras com a resistência à transferência de massa negligenciada para condições operacionais da membrana de $P_1=1$ atm e $P_2=0$ | 68 |
| 4.2 | Fluxo atômico de hidrogênio versus o inverso da temperatura para membrana de paládio de diferentes espessuras considerando a resistência à transferência de massa externa no lado de menor pressão (permeado) com $h_2 = 0,05$ m/s para condições operacionais da membrana de $P_1=1$ atm e $P_2=0$ | 69 |
| 4.3 | Fluxo atômico de H versus o inverso da temperatura para membrana de paládio de $10 \mu\text{m}$ de espessura sem resistência à transferência de massa para condições operacionais da membrana de $P_1=1$ atm, $P_2=0$ atm e $P_1=10$ atm, $P_2= 4,6754$ atm. | 70 |
| 4.4 | Permeabilidade da lei de Sievert como uma função da temperatura para membranas de paládio de diferentes espessuras sem resistência à transferência de massa externa para condições operacionais da membrana de $P_1=1$ atm e $P_2=0$ atm. | 71 |
| 4.5 | (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de alta pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de maior pressão versus temperatura sem resistência externa à transferência de massa. | 73 |
| 4.6 | (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de baixa pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de menor pressão versus temperatura com resistência à transferência de massa externa negligenciada. | 75 |
| 4.7 | Fluxo atômico de H para cada etapa de permeação em função da temperatura para condições operacionais da membrana de $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$ atm. | 76 |
| 4.8 | Fluxo atômico de H versus o inverso da temperatura para membrana de paládio de diferentes espessuras com a resistência à transferência de massa externa (a) no lado de maior pressão e (b) nos dois lados da membrana de paládio com $h_i = 0,05$ m/s para condições operacionais da membrana de $P_1= 1$ atm e $P_2=0$ | 78 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.9 | Análise da influência da resistência à transferência de massa externa ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$) no fluxo atômico de H como função da temperatura para membrana de paládio de $1 \mu\text{m}$ para condições operacionais da membrana de $P_1=1 \text{ atm}$ e $P_2=0$ | 79 |
| 4.10 | Fluxo atômico de H versus pressão de entrada P_1 para membrana de paládio de $10 \mu\text{m}$ de espessura com e sem resistência à transferência de massa em um ou em ambos os lados da membrana com $h_i = 0,05 \text{ m/s}$ para condições operacionais da membrana de $P_2=0$ e $T=673 \text{ K}$ | 80 |
| 4.11 | (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de maior pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de maior pressão versus temperatura com resistência à transferência de massa externa ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$) no lado de menor pressão. | 83 |
| 4.12 | a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de maior pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de maior pressão versus temperatura com resistência à transferência de massa externa ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$) no lado de maior pressão. | 85 |
| 4.13 | a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de maior pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de maior pressão versus temperatura com resistência externa à transferência de massa ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$) nos dois lados da membrana. | 88 |
| 4.14 | (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de baixa pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de menor pressão versus temperatura com resistência externa à transferência de massa ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$) no lado de menor pressão. | 91 |
| 4.15 | (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de baixa pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de menor pressão versus temperatura com resistência externa à transferência de massa ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$) no lado de maior pressão. | 93 |

| | |
|--|-----|
| 4.16 (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de baixa pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de menor pressão versus temperatura com resistência externa à transferência de massa ($h_i = 0,05$ m/s) nos dois lados da membrana. | 95 |
| 4.17 Fluxo atômico de H para cada etapa de permeação, incluindo a transferência de massa, em função da temperatura para condições operacionais da membrana de $P_1 = 1$ e $P_2 = 0$ atm. | 96 |
| 4.18 Fluxo atômico de H versus espessura da membrana para condições operacionais da membrana de $P_1 = 1$ e $P_2 = 0$ atm e $T=573$ K. | 98 |
| 4.19 Comparação de dados experimentais e modelados para o fluxo de hidrogênio em função da variação de pressão (kPa) no retentato, com $P_2=1$ atm, para as temperaturas de 573, 623, 673 e 723 K. | 100 |
| 4.20 Efeito do WHSV na conversão do metano a 773K, pressão de 9 atm, a diferentes valores de L/S. A pressão parcial de hidrogênio no lado do permeado é 1 atm. As membranas dos modelos possuem 20 μ m de espessura. Dados experimentais de Lin et al. (2003) obtidos a uma razão de carga de superfície de 1 $m^3h^{-1}m^{-2}$ (\circ) e 2 $m^3h^{-1}m^{-2}$ (\square) e reator convencional de leito fixo. | 103 |
| 4.21 Efeito do L/S na conversão do metano a 773K, pressão de 9 atm, a diferentes valores de WHSV. A pressão parcial de hidrogênio no lado do permeado é 1 atm. As membranas dos modelos possuem 20 μ m de espessura. Dados experimentais de Lin et al. (2003) obtidos a WHSV = 0,3 h^{-1} (\circ) e 0,6 h^{-1} (\square) | 105 |
| 4.22 Efeito do WHSV na conversão do metano a 773K, pressão de 9 atm e L/S de 2 $m^3h^{-1}m^{-2}$. O modelo de membrana de paládio utilizado foi o de Ward e Dao (1999) simplificado obedecendo a lei de Sievert (Modelo 2), segundo os dados de Holleck (1969). A pressão parcial de hidrogênio no lado do permeado é 1 atm. | 106 |

- 4.23 Efeito do WHSV na conversão do metano a 773K, pressão de 20 atm, a diferentes valores de L/S. A pressão parcial de hidrogênio no lado do permeado é 1 atm. As membranas dos modelos possuem 20 μm de espessura. Dados experimentais de Lin et al. (2003) obtidos a uma razão de carga de superfície de 0,3 $\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ (Δ), 1 $\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ (\square), 3 $\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ (\circ) $\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ e reator convencional de leito fixo. 107
- 4.24 Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores membrana com espessuras de (a) 1 μm (b) 10 μm (c) 20 μm e (d) 100 μm , a temperatura e pressão de operação de 773 K e 9 atm, respectivamente. 109
- 4.25 Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores membrana com espessuras de (a) 1 μm (b) 10 μm (c) 20 μm e (d) 100 μm , a temperatura e pressão de operação de 773 K e 20 atm, respectivamente. 110
- 4.26 Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores membrana com espessuras de (a) 1 μm e (b) 100 μm , a temperatura e pressão de operação de 873 K e 9 atm, respectivamente. 111
- 4.27 Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores membrana com espessuras de (a) 1 μm e (b) 100 μm , a temperatura e pressão de operação de 873 K e 20 atm, respectivamente. 112
- 4.28 Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores membrana com espessuras de (a) 1 μm e (b) 100 μm a temperatura e pressão de operação de 673 K e 9 atm, respectivamente. 113

4.29 Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores de membrana com espessuras de (a) $1 \mu\text{m}$ e (b) $100 \mu\text{m}$ a temperatura e pressão de operação de 673 K e 20 atm , respectivamente. 114

Resumo

O hidrogênio é a substância mais comum no universo e na Terra este elemento encontra-se na sua maior parte combinado com outros formando moléculas como água, hidrocarbonetos, açúcares, etc. Ele é largamente utilizado em processos químicos industriais e tem sido cotado como um promissor combustível não poluente, já que sua queima produz apenas água. Entretanto, ainda não existem processos consolidados que permitam uma produção sustentável e economicamente viável. Diante deste cenário, a reforma a vapor do metano se destaca na produção de hidrogênio, apesar de usar fontes não renováveis. Ela é a principal rota consolidada e pode ser otimizada ao baixar a temperatura da reação para alcançar a mesma produtividade em relação ao método convencional e com um menor consumo energético. Isto é possível ao deslocar o equilíbrio da reação na direção dos produtos, com a retirada do hidrogênio por meio de uma membrana de paládio seletiva à difusão apenas desta substância. Neste contexto, este trabalho se propõe a modelar, simular e validar a permeação de hidrogênio em membranas de paládio e aplicar tal metodologia na simulação de um reformador com membrana. Para isso, dividiu-se o trabalho em duas partes: modelagem da membrana, na forma de um sistema de equações algébricas não lineares; e modelagem de um reator de reforma isotérmico, na forma de equações diferenciais ordinárias. Para as condições operacionais de temperatura (325 a 1000 K) e pressão parcial de hidrogênio (1 a 0 atm) aplicadas, os resultados da modelagem da membrana de paládio mostraram que as etapas controladoras do processo são: difusão para membrana com espessura de 100 μm em toda a faixa de temperatura; resistência a transferência de massa externa a altas temperaturas para espessuras de membrana de 1 e 10 μm ; dessorção a temperaturas baixas para todas as espessuras analisadas. Os modelos de membrana aplicados ao reator resultaram em conversões de metano mais eficientes do que em um reator convencional e quanto mais fina a membrana maior a conversão. O tempo de residência e a área superficial da membrana são parâmetros relevantes no desempenho do reator de membrana, porque influenciam no tempo de contato dos reagentes e na remoção de hidrogênio do sistema de reações, respectivamente.

Palavras-chave: *Reforma a vapor, Fluxo de Hidrogênio, Membrana de paládio, Conversão de metano, Modelagem e simulação.*

Abstract

Hydrogen is the most common substance on Earth and in the universe this element is the most part combined with others to form molecules such as water, oil, sugar, etc. It is widely used in industrial chemical processes and has been listed as a promising non-polluting fuel, since its burning produces only water. However, there are still uncommitted processes that enable a sustainable and economically viable production. In this scenario, the methane steam reforming stands out in hydrogen production despite using non-renewable sources. It is the main consolidated route and can be optimized by lowering the reaction temperature to achieve the same productivity compared to the conventional method and with lower energy consumption. It is possible to shift the equilibrium of the reaction towards the products, with the removal of hydrogen by means of a palladium membrane selective about only the diffusion of this substance. In this context, it is proposed to model, simulate and validate the hydrogen permeation through palladium membranes and apply this methodology to simulate a reformer with membrane. The work is split into two parts: modeling the membrane in the form of a system of non-linear algebraic equations; and modeling an isothermal reforming reactor in the form of ordinary differential equations. For temperature operating conditions (325 to 1000 K) and partial pressure of hydrogen (1-0 atm) applied, the results of modeling the palladium membrane showed that the controlling steps in the process are diffusion to the membrane with thickness of 100 μm throughout the temperature range; resistance to external mass transfer to high temperatures for membrane thickness of 1 to 10 μm ; desorption at low temperatures for all thickness analyzed. The membrane models applied to the reactor resulted in more efficient methane conversions than in a conventional reactor without the membrane and the thinner the membrane the greater the conversion. The residence time and surface area of the membrane are relevant parameters on the performance of the membrane reactor, because they influence the contact time of the reactants in the reactor and the hydrogen removal of the reaction system, respectively.

Keywords: *Steam reforming, Hydrogen flow, Palladium membrane, Methane conversion, Modeling and simulation.*

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é o elemento mais comum no universo e sua fusão nuclear no centro do nosso sistema solar é fonte geradora de energia para a manutenção da vida, direta ou indiretamente, de todos os organismos biológicos na Terra. Este elemento possui a maior energia por quantidade de massa do que qualquer outro combustível (Chattanathan et al., 2012), sendo considerado um vetor energético já que possui a capacidade de transportar energia com fins de utilização na geração de calor, trabalho mecânico ou desencadear processos físicos ou químicos.

Atualmente, cerca de 40 milhões de toneladas de hidrogênio são produzidas por ano no mundo, número que tende a dobrar a cada década. No Brasil, o mercado aproxima-se de 920 mil toneladas por ano. Os setores responsáveis por este crescimento são principalmente as refinarias de petróleo (produção e melhoramento de combustíveis) e as indústrias de fertilizantes (produção de amônia), seguidas pela indústria alimentícia (produção de gorduras hidrogenadas), siderúrgicas, indústrias de semicondutores, entre outras, sendo que 90 a 95% deste hidrogênio são produzidos a partir de fontes fósseis (CGGE, 2010). Apesar da grande quantidade de hidrogênio produzido no país, apenas uma pequena parcela é utilizada com finalidades energéticas. A Figura 1.1 mostra a participação dos recursos renováveis na matriz energética do Brasil, em 2014 e 2013, do mundo e da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), no ano de 2012. As energias renováveis são, teoricamente, fontes de energia inesgotáveis e pouco nocivas ao meio ambiente. Dentre elas, as mais conhecidas são: a solar, eólica, geotérmica, hidrelétrica e oceânica.

A participação dos renováveis na matriz energética brasileira está entre as mais elevadas do mundo, apesar da pequena redução em 2014 em relação a 2013, diminuindo de 40,4 para 39,4%, devido à menor oferta de energia hidráulica no país (EPE, 2015). Entretanto, a participação das fontes não renováveis continua ainda com maior percentagem (60,6%). Entre os renováveis no Brasil, têm-se a biomassa da cana (15,7%), hidráulica (11,5%), lenha e carvão vegetal (8,1%) e lixo e outros renováveis (4,1%). Entre os não renováveis, têm-se o petróleo e derivados (39,4%), gás natural (13,5%), carvão mineral

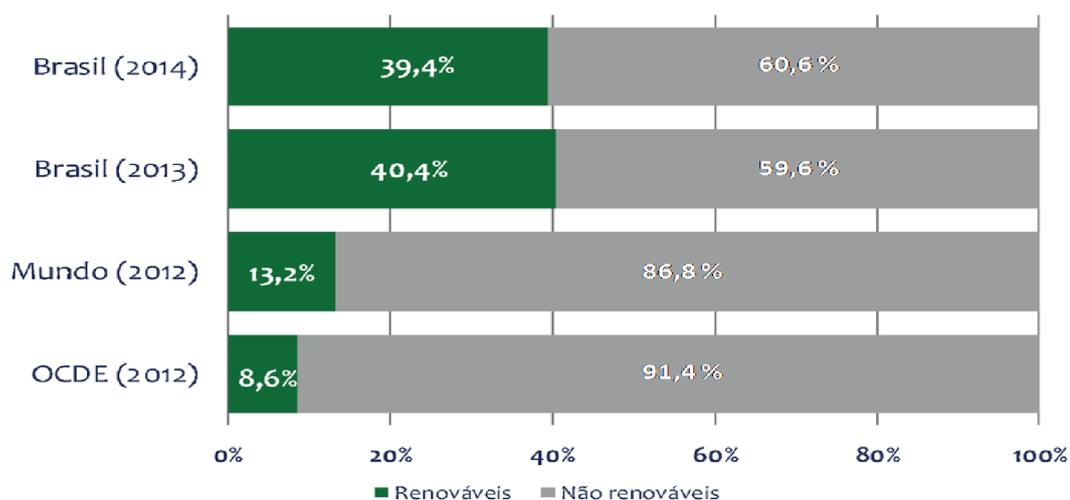


Figura 1.1: Participação das fontes de energia renováveis e não renováveis na matriz energética mundial (adaptada de EPE, 2015).

(5,7%), urânio (1,3%) e outros não renováveis (0,6%).

Devido às pressões políticas, ambientais e econômicas, muito tem se discutido sobre a utilização de fontes que permitam o desenvolvimento sustentável, pois a maior parte das energias não renováveis citadas liberam gases como dióxido de carbono e metano. Estes são os principais responsáveis pelo efeito estufa, fenômeno que tem como consequência o aumento da temperatura média global anual e sérios problemas para a biosfera do planeta (Agência Internacional de Energia, 2015).

Estes fatores, associados à redução das reservas de fontes fósseis, ao aumento do preço do petróleo e da demanda energética mundial têm incentivado a utilização de fontes renováveis de energia. No entanto, a produção de energia a partir dessas fontes “limpas” ainda é de custo elevado em relação à produção de energia pelo uso dos combustíveis fósseis.

Dentre as energias não renováveis, a produção de hidrogênio como vetor energético a partir de tecnologias como a reforma a vapor do metano e a oxidação parcial se destacam na indústria internacional (Schoots et al., 2008). Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), a reforma a vapor do metano é uma tecnologia que mostra ser capaz de alcançar objetivos econômicos a curto prazo, enquanto, as tecnologias a partir dos recursos renováveis são aprimoradas. A Figura 1.2 mostra os caminhos de produção

de hidrogênio viáveis, de curto a longo prazo, de acordo com o DOE.

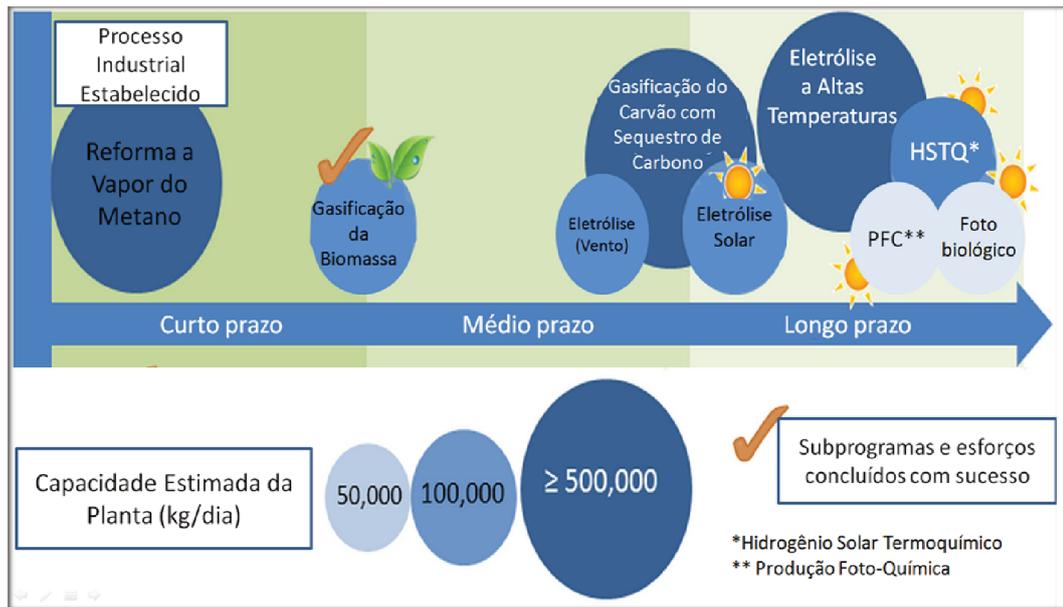


Figura 1.2: Caminho esperado para o desenvolvimento dos meios de produção de hidrogênio (adaptado de DOE, 2015).

Outras questões, além dos meios de produção de hidrogênio, devem ser resolvidos antes da comercialização do hidrogênio como combustível, por exemplo, armazenagem, transporte, segurança etc. Isso faz com que o hidrogênio, ainda, não possa competir economicamente com outras opções energéticas já estabelecidas há longo tempo no mercado. Segundo Lu et al. (2007), existem quatro questões que devem ser resolvidas antes que uma matriz energética baseada no hidrogênio seja possível de ser implantada:

- Reduzir custos de produção de hidrogênio, sendo substituída a utilização dos combustíveis fósseis pelos renováveis no processo de produção
- Purificação e armazenagem do hidrogênio
- Infraestrutura de distribuição
- Células a combustível eficientes na conversão e aumento na vida útil

Uma economia baseada no hidrogênio refere-se a uma sociedade que permita a comercialização do hidrogênio a preços competitivos, com qualidade e segurança no suprimento (Brasil, 2005). Todas essas questões são desafios a serem superados que formam a cadeia de suprimento do hidrogênio como vetor energético, que pode ser visualizada no esquema na Figura 1.3.

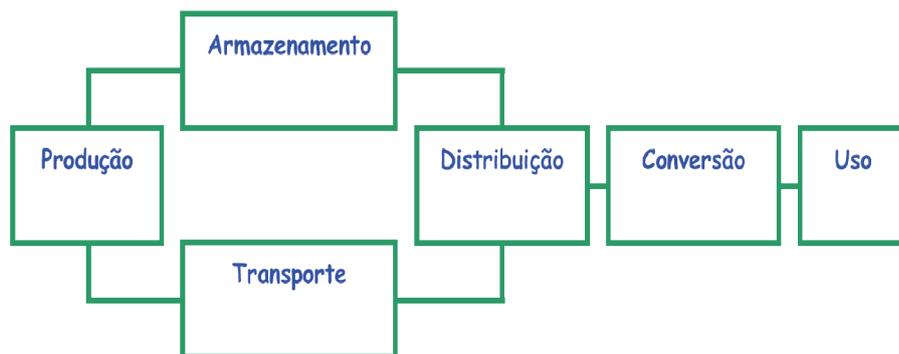


Figura 1.3: Cadeia de suprimento do hidrogênio como vetor energético (Brasil, 2005).

Com políticas de incentivo e amadurecimento tecnológico, todas essas questões podem ser resolvidas e o preço de venda do hidrogênio na bomba será competitivo com os valores de mercado internacional, e então, a economia do hidrogênio poderá ser uma realidade. Num cenário a médio e longo prazo, será possível tirar proveito da sinergia resultante da interação das células a combustível com fontes alternativas de energia ou, mesmo em curto prazo, utilizar estratégias que sejam ambientalmente corretas e economicamente favoráveis quanto ao uso de fontes de energias fósseis para a produção de hidrogênio. A Figura 1.4 mostra as principais rotas de produção do H₂ em sinergia com diversas fontes alternativas, renováveis ou não, e o seu destino de uso como vetor energético.

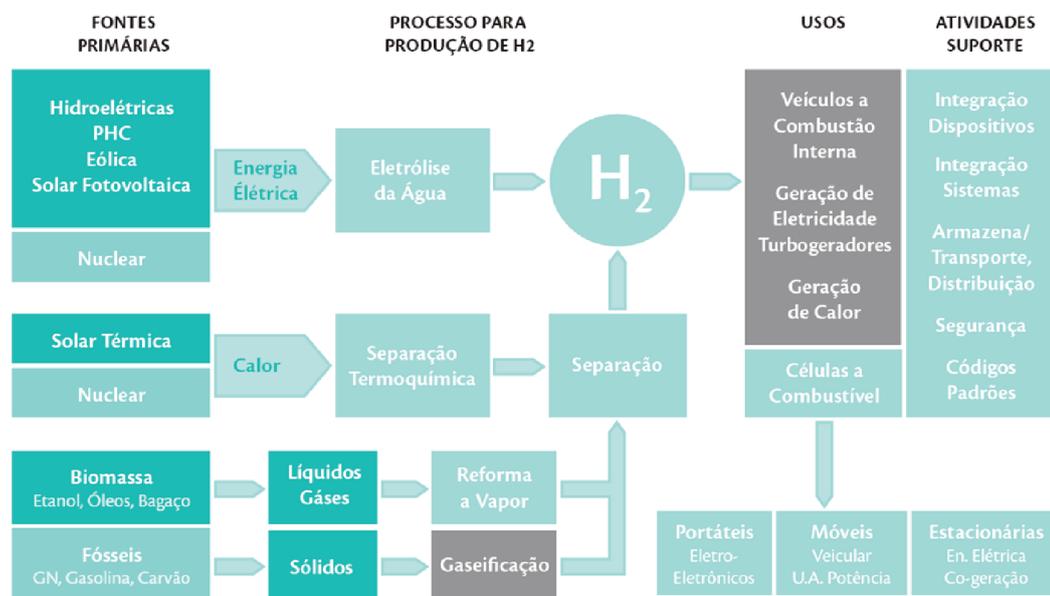


Figura 1.4: Possíveis rotas para a produção do hidrogênio como vetor energético (CGGE, 2010)

Deste quadro de rotas possíveis, um dos objetivos de desenvolvimento do mer-

cado nacional de hidrogênio a curto e médio prazo é a produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água, gaseificação da biomassa e reforma do etanol (Brasil, 2005). Neste sentido, o Brasil possui uma situação privilegiada, por apresentar uma grande quantidade de recursos hídricos, e área cultivável atualmente de 5,4 milhões de hectares para o plantio de biomassa. Dentre as principais matérias-primas a serem utilizadas como biomassa, destaca-se a cana-de-açúcar, composta de 1/3 de caldo e 2/3 de biomassa, sendo que a tonelada possui energia equivalente a 1,2 barris de petróleo (Brasil, 2005). O interessante da utilização da biomassa como fonte alternativa de energia para a produção de hidrogênio energético baseia-se no fato de que o CO₂ gerado como produto da queima no reformador será sequestrado no cultivo da biomassa. Entretanto, a reforma do etanol ainda está em fase de aprimoramento e no curto prazo a reforma a gás natural ainda é a principal alternativa, apesar de ser uma fonte não renovável. Tecnologias de captura de CO₂ vêm sendo estudadas para serem comercialmente aplicadas como uma das soluções de diminuir a quantidade de gases do efeito estufa.

Ao se utilizar o etanol, ou mesmo os combustíveis fósseis, como o gás natural, para a geração de energia por meio dos reatores de reforma, tecnologia mais utilizada na produção de hidrogênio (Schoots et al., 2008), faz-se necessária a busca de um meio de separar o hidrogênio dos produtos da reação. Nessa perspectiva, a utilização de membranas nos chamados reatores de membrana se mostra muito eficaz para fins de purificação e recuperação de hidrogênio, além de ser termodinamicamente vantajosa. Isto porque o reator convencional requer altas temperaturas de operação devido à reação de reforma ser altamente endotérmica (165 kJmol⁻¹). Entretanto, ao se adicionar uma membrana seletiva, o hidrogênio separado deslocará a reação no sentido de formação dos produtos, fazendo com que o reator de membrana possa trabalhar a temperaturas mais baixas, em relação ao reator de reforma convencional, para se obter o mesmo rendimento, para um mesmo comprimento de reator (Gallucci et al., 2007). Diversas pesquisas vêm sendo realizadas sobre a aplicação de membranas para purificação de hidrogênio em conjunto com reatores de membrana. A Figura 1.5 apresenta o número de publicações na área de membrana e reatores de membrana de acordo com Basile (2008) em que o autor fez a pesquisa nos arquivos da Elsevier Scopus. Esse aumento evidencia a importância da pesquisa nesta área e o seu progresso durante os anos, porém, ainda, mostra ser uma tecnologia em desenvolvimento e requer muito estudo antes que esteja madura o suficiente para ser

usada na indústria.

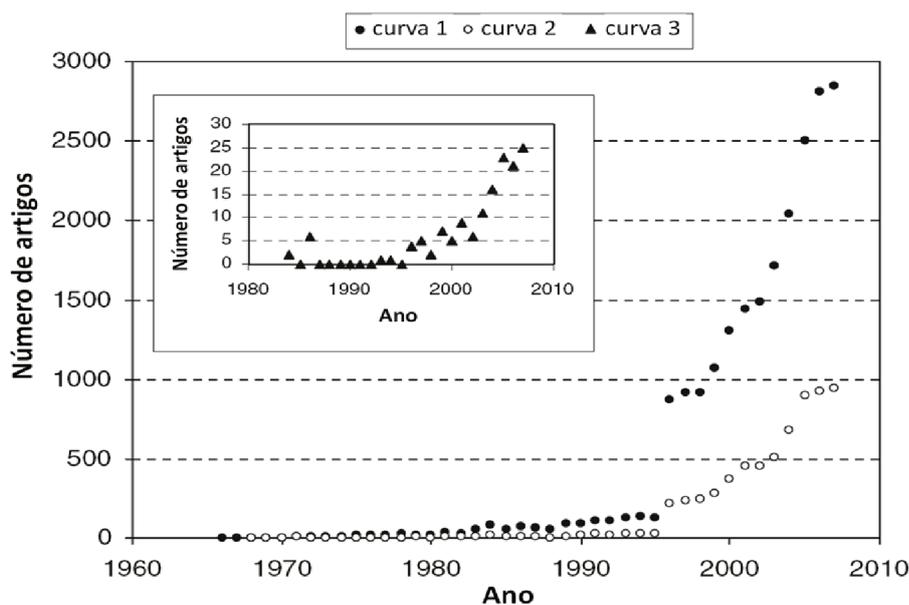


Figura 1.5: Número de artigos que contemplam reatores de membrana publicados por ano, até 2008; A curva 1 refere-se a reatores de membrana, a curva 2 refere-se a reatores de membrana e hidrogênio e a curva 3 a reatores de membrana e hidrogênio puro. (adaptado de Basile, 2008).

Sabe-se que metais pertencentes aos grupos III e IV (níquel, platina e paládio, por exemplo) da tabela periódica são permeáveis ao hidrogênio (Hatlevik et al., 2010). Dentre estes metais, o paládio, bem como ligas de paládio, é o mais utilizado, devido à sua alta permeabilidade ao hidrogênio, compatibilidade com misturas gasosas de hidrocarbonetos e seletividade teórica infinita para hidrogênio. O paládio pode ser ligado ainda a outros metais, como a prata, a fim de minimizar problemas de envenenamento e aumentar a vida útil da membrana (Yun e Oyama, 2011).

Paralelamente a isto, a utilização de ferramentas de simulação de processos químicos é uma forma de desenvolver novos produtos e processos economicamente viáveis, otimizar as condições operacionais, analisar a viabilidade técnica, testar estratégias de controle, entre outras finalidades. Com base nisso, modelos de predição de permeação de fluxo de hidrogênio em membranas, juntamente com modelos de reatores de reforma com membrana, já foram propostos na literatura, para investigar as condições ótimas e as variáveis que mais afetam o processo de produção de hidrogênio, desde o reator de reforma, ao tipo de membrana (Dittmar et al., 2013, Gallucci e Basile, 2008; Gallucci et al., 2004)

Com relação aos modelos de predição de fluxo de hidrogênio em membranas de paládio presentes na literatura, o modelo de Sievert (Ward e Dao, 1999) é o mais utilizado para predição, devido à sua forma simples, que considera apenas a difusão no metal como resistência à permeação de hidrogênio. O modelo de Ward e Dao (1999), por sua vez, considera mais etapas no processo de permeação, incluindo o efeito da resistência à transferência de massa externa na interface gasosa adjacente à superfície da membrana. Modelos mais complexos, que adicionam a resistência do suporte (Caravella et al., 2008; Iwuchukwu e Sheth, 2008) surgiram devido à necessidade de se modelar membranas compostas.

Apesar dos modelos de permeação de hidrogênio existentes na literatura predizerem satisfatoriamente os resultados obtidos em laboratório, eles ainda precisam ser aperfeiçoados com equações que considerem outros efeitos externos, como a contaminação e degradação natural da membrana, com conseqüente perda de eficiência com os ciclos de uso (Rossi et al., 2011).

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi modelar uma membrana de paládio considerando todas as etapas de permeação de hidrogênio e aplicá-la em reatores de reforma com membrana. Para tal finalidade, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- i reproduzir modelos de permeação de hidrogênio em membranas de paládio e comparar os resultados obtidos neste trabalho com resultados publicados na literatura;
- ii investigar o efeito da temperatura, pressão, espessura da membrana, cobertura de superfície e razão de hidrogênio na superfície da membrana na permeação de hidrogênio de acordo com os modelos matemáticos propostos;
- iii investigar as etapas controladoras do processo para determinada faixa de temperatura;
- iv comparar os resultados preditos com os modelos considerados com dados experimentais, incluindo os efeitos de resistências à transferência de massa e do suporte da membrana de paládio ;
- v validar o modelo de reator que utiliza a membrana de Pd proposta com dados experimentais;

- vi investigar o comportamento do modelo de reator com membrana de Pd sob as condições operacionais normalmente usadas nesse processo;
- vii investigar a influência da espessura da membrana de paládio no desempenho do reator.

Este trabalho está subdividido como descrito a seguir:

No capítulo 2, é apresentada a revisão bibliográfica, com uma breve explanação da configuração dos reatores de reforma e os processos de purificação de hidrogênio, incluindo a separação por membranas. Sobre membranas, foi realizado um breve estudo da morfologia e mecanismos de difusão, além de, uma síntese dos conceitos de permeabilidade e seletividade para separação de hidrogênio. Além disto, são apresentadas ao leitor as vantagens e desvantagens da utilização de membranas auto-suportadas ou suportadas e as ligas de paládio para permeação do fluxo de hidrogênio. É apresentada também a evolução dos modelos de membranas de separação de hidrogênio até o modelo de permeação de hidrogênio em membranas de paládio mais recentes.

O capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para a modelagem da membrana de paládio que considera todas as etapas do processo de permeação de hidrogênio e o método utilizado para a resolução das equações algébricas não lineares. Ainda neste capítulo, é apresentado o modelo que representa o fluxo de permeação no suporte.

O capítulo 4 apresenta a comparação dos resultados reproduzidos a partir do modelo representativo de permeação de hidrogênio em membrana de paládio com os modelos existentes na literatura. Os efeitos da variação da temperatura, pressão e espessura da membrana nas variáveis dependentes: fluxo de hidrogênio, cobertura de superfície e razão de hidrogênio por paládio. Será discutida, a transição das etapas limitantes do processo de permeação de hidrogênio na membrana, a saber, difusão, dessorção e transferência de massa externa com a variação de temperatura. Neste capítulo, será discutido o efeito de se considerar a resistência do suporte, no fluxo de hidrogênio, e realizado a comparação com dados experimentais de membranas compostas. Também, será discutido o comportamento da conversão de metano ao considerar a presença de diferentes modelos de membrana de paládio acopladas a um modelo matemático de reator de reforma.

Por fim, no capítulo 5, serão apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção de Hidrogênio

O hidrogênio é um gás de síntese muito utilizado nos processos industriais como na indústria de fertilizantes (produção de amônia e metanol), indústria alimentícia e farmacêutica, na indústria de petróleo, nos processos de dessulfurização de combustíveis e hidrocraqueamento do petróleo. Além disso, tem-se discutido sobre a utilização do hidrogênio como vetor energético para as células a combustíveis devido a alta capacidade do hidrogênio em armazenar energia. Segundo Chattanathan et al. (2012), a molécula de hidrogênio é capaz de armazenar uma grande quantidade de energia por peso (120,0 MJ/kg), maior que qualquer outro combustível, inclusive a gasolina (44,4 MJ/kg). A Tabela 2.1 mostra os calores de combustão do hidrogênio e de outros combustíveis. O calor de combustão pode ser especificado em termo de alto valor e baixo valor de combustão, AVC e BVC, sendo que o AVC representa todo o calor produzido e o BVC não considera a energia utilizada para vaporização da água durante a combustão (Dodds e MacDowall, 2012).

Tabela 2.1: Calor de combustão de alguns combustíveis (MJ/kg) (Dodds e MacDowall, 2012)

| Composto | Alto valor de combustão | Baixo valor de combustão | Razão AVC/BVC |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------|
| Hidrogênio | 142 | 121 | 1.17 |
| Metano | 56 | 50 | 1.12 |
| Gasolina | 47 | 44 | 1.07 |
| Carvão (Antracita) | 27 | 27 | 1.00 |
| Madeira | 15 | 15 | 1.00 |

Apesar da abundância do elemento hidrogênio nas galáxias, sua forma pura, na forma molecular, é rara de ser encontrada no nosso planeta. Entretanto, o hidrogênio pode ser produzido por várias rotas de produção, divididas em não renováveis e renováveis (Holladay et al., 2009; Ogden, 2001) como descritas a seguir:

Tecnologias não renováveis

- Reforma a vapor do metano;
- Oxidação parcial;
- Reforma do metanol;
- Reforma autotérmica;
- Craqueamento da amônia;
- Craqueamento catalítico do metano;
- Desidrogenação catalítica;
- Carbonização;
- Pirólise;
- Reforma enriquecida pela adição de absorventes;
- Gaseificação de combustíveis fósseis;
- Reformadores a plasma.

Tecnologias renováveis

- Eletrólise;
- Foto-eletrólise;
- Hidrogênio biológico;
- Conversão fotocatalítica;
- Separação termoquímica da água.

Schoots et al. (2008) apresentam um gráfico sobre a produção anual de hidrogênio em energia pelas principais rotas de produção nos Estados Unidos, conforme a Figura 2.1. Pode-se observar o crescimento da produção de H_2 desde quando se iniciou a produção industrial do H_2 até início do século 21.

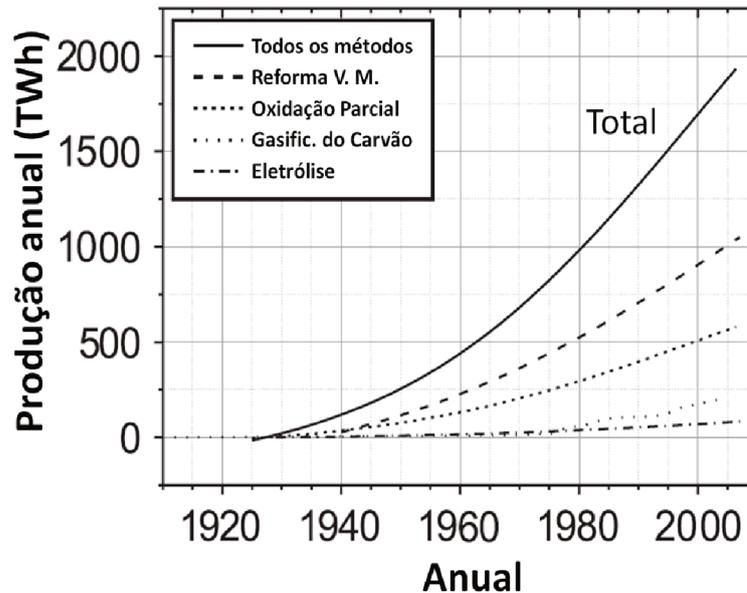


Figura 2.1: Comparação entre diferentes rotas de produção de hidrogênio (adaptado de Schoots et al., 2008)

Ao se observar a Figura 2.1, pode-se inferir que a produção de hidrogênio a partir das principais rotas vem aumentando durante décadas e que a rota de produção de hidrogênio mais utilizada nas indústrias é a reação endotérmica de reforma a vapor do metano. Esta reação acontece na presença de um catalisador para produzir hidrogênio como produto principal e monóxido de carbono e dióxido de carbono como resíduos da reação (Armor, 2005). No Brasil, a produção de H_2 pela reação de reforma do metano é bastante interessante em função das grandes reservas de gás natural encontradas na bacia de Santos (Brasil, 2005).

2.2 Processo Convencional de Reforma a Vapor do Metano

Em plantas convencionais, a produção de hidrogênio é realizada em reformadores como mostrado na Figura 2.2. Neste processo o metano ou o gás natural é alimentado a um sistema de purificação para retirada de compostos de enxofre. Após purificado, o gás é misturado a uma corrente de vapor d'água e então alimentado ao reformador, onde ocorre a reação de reforma a vapor do metano. A saída deste reformador segue para outros dois reatores de deslocamento em sequência, de alta e baixa temperatura e por

último segue para uma unidade de purificação convencional, conhecido como adsorvedor por modulação de pressão (AMP) ou (PSA, do inglês, pressure swing adsorption).

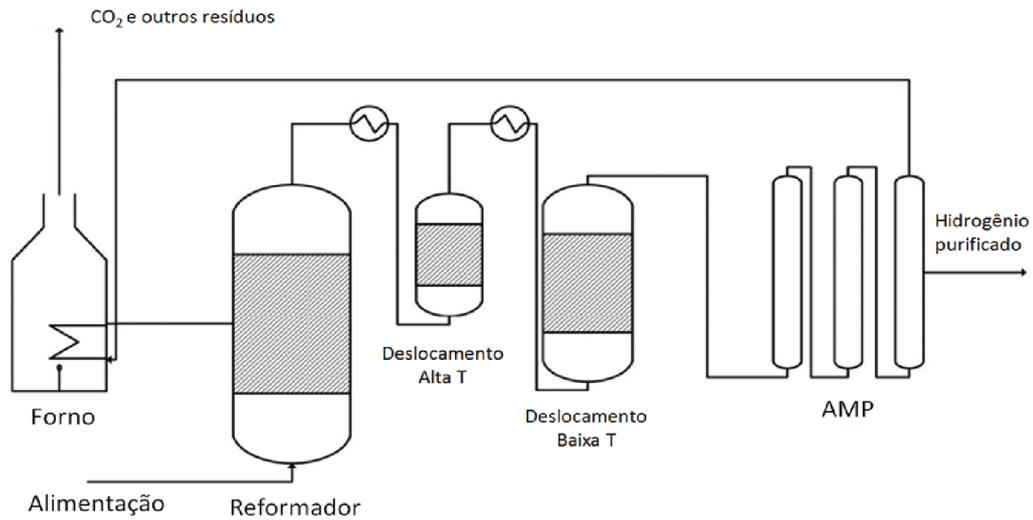
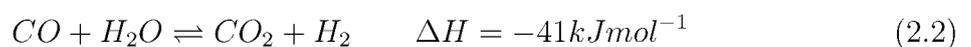
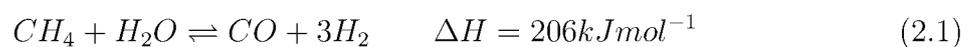


Figura 2.2: Esquema de um reator de reforma convencional (adaptado de Gallucci et al., 2013).

2.2.1 Reação de reforma a vapor do metano

O processo de reforma a vapor converte um hidrocarboneto em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, em três etapas em série. Nesta dissertação, as reações que representam a reforma a vapor do metano são reportadas por Xu e Froment (1989) e envolvem três reações reversíveis, a reação de reforma, reação de deslocamento gás d'água e a reação global, representadas pelas Equações 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente. Todas elas estão descritas pelas Equações (2.1) a (2.3) com os respectivos calores de reação.



A reação (2.1) é endotérmica e é conhecida como reação de reforma à vapor do metano e envolve a transformação do metano e água, a altas temperaturas e numa razão molar de 3:1, em hidrogênio e monóxido de carbono. A reação (2.2) é exotérmica e é conhecida como reação de deslocamento (em inglês, *shift*) da água, em que o monóxido de carbono reage com a molécula de água, a temperaturas menores que a primeira reação, para formar dióxido de carbono e hidrogênio. A reação (2.3) é a reação global formada pela soma das duas reações anteriores e sendo que as três reações ocorrem a pressões elevadas, acima da pressão atmosférica. Os principais parâmetros que influenciam no cálculo da composição do produto gasoso são pressão e temperatura do reator e razão de vapor de água e metano na entrada o reator.

2.2.1.1 Reformador

Nos reatores de membrana de leito empacotado, os reagentes são alimentados e colocados em contato primeiramente com o catalisador para depois haver a separação do hidrogênio. Todavia, o catalisador pode ser empacotado segundo duas configurações, do lado do casco ou do lado do tubo (Gallucci et al., 2013) conforme a Figura 2.3.

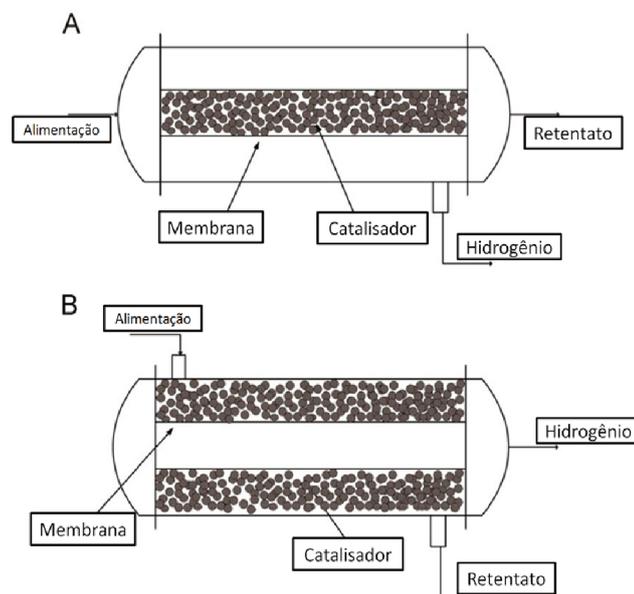


Figura 2.3: Configuração de um reator de membrana com catalisador no tubo (A) e no casco (B) (adaptado de Gallucci et al., 2013).

Quando os reagentes entram em contato com o catalisador, nas condições operacionais corretas, ocorre a reação de reforma a vapor conforme a reação endotérmica

(2.1). De acordo com Ogden (2001), esta reação é economicamente favorável a temperaturas entre 700 e 850 °C e pressões entre 3 e 25 atmosferas. O calor necessário à reação é suprido pela queima de combustível, que pode ser o próprio gás natural ou gases residuais. A transferência de calor para os reagentes é feita da forma indireta por meio de um trocador de calor. O metano e o vapor d'água reagem em tubos preenchidos com catalisadores de níquel e na razão molar de alimentação de 2 a 4 moles de vapor d'água por mol de metano.

2.2.1.2 Reator de deslocamento

O objetivo deste reator é aumentar a quantidade de hidrogênio produzida, que ocorre por meio da reação de deslocamento de gás d'água, segundo a Equação 2.2. A saída gasosa desse reator contém aproximadamente 70 a 80 % em volume de H_2 e H_2O , e o restante é composto por CO_2 e em pequenas quantidades de CO. Devido a reação ser exotérmica, ela é favorecida em temperaturas baixas, no caso, menores que 600°C e pode ocorrer até mesmo a temperaturas inferiores a 200°C se a quantidade de catalisador ativo for suficiente. Para a produção específica de hidrogênio este estágio é frequentemente dividido em dois: reator de deslocamento de alta e baixa temperatura. O primeiro opera a temperaturas na faixa de 350 a 475°C seguido por outro, que opera a temperaturas menores (na faixa de 200 a 250°C), sendo que, o segundo reduz a concentração de CO a poucos por cento em volume (Vasconcelos, 2006).

2.2.1.3 Catalisador

A reação de reforma a vapor do metano pode ser catalisada por diversos metais de transição, entretanto, o mais utilizado, em escala industrial, é o óxido de níquel suportado em $\alpha - Al_2O_3$ (Lisboa et al., 2005). Como os catalisadores de níquel são desativados a temperaturas elevadas, a vida útil deles é baixa, pois, os reatores de reforma convencionais operam continuamente a altas temperaturas. Entretanto, adicionam-se aos catalisadores de níquel promotores como cálcio e magnésio para aumentar a atividade e estabilidade, reduzir a desativação e a deposição de carbono (Rostrup-Nielsen, 1984).

2.2.2 Processos para purificação do Hidrogênio

A maior parte do hidrogênio produzido atualmente vem de fontes de combustíveis fósseis (Ockwig e Nenoff, 2007), sendo a reforma a vapor e a oxidação parcial as principais tecnologias de produção de hidrogênio. Em ambos os processos, as suas reações produzem como produto uma mistura de H_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O e resíduos de hidrocarbonetos pesados e outros gases presentes na atmosfera, como O_2 , N_2 e Ar. Antes que o hidrogênio possa ser utilizado ele deve ser separado dessas outras espécies, sendo que o grau de purificação depende da finalidade. Tecnologias comuns têm sido empregadas para a separação como: adsorção com modulação de pressão (AMP), recuperação criogênica e separação por membranas. Comparadas com outros métodos, a tecnologia de separação por membranas possui um potencial econômico em reduzir custos operacionais, minimizando unidades de operação e diminuindo consumo de energia (Yun e Oyama, 2011). A Tabela 2.2 mostra uma comparação entre as três tecnologias de separação de hidrogênio mais utilizadas.

Tabela 2.2: Técnicas de separação de hidrogênio (adaptado de Yun e Oyama, 2011)

| Processo | Taxa de H_2 Produzida | Recuperação | Pureza | Capital de Investimento | Custo de Operação |
|-----------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------|
| AMP | 100 Nm^3/h | 75 - 90 % | 99,99 % | Médio | Alto |
| Destilação Criogênica | 500 Nm^3/h | 90 - 98 % | 95 - 99 % | Alto | Alto |
| Membrana de Separação | Variável | 70 - 95 % | 70 - ~ 100% | Baixo | Baixo |

2.2.2.1 Adsorção por modulação de pressão

O processo de Adsorção por Modulação de Pressão (AMP) realiza a separação de gases através de ciclos de pressurização e despressurização: a etapa de adsorção ocorre a pressão mais alta e a etapa de dessorção ocorre a pressão mais baixa, sendo que a adsorção das impurezas no leito adsorvente aumenta com o aumento da pressão (Dantas, 2009). Certos componentes de uma mistura gasosa são seletivamente adsorvidos no sólido adsorvente microporoso-mesoporoso em uma pressão relativamente alta pelo contato do gás com o sólido em uma coluna recheada de adsorvente a fim de produzir uma corrente gasosa enriquecida nos componentes fracamente adsorvidos no lado da alimentação (Sircar, 2002). No caso do processo objetivando a produção de hidrogênio, os gases residuais

(contaminantes) são adsorvidos no sólido adsorvente e o hidrogênio, que possui pouca interação com o adsorvente, atravessa o leito até a saída com relativa pureza. Os contaminantes são dessorvidos do sólido com a despressurização do leito, pela diminuição da pressão parcial da fase-gasosa dentro da coluna, e eventualmente purgando o leito na direção reversa para descarga dos contaminantes, possibilitando assim que o sólido adsorvente possa ser reutilizado. A Figura 2.4 mostra o esquema de uma planta de processo de AMP com leitos em operações sucessivas.

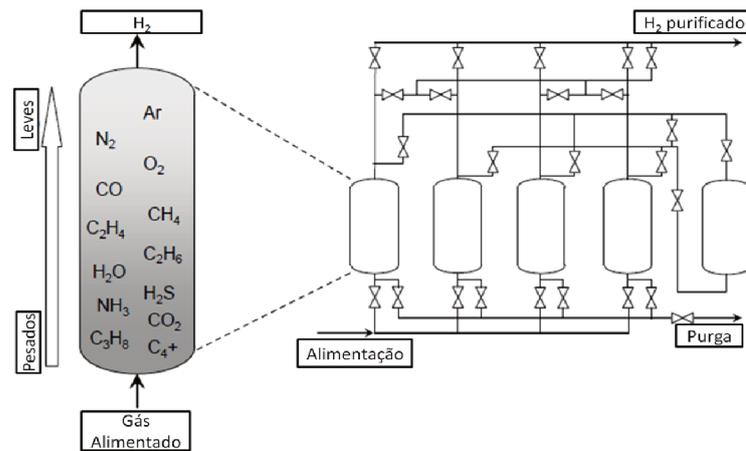


Figura 2.4: Esquema do processo de purificação de hidrogênio pelo processo de AMP (adaptado de Mcleod, 2008).

O processo AMP tem a etapa de adsorção realizada a pressões relativamente altas e a dessorção é alcançada em níveis de pressão próxima da pressão ambiente. Quando a modulação de pressão ocorre com o processo de adsorção em pressão ambiente e o de dessorção no vácuo tem-se o processo de AMPV, adsorção por modulação de pressão em vácuo (Sircar, 2002).

2.2.2.2 Destilação Criogênica

A destilação criogênica é utilizada na separação de misturas gasosas, entretanto com um consumo energético considerável. O processo de separação por esse método ocorre a temperaturas criogênicas baseado nas diferentes temperaturas de ebulição dos componentes da alimentação. Necessita-se de uma coluna de limpeza de metano, caso exista CO e CO₂ em quantidades significantes, para redução desses contaminantes. É

possível conseguir alta recuperação e uma purificação de até 95% de hidrogênio (Adhikari e Fernando, 2006).

2.2.2.3 Separação por membranas

A maior parte do consumo de energia dos ciclos de produção está entre 40 e 50% da energia usada apenas para a separação, frequentemente realizado por processos de separação ineficientes termicamente (Bernardo et al., 2009). Os processos de separação AMP e destilação criogênica são muito onerosos e não conseguem níveis tão altos de purificação de hidrogênio quanto o processo de separação por membranas.

As geometrias de membrana mais frequentemente usadas para a separação são as planas e tubulares. As membranas planas são mais direcionadas para o uso em laboratórios de pesquisa e estudos em desenvolvimento, enquanto na escala média e industrial as membranas tubulares são a opção mais preferida (devido a maior área de superfície por volume em comparação às membranas planas) (Gallucci et al., 2013).

Reatores com membrana são sistemas compostos basicamente por um reator e uma membrana, que pode ser fisicamente integrada ao reator ou ser um dispositivo externo à estrutura do reator. Este tipo de reator multifuncional tem aplicações na área da química, bioquímica, petroquímica e do meio ambiente. Esta abrangente área de aplicações pode ser atribuída à vasta funcionalidade que a membrana pode apresentar. As funções que uma membrana exerce no sistema reator-membrana podem ser: introduzir, separar ou purificar reagentes ou produtos, fornecer superfície e estrutura para o meio reacional ou mesmo reter o catalisador. As membranas podem ser: catalíticas ou não catalíticas, poliméricas ou inorgânicas, iônicas ou não iônicas, e apresentar diferentes estruturas químicas ou físicas e diferentes geometrias. Sirkar et al. (1999) apresentaram a seguinte lista de funções que as membranas podem exercer num sistema reator-membrana:

- Separação de produtos do meio reacional;
- Separação de um reagente de uma corrente de alimentação do reator;
- Controle adicional de um ou mais reagentes;
- Contato de fases não dispersivas (com reação na interface ou na fase bulk);

- Imobilização do catalisador (dentro ou sobre a membrana);
- Catalisar a reação (a membrana é o catalisador);
- Realizar a reação (a membrana é o reator);
- Membrana sólida e eletrolítica que suporta eletrodos, conduz íons e promove reações em sua superfície;
- Imobilizar o meio reacional líquido.

Além das funções citadas acima, a membrana pode aumentar a seletividade, conversão e produtividade de uma unidade de reator com membrana (Silva, 2008), por exemplo:

- Supondo que a reação que esteja ocorrendo seja a seguinte: $A + B \leftrightarrow C + D$. Ao se retirar o produto desejado D, o equilíbrio da reação é deslocado no sentido de formação dos produtos, aumentando a conversão global;
- Supondo que, além da reação anterior, também ocorra uma reação paralela do tipo $B + D \leftrightarrow E$, a retirada de D aumenta a seletividade reacional para C (ou D);
- Supondo que ocorram reações em série do tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$, e que se deseje obter o produto intermediário, e que seu consumo seja rápido, a seletividade reacional de produção de B pode ser aumentada pela sua retirada contínua;
- Nos casos de inibição da reação pela presença de produtos (típico de processos bioquímicos), a produtividade pode ser aumentada pela retirada desses produtos inibidores.

2.3 Processos de Separação por Membranas

Diversas são as tecnologias utilizadas para a separação do produto desejado do indesejado, sendo que o uso de membranas se revela como um método de separação eficaz. Algumas dessas tecnologias têm sido empregadas para a separação de produtos de um meio reacional como: osmose inversa, pervaporação, membranas com gás, eletrodialise

e membranas líquidas (Bernardes, 2009). Entretanto, muitos processos necessitam de um grau de pureza mais elevado do produto, e tecnologias de separação de processos com membrana como ultrafiltração e nanofiltração são uma opção com a utilização de membranas microporosas. A pesquisa de membranas para a separação de determinadas espécies de compostos está em desenvolvimento. Com base nesta necessidade de uma purificação elevada de produto, serão apresentados nos itens a seguir as características morfológicas de membranas de separação em escala nanométrica em conjunto com mecanismos e as diversas membranas promissoras no processo de separação do hidrogênio.

2.3.1 Morfologia e caracterização de membranas

Uma membrana é uma barreira física que permite a permeação de determinadas espécies da corrente de alimentação (Lu et al., 2007). A corrente do lado de alta pressão parcial, que não permeou a membrana, é chamada de retentato (ou alimentação) e a corrente do lado de baixa pressão parcial, após a permeação é chamada de permeado. As membranas para separação de hidrogênio devem ter as seguintes características para serem atrativas para a sua utilização em processos de separação (Gallucci et al., 2013):

- i Alta seletividade;
- ii Alto fluxo;
- iii Baixo custo;
- iv Estabilidade mecânica e química;

Essas características dependem da morfologia da membrana escolhida e do mecanismo de separação. Os mecanismos serão abordados no próximo item, pois, estes são consequências da estrutura morfológica do material. As membranas podem ser classificadas morfológicamente em porosas e densas. Quando o volume de espaços vazios (porosidade) é equivalente ao volume da parte sólida, diz-se que a membrana é porosa. Quando o volume de espaços vazio é baixo diz que a membrana é densa. Algumas membranas podem possuir configuração estrutural densa superficialmente e porosa no seu interior, conhecidas como membranas compostas. Além disto, uma membrana pode ser definida como isotrópica ou anisotrópica (ou assimétrica); a primeira possui características

morfológicas e composição constante ao longo da sua espessura, diferentemente da última (Habert et al., 2006).

No grupo das membranas porosas, o diâmetro do poro (d_p) define se ela é macroporosa ($d_p > 50$ nm), mesoporosa ($50 > d_p > 2$ nm) ou microporosa ($d_p < 2$ nm) de acordo com Dixon (2003). Membranas macroporosas promovem uma baixa separação e, normalmente, são usadas como suporte para membranas com diâmetros de poros menores. As mesoporosas possuem permeabilidade e seletividade razoáveis. Já as microporosas, devido aos poros muito pequenos, possuem alto potencial de separação, porém, baixa permeabilidade (Kumar et al., 2006). O próximo item apresenta uma breve análise dos mecanismos em várias membranas de separação em escala nanométrica.

2.3.1.1 Mecanismos de Separação em Membranas

Existem vários mecanismos de difusão de um soluto em membranas mencionados na literatura. Os mais comuns são o fluxo viscoso, difusão de Knudsen, difusão de superfície, solução difusão, peneiramento molecular e condensação por capilaridade, que estão resumidos nas próximas linhas.

Fluxo ou escoamento viscoso ocorre quando há um gradiente de pressão nos poros e, assim sendo, o fluxo difusivo global é contribuído por um fluxo laminar forçado, também conhecido como escoamento de Poiseuille. Neste mecanismo pouca separação efetiva é alcançada (Lu et al., 2007).

A difusão no regime de Knudsen ocorre quando o diâmetro do poro é pequeno em relação ao livre percurso médio das moléculas de gás (Gallucci et al., 2011). Consequentemente, as colisões das moléculas com a parede dos poros são mais frequentes do que colisões entre as moléculas, diferentemente do que ocorre na difusão molecular ordinária. A difusão de Knudsen também depende da temperatura do fluido e da pressão na entrada (Lu et al., 2007).

O mecanismo de peneiramento molecular ou difusão ativada ocorre quando o diâmetro dos poros da membrana é do tamanho das moléculas grandes. As menores terão maior facilidade de atravessar a membrana e a taxa de difusão dessas moléculas menores será maior, e, conseqüentemente, membranas com esse mecanismo possuem uma separação elevada (alta seletividade) de moléculas do mesmo tamanho, mas com baixos

fluxos (Ismail e David, 2001) . No caso de moléculas similares, como O_2 e N_2 , a capacidade de adsorção nas paredes é um fator importante (Pandey e Chauhan, 2001).

O mecanismo de difusão de superfície ocorre quando as moléculas gasosas são adsorvidas nas superfícies dos poros da membrana e transportadas de um sítio para o outro por meio de um gradiente de concentração até a corrente de produtos (Ockwig e Nenoff, 2007). A difusão de superfície depende da temperatura e do diâmetro dos poros, podendo ocorrer em conjunto com outros mecanismos como a difusão de Knudsen, aumentando a permeabilidade do soluto (Kluiters, 2004).

O mecanismo de condensação por capilaridade ocorre em situações específicas quando a capilaridade supera outros tipos de mecanismos e a fase condensada preenche os poros da membrana. Como apenas as moléculas solúveis no condensado podem permear, essas moléculas são separadas do gás com fluxos e seletividade relativamente altos (Ockwig e Nenoff, 2007; Kluiters, 2004).

O mecanismo de solução-difusão foi proposto primeiramente por Sir. Thomas Graham, com estudos de difusão em membranas poliméricas. Segundo o mecanismo, o soluto permeante é adsorvido na superfície de entrada da membrana, difunde através do metal e é desorvido do outro lado da membrana (Lu et al., 2007). A difusão através da membrana pode ocorrer de duas formas: condução de íons e elétrons (conhecido como condução de prótons) ou difusão atômica, sendo que, nos dois casos, a molécula precisa ser dividida depois da adsorção e recombinada após a difusão na membrana (Kluiters, 2004).

A Figura 2.5 mostra o esquema de todos mecanismos de transporte de soluto em membranas mencionados.

2.3.2 Seletividade e Permeabilidade em Membranas

2.3.2.1 Permeabilidade, difusividade, solubilidade e permeância

Os conceitos de permeabilidade, difusividade, solubilidade e permeância em membranas são muito importantes para entendimento da escolha da utilização de uma membrana para separação de uma espécie presente em um gás. A solubilidade (S) está relacionada com a interação de uma espécie de gás, que no caso é o permeante, com a superfície da membrana e quanto mais solúvel, maior é a facilidade de ser absorvido pela

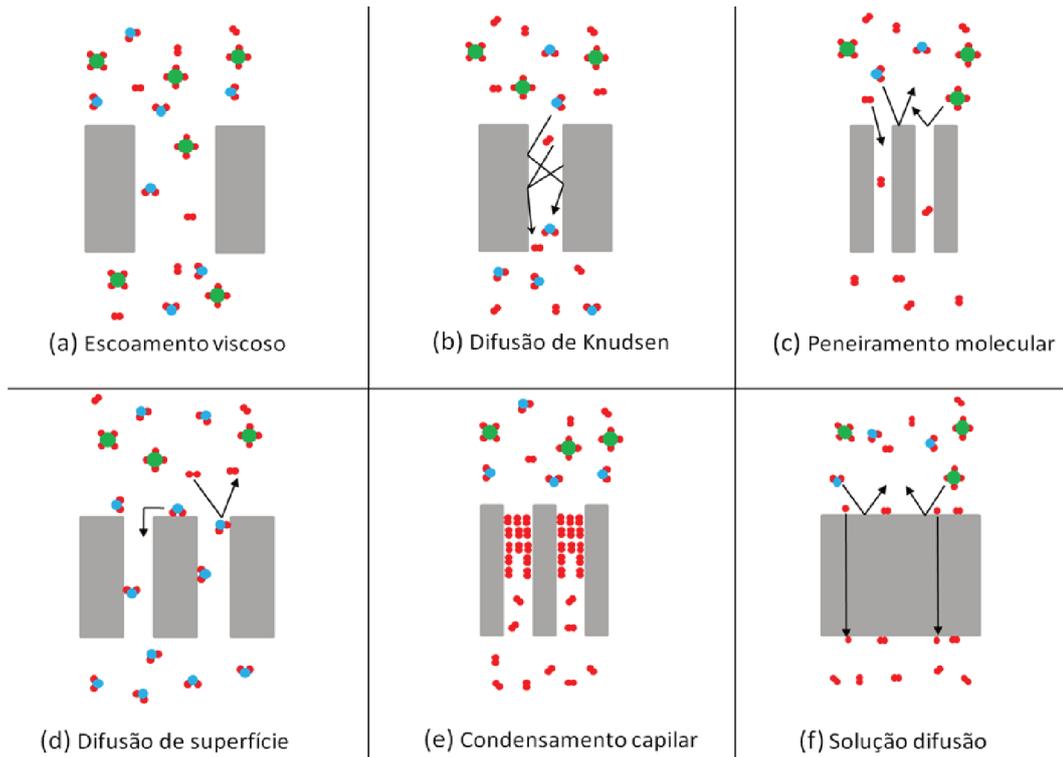


Figura 2.5: Mecanismos de transporte de soluto em membranas.

membrana. Ao ser absorvido, o permeante, tem que atravessar o seio da membrana, que dependerá de uma série de fatores, de seu tamanho atômico, dos espaços intersticiais entre as ligações que constituem a membrana e até mesmo do tipo de interação do permeante com a parede dos poros da membrana. O parâmetro que reúne todos esses fatores é chamado de difusividade (D). A permeabilidade é dada pelo produto da difusividade e solubilidade e pode ser escrita segundo a equação (2.4).

$$P = D \times S \quad (2.4)$$

em que, P , D e S são a permeabilidade¹, difusividade e a solubilidade do permeante na membrana, respectivamente.

A seletividade de uma membrana a uma determinada espécie de gás está intimamente relacionada com a permeabilidade do permeante através da membrana. Existem gases que possuem uma solubilidade alta em determinados materiais, porém uma baixa difusividade, ou vice-versa. O quanto esse o material é seletivo ao gás dependerá do produto dos dois parâmetros, ou seja, do valor da permeabilidade. Portanto, a investigação

¹O coeficiente de permeabilidade é dado em Barrer. Sendo que, $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. O valor correspondente no SI é $0,33 \times 10^{-15} \text{ mol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

da difusividade e solubilidade de gases em determinado material é de interesse para o entendimento e aprimoramento da permeação de gases em membranas.

A permeância, ou taxa de permeação, depende da permeabilidade e de outros fatores como o gradiente de potencial químico e da espessura da membrana. Por exemplo, dois materiais podem ter a mesma permeância, apesar de possuírem permeabilidades diferentes, caso a membrana de um seja mais espessa ou fina que a do outro. Normalmente, a permeância é mais utilizada nas indústrias onde se deseja saber o valor rapidamente da taxa de permeação de um gás pela membrana. Portanto, estes conceitos devem estar bem claros para não haver equívocos no momento de determinar se uma membrana de um material é melhor ou pior que outra.

A permeabilidade e a seletividade são fatores importantes que determinam a eficiência do processo de permeação e que dependem das propriedades do material e dos gases na mistura (Lu et al., 2007; Pandey e Chauhan, 2001). Uma membrana poderia ser seletiva a mais de uma espécie gasosa, porém com graus de seletividade diferentes para cada espécie. Então, para mensurar a seletividade da membrana a determinada espécie em relação a outra, foi introduzido na literatura o fator de separação para uma mistura binária de gases, conforme a Equação 2.5.

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.5)$$

em que α_{ij} é fator de separação ou seletividade para um par específico de gases em determinada membrana, P_i e P_j representam os valores de permeabilidade, para o gás permeável e o menos permeável, respectivamente. Deste fator, pode-se inferir o quanto um tipo de membrana é seletiva a determinada espécie em relação a outra presente na mesma mistura gasosa binária.

2.3.2.2 Fator de separação versus permeabilidade

O fator de separação (α_{ij}) passou a ser uma ferramenta útil para a escolha da membrana mais seletiva a uma espécie específica. Entretanto, como existia uma quantidade significativa de polímeros usados na fabricação de membranas poliméricas e muitos dados de seletividade para uma mistura binária, era dispendioso determinar qual era

a membrana com melhor relação permeabilidade e seletividade (Bernardo et al., 2009). Neste contexto, Robeson (1991) reuniu vários dados, presentes na literatura, de fatores de separação de misturas binárias de He, H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO₂ em diversos tipos de membranas poliméricas em um diagrama. O diagrama, em escala logarítmica, apresenta o fator de separação (α_{ij}) contra a permeabilidade do gás mais permeável (P_i). Ele observou que havia uma relação para cada uma das misturas e o polímero utilizado, como pode ser visualizado na Figura 2.6.

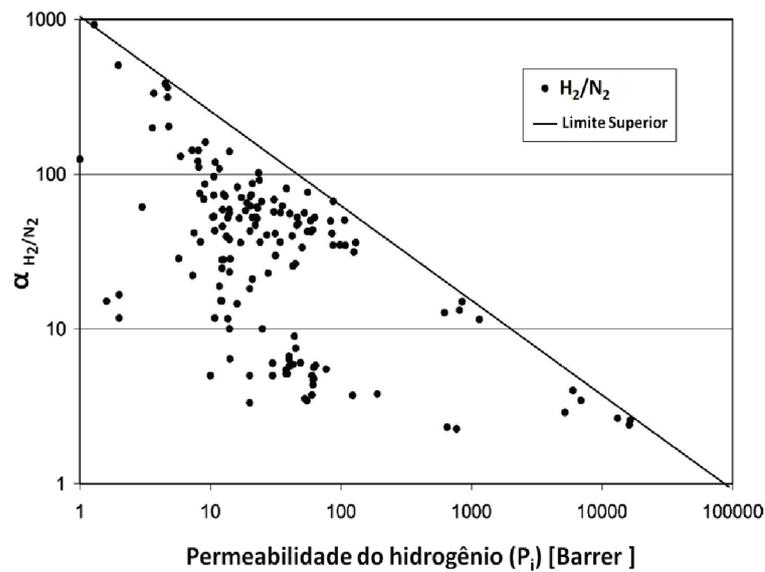


Figura 2.6: Fator de Separação (Seletividade) versus permeabilidade do H₂ em membranas poliméricas para hidrogênio e nitrogênio. (adaptado de Ockwig e Nenoff , 2007).

O que ele notou foi que praticamente todos os dados, até ali documentados para misturas binárias em membranas poliméricas, estavam abaixo de uma curva linear na escala logarítmica, chamado por Robeson, de “limite superior”, dando uma idéia de valor máximo entre seletividade e permeabilidade possível para membranas poliméricas. Por exemplo, infere-se pelo gráfico que na busca de uma determinada seletividade ao hidrogênio, utilizando uma membrana polimérica específica, a sua permeabilidade já estava estabelecida (Ockwig e Nenoff , 2007). Além do mais, a inclinação da curva estava correlacionada com a diferença dos diâmetros moleculares das espécies constituintes da mistura. Portanto, ele concluiu que o coeficiente de difusão governava a capacidade de separação da membrana polimérica para o par de gases em questão. Finalmente, apesar de se esperar que o limite superior seja mantido constante, talvez fosse possível elevar a curva, a medida que polímeros com estruturas e propriedades melhoradas surgissem na literatura,

consequentemente, otimizando a relação seletividade e permeabilidade (Robeson, 1991).

Alguns anos mais tarde, Freeman (1999) afirmou que esse limite superior iria se manter como um ponto final de máximo balanço entre seletividade e permeabilidade mesmo com o advento de novos polímeros. Freeman justificou que estes dois parâmetros estavam relacionados com as propriedades intrínsecas dos materiais poliméricos e para se conseguir melhores combinações de seletividade e permeabilidade, exigir-se-ia buscar por materiais com propriedades diferentes. A Figura 2.7 mostra o fator de separação contra permeabilidade de misturas binárias contendo hidrogênio para diversos tipos de membrana sobrepostos sobre curvas de limite superior das mesmas misturas binárias considerando uma membrana polimérica.

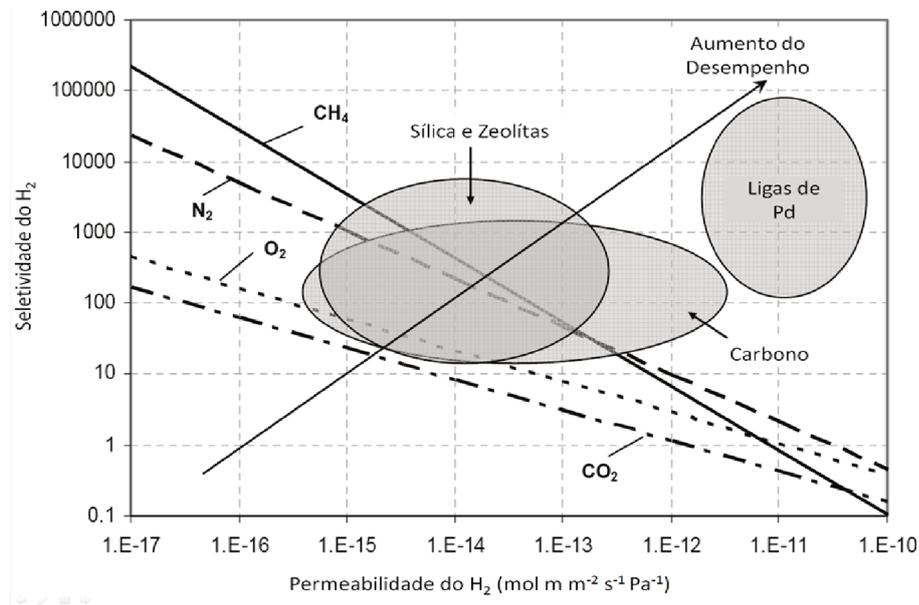


Figura 2.7: Dados de seletividade contra permeabilidade do hidrogênio de diversos tipos de membrana sobrepostos no gráfico de curvas de limite superior de misturas binárias contendo hidrogênio considerando uma membrana polimérica (adaptado de Mcleod, 2008).

Ao se observar a Figura 2.7 pode-se comparar o desempenho da seletividade em função da permeabilidade ao H₂ de diversos tipos de membrana. E pode-se inferir que o limite superior de todas estas membranas para determinados tipos de misturas binárias contendo o hidrogênio está acima do limite das membranas poliméricas. Além do mais, de todos os materiais presentes representados, as ligas de paládio apresentam o melhor desempenho.

Crítérios para escolha de seletividade e permeabilidade em membranas são complexos e dependem do nível de purificação requisitado e da produtividade exigida no

processo (Koros e Mahajan, 2000).

A seletividade e permeabilidade são importantes parâmetros para se medir o desempenho de uma membrana, porém ainda existem outros critérios que devem ser levados em conta para se escolher uma membrana. Como os custos com o tipo de material escolhido e com os métodos de fabricação de membranas. Além disso, novas tecnologias de separação de hidrogênio em membranas propõem utilizar ligas ou depositar uma fina camada da membrana separadora em suportes, para baratear o custo e ganhar em permeseletividade (Gallucci et al.,2013).

2.3.2.3 Ligas metálicas

As ligas metálicas são utilizadas para melhorar as características das membranas de metais, como rigidez, fragilidade e durabilidade. Além disso, ligas podem ter permeabilidade ao H₂ melhor do que a de metais puros.

Uma liga é composta do seu metal principal e de um ou mais elementos adicionados a ela que podem ser Fe, Mn, Mo, Cu, Ni, Ga, Ge, Sn, Si,W, La, Be, Co, Cr e Al que são os mais comuns para a fabricação de ligas. As ligas metálicas compostas de alguns elementos do grupo IV (Zr, Ti, Hf) e V (V, Nb, Ta) possuem alta permeabilidade ao H₂. Existem estudos que mostram que pequenas quantidades de Zr, Mo, Ru e Rh impedem a fragilização da membrana (Gallucci et al.,2013). Além dessas ligas, outros estudos mostram que ligas compostas de Cu, Ni, Ag, ou Fe diminuem a suscetibilidade da contaminação da superfície da membrana por H₂S, CO e H₂O (Ockwig e Nenoff , 2007; Uemiya et al., 1991).

2.3.2.4 Suporte

Membranas auto-suportadas precisam ter filmes mais espessos (maiores que 50 μm) para manterem um mínimo de estabilidade mecânica, porém, quanto maior espessura da membrana maior é o custo, pois, normalmente o elemento do material costuma ser raro. Além disso, quanto maior a espessura maior a seletividade, porém, menor a permeabilidade, assim sendo membranas auto-suportadas possuem a principal desvantagem de possuírem baixa permeância ao hidrogênio, devido à espessura do metal denso (Pandey

e Chauhan, 2001).

Para se resolver a dualidade seletividade e permeabilidade, além da fragilidade mecânica, uma fina camada da membrana é depositada sobre um suporte. Esta técnica possui a vantagem de diminuir os custos, pois, geralmente, o material do suporte é mais barato do que o da membrana, além de aumentar a permeabilidade sem perder tanto em seletividade. Apesar disto, o custo do suporte também deve ser levado em consideração, pois ele depende do tamanho dos poros do suporte. Quanto mais fina for a camada da membrana a ser depositada, menor deverá ser o tamanho dos poros do suporte, e então maior será o custo do material (Gallucci et al., 2013).

Os principais tipos de materiais porosos utilizados como suporte são o metálico e o cerâmico. Os suportes cerâmicos tipicamente fornecem uma melhor superfície de qualidade para as membranas como camadas mais finas, porém esse tipo de suporte é mais frágil. Normalmente, os suportes cerâmicos estão disponíveis comercialmente em forma de tubos ou fibra oca. Os suportes metálicos são os mais usados por serem mais robustos, porém com baixa qualidade de superfície em relação aos cerâmicos (Gallucci et al., 2013).

2.3.3 Membranas para separação de hidrogênio

Uma outra maneira de classificar as membranas de separação é dividi-las em orgânicas, inorgânicas e híbridas. As membranas orgânicas são subdivididas em poliméricas e de constituintes biológicos. Por sua vez, as inorgânicas se subdividem em membranas metálicas de fase densa, e em membranas cerâmicas, podendo ser porosas ou não porosas. E além destas, existem membranas com características de orgânicas e inorgânicas que são chamadas de membranas híbridas (Lu et al., 2007). Nos itens a seguir, são apresentado diversos tipos de membranas com potencial no uso de separação de hidrogênio.

2.3.3.1 Membranas metálicas densas

Existem muitos estudos na literatura que relatam o mecanismo de permeação de hidrogênio em membranas metálicas densas. Segundo Ockwig e Nenoff (2007), a per-

meação de H_2 em membranas metálicas ocorre devido ao mecanismo de condução de prótons e elétrons livres através do metal, começando pela dissociação do hidrogênio em um íon H^+ e um elétron, depois difusão e, por fim, com a associação dos íons e elétrons no lado do produto. Entretanto, para outros autores a permeação obedece o mecanismo solução-difusão em que a molécula de H_2 se dissocia em 2 átomos de H no processo de permeação e posterior associação destes átomos no lado de saída da membrana (Gallucci et al., 2013; Yun e Oyama, 2011). As etapas e conceitos do mecanismo de permeação de hidrogênio em metais são descritas abaixo e podem ser visualizadas conforme mostra a Figura 2.8.

1. Difusão molecular do hidrogênio do seio do gás para a superfície da membrana de paládio;
2. Adsorção dissociativa reversível na superfície do paládio;
3. Dissolução do hidrogênio atômico no seio do metal;
4. Difusão do hidrogênio atômico através do seio do metal;
5. Associação do hidrogênio na superfície do metal;
6. Dessorção do hidrogênio molecular na superfície;
7. Difusão molecular do hidrogênio da superfície da membrana de paládio para o seio do gás.

As membranas metálicas densas podem ser subdivididas em membranas de metais puros, membranas a partir de ligas metálicas ou membranas amorfas (Ockwig e Nenoff , 2007).

2.3.3.2 Metais puros

Membranas metálicas densas são estáveis termicamente a altas temperaturas e apresentam alta seletividade e permeabilidade ao hidrogênio, conseqüentemente, obtendo uma alta pureza para o H_2 na corrente de produto.

Membranas de paládio

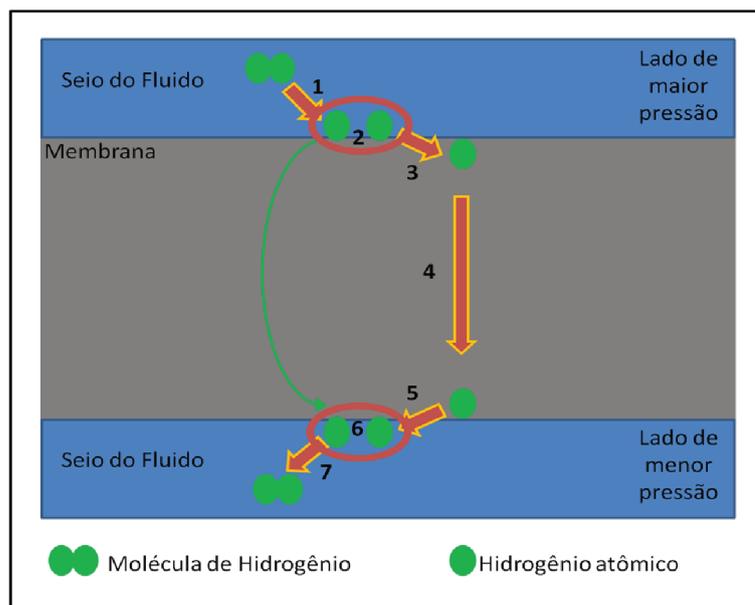


Figura 2.8: Etapas do processo de permeação de hidrogênio em membranas de paládio.

O paládio é o metal referência no campo de separação de hidrogênio com membranas e inúmeros estudos estão disponíveis na literatura. Entretanto, ainda existe uma série de questões que fazem com que esse metal ainda não seja viável economicamente em processos industriais de larga escala, apesar de ser um dos materiais de separação de hidrogênio mais promissores.

Alguns metais da tabela periódica pertencentes ao grupo 8B (níquel, paládio e platina) e mais alguns metais de outros grupos são capazes de dissociar e dissolver o hidrogênio. Entretanto, dentre todos os metais o Pd é o mais permeseletivo ao H_2 entre os metais, porque é o que possui a maior solubilidade ao H_2 e uma alta permeabilidade em uma ampla faixa de temperatura (Lewis, 1967), como demonstrado na Figura 2.9. Além dessas características, o Pd possui custo razoável na fabricação de membranas, estabilidade térmica e resistência ao fluxo de H_2 por vários meses (Zhang et al., 2008).

As propriedades do paládio o tornaram um dos metais mais estudados quando se visa membranas para separação de hidrogênio. Muitos estudos sobre métodos de fabricação, aplicabilidade em reatores de membrana e modelagem computacional encontram-se disponíveis na literatura. Entretanto, ainda há muito o que se desenvolver, pois existem alguns pontos a serem melhorados na utilização das membranas de paládio no processo de separação de H_2 .

Primeiramente, existe uma discussão sobre a resistência do Pd à contaminação

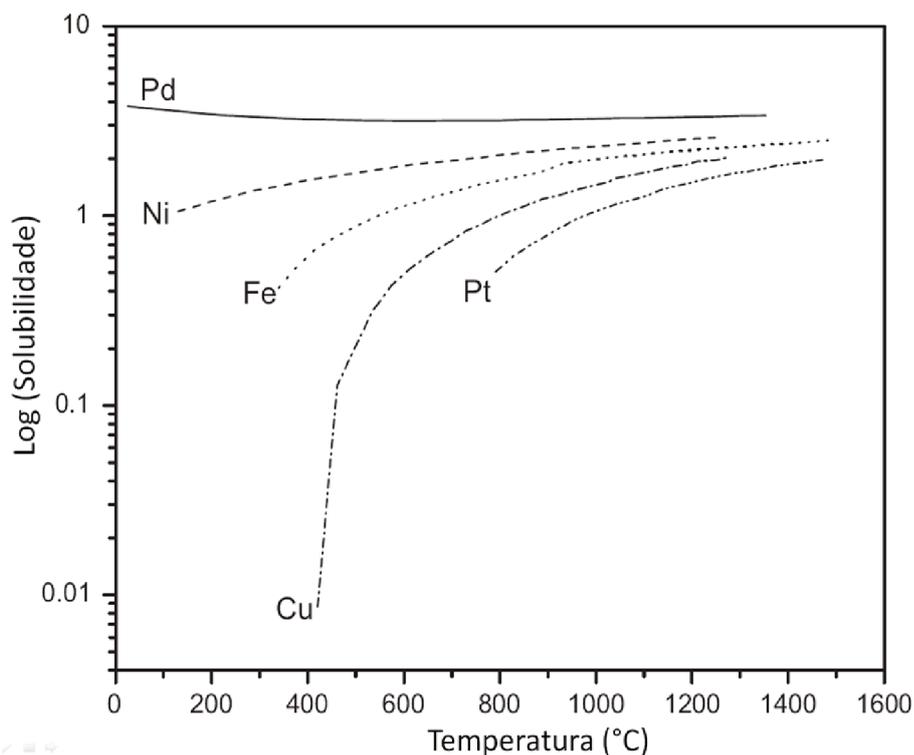


Figura 2.9: Solubilidade o hidrogênio em alguns metais (Yun e Oyama, 2011).

por alguns gases residuais. Yun e Oyama (2011) dizem que as membranas de Pd e ligas de Pd são resistentes a contaminação por esses gases, diferentemente de Lu et al. (2007), que dizem haver uma deposição de H_2S , CO e espécies carbonáceas na superfície da membrana. Bryden e Ying (2002) afirmam que membranas a base de Pd são suscetíveis a contaminação por H_2S , CO, tiofenóis, Cl_2 e I_2 , reduzindo a permeabilidade, devido ao fato de que a energia de interação da superfície da membrana ser mais estável com os contaminantes do que com o hidrogênio. Para Gallucci et al. (2013), as membranas de Pd podem ser envenenadas por compostos como enxofre, monóxido de carbono, água, cloro, hidrocarbonetos, etc.

Outro problema com as membranas de paládio acontece na presença de ferro, em que elas apresentam a formação de furos microscópicos, na sua superfície com ciclos de operação, o que diminui a solubilidade ao H_2 na superfície. Além disso, é necessária uma membrana autosuportada de Pd ultra fina para maximizar o fluxo de H_2 (Ockwig e Nenoff, 2007).

Além dos problemas mencionados, sabe-se que o paládio é um dos metais preciosos mais caros o que torna as membranas a base deste metal menos atrativas eco-

nomicamente em relação às aquelas que usam outros metais e principalmente outros tipos de compostos, como as poliméricas. Entretanto, de todos os problemas mencionados, o maior deles é a fragilização da estrutura da membrana. Essa fragilização acontece quando a membrana a base de paládio é submetida ao fluxo de H_2 a temperaturas abaixo de $300^\circ C$ e pressões menores que 2 MPa, o que causa o surgimento de duas fases (α e β) causando o descolamento de cepas da estrutura do metal, conseqüentemente, ocorre uma perda de solubilidade e de estabilidade mecânica (Gallucci et al., 2013; Yun e Oyama, 2011; Lu et al., 2007).

Essas questões têm incentivado pesquisadores a adicionarem outros metais junto ao paládio, na fabricação de membranas de ligas de paládio para evitar a fragilização. Outros sugerem a deposição de uma fina camada de paládio sobre um suporte poroso, ou mesmo buscar outros tipos de materiais mais baratos e permeseletivos para separação de hidrogênio.

Outros metais para separação de hidrogênio

Os metais refratários do grupo 5B da Tabela periódica (Vanádio, Nióbio e Tântalo) possuem uma permeabilidade ao hidrogênio maior que a do paládio a baixas temperaturas, além de serem mais tolerantes a altas temperaturas, mais abundantes e conseqüentemente com menor custo (Ockwig e Nenoff , 2007). Entretanto, a produção de membranas com apenas esses metais (componentes puros) é prejudicada devido à alta fragilização produzida em temperaturas ambientes na presença de 6,9 bar de hidrogênio ou pelas pobres propriedades de superfície, devido à formação de camadas de óxidos na superfície que funcionam como uma barreira que reduzem o transporte de hidrogênio através do metal (Gallucci et al., 2013). Baixa dissociação e associação do gás hidrogênio nas superfícies desses metais diminuem o fluxo. Formação de óxidos passivos bastante estáveis na superfície que impedem a dissociação, associação e difusão. Se não houver uma modificação na superfície desses metais, a separação do H_2 se torna prejudicada (Ockwig e Nenoff , 2007).

O problema da fragilização da membrana de paládio é resolvido quando se faz ligas com esses metais, o que as tornam boas candidatas para a purificação de hidrogênio com membranas. Quando o paládio ou suas ligas são aplicados sobre a superfície desses metais refratários, a permeação de hidrogênio é facilitada, pois as tais camadas que barram

o transporte são removidas. A Figura 2.10 mostra a permeabilidade de vários metais quando os problemas de superfície são solucionados.

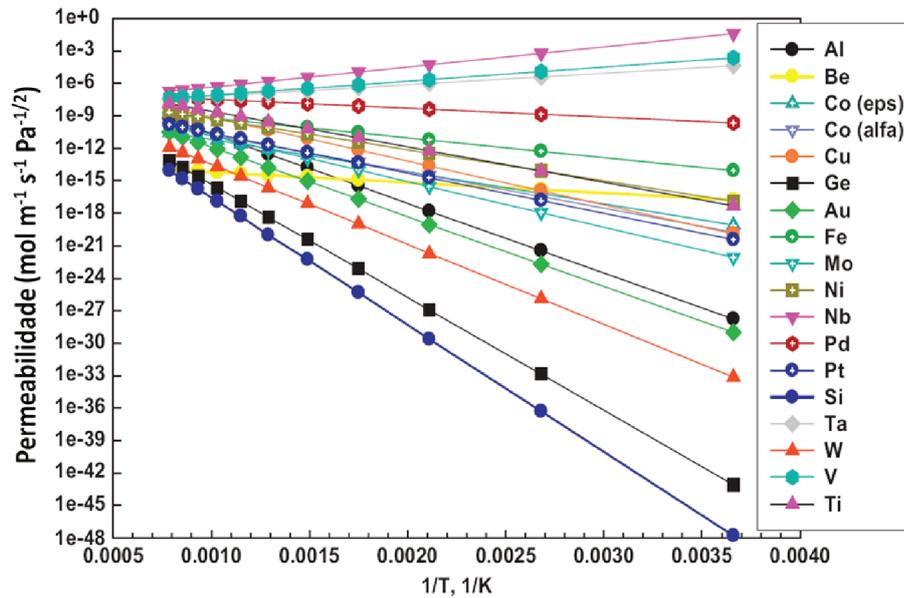


Figura 2.10: Permeabilidade do hidrogênio em vários metais como função da temperatura (Gallucci et al., 2013).

Existe uma grande possibilidade de combinações desses metais e a modelagem pode ajudar a identificar a melhor combinação de metais para produzir essas membranas com melhor permeabilidade, baixa fragilização e baixo custo (adaptado de Gallucci et al., 2013).

2.3.3.3 Ligas de paládio

As ligas de paládio possuem uma excelente permesletividade e razoável estabilidade mecânica (Lu et al., 2007). As ligas desse metal podem apresentar um ou dois metais a mais associados ao Pd, sendo formadas ligas binárias e ternárias, respectivamente. As ligas binárias possuem uma permeabilidade que depende da média das distâncias das ligações existentes nos interstícios da liga formada, pois a difusão do átomo de hidrogênio depende dos espaços existentes entre os interstícios da estrutura cristalina (Yun e Oyama, 2011; Holleck, 1970). A Figura 2.11 mostra a relação da razão de permeação de H₂ em algumas ligas, em relação ao Pd puro, pela distância de ligação entre os átomos do composto.

A média da distância das ligações entre os átomos de Pd-Ru (0,265 nm) são

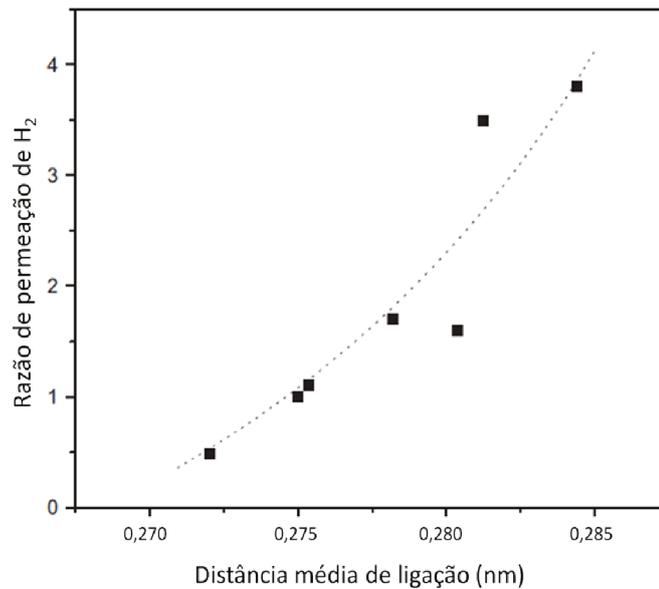


Figura 2.11: Razão de permeação de hidrogênio, em relação ao Pd puro, contra a distância média de ligação entre os átomos da liga de Pd a temperatura de 673 K (adaptado de Yun e Oyama, 2011).

menores do que as do paládio entre si (0,275 nm), logo, a permeabilidade daquela é menor, porém, 80% mais rígida. Já o contrário do que acontece na liga Pd-Ag, em que a permeabilidade é maior devido a maior distância de ligação dos dois metais (0,289 nm). Ligas de Pd-Ag apresentam uma solubilidade maior ao hidrogênio quando se aumenta a quantidade de prata em peso presente na liga, entretanto a difusividade diminui, sendo que, o resultado é um valor da permeabilidade 1,7 vezes maior numa liga de Pd-Ag, com 23% de prata, em relação Pd auto-suportado, ambas na temperatura de 673 K (Yun e Oyama, 2011). Valores de permeância para o paládio puro comparados com algumas ligas do metal podem ser visualizados na Tabela 2.3.

Segundo Yun e Oyama (2011), a distância de ligação de cada metal é: Pd(0,275 nm), Y(0,355 nm), Ag(0,289 nm), Ce(0,365 nm), Cu(0,256 nm), Au(0,288 nm), Ru(0,265 nm) e In(0,325 nm). A Tabela 2.3 mostra como a porcentagem em peso de determinado metal em ligas de paládio interfere na distância média das ligações atômicas, consequentemente, o que influencia diretamente no fluxo de permeação final.

Tabela 2.3: Comparação da permeância ao hidrogênio em algumas ligas de paládio (adaptado de Yun e Oyama, 2011).

| Ligas de Pd | Porcentagem dos metais na liga | Distância média de ligação (nm) | Razão de permeância na liga de Pd (nm) |
|-------------|--------------------------------|---------------------------------|--|
| Pd | 0 | 0,275 | 1,0 |
| Pd-Y | 6,6 | 0,281 | 3,5 |
| Pd-Y | 10 | 0,284 | 3,8 |
| Pd-Ag | 23 | 0,278 | 1,7 |
| Pd-Ce | 7,7 | 0,280 | 1,6 |
| Pd-Cu | 10 | 0,272 | 0,48 |
| Pd-Au | 5 | 0,275 | 1,1 |
| Pd-Ru-In | 0,5 ; 6 | 0,278 | 2,8 |
| Pd-Ag-Ru | 30 ; 2 | 0,279 | 2 |
| Pd-Ag-Ru | 19 ; 1 | 0,278 | 2,6 |

2.3.3.4 Membranas de paládio suportadas

As membranas densas de paládio auto-suportadas apresentavam espessuras entre 50 e 100 μm o que as tornavam muito caras e com baixa permeância e estabilidade mecânica. Com o objetivo reduzir custos e problemas operacionais, além de aumentar a taxa de permeação do hidrogênio, o paládio tem sido depositado em suportes mesoporosos (Lu et al., 2007). As atuais membranas de paládio são formadas por uma fina camada ($<20 \mu\text{m}$) de paládio ou liga de paládio, depositada sobre um substrato cerâmico poroso ou metálico. Apesar do suporte metálico poroso ter um custo mais elevado que o cerâmico, aquele permite a identificação de rupturas na estrutura mais facilmente (Sjardin et al., 2006). A Figura 2.12 mostra uma imagem tirada no MEV de uma fina camada de Pd de 3,3 μm suportada em alumina.

A espessura da membrana de Pd em suporte cerâmico poroso (por exemplo, Al_2O_3) pode ser reduzida em vários micrômetros sem perda da estabilidade e aumento de permeância.

2.4 Modelagem da Permeação de Hidrogênio em Membranas

As primeiras medidas de permeabilidade de hidrogênio em metais começaram em 1860, com os trabalhos de Deville e Troost, em experimentos com ferro e platina,

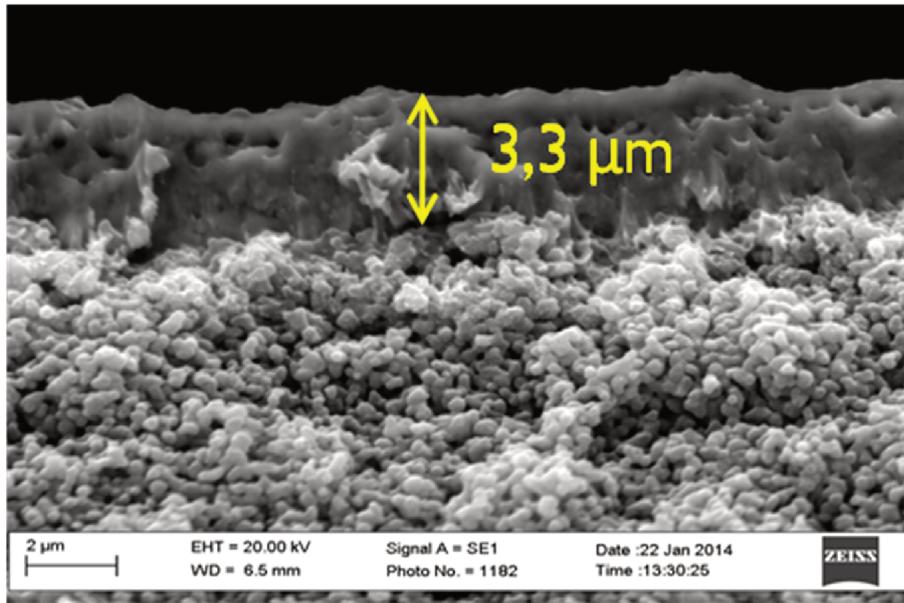


Figura 2.12: Imagem de uma camada de Pd de 3,3 μm de espessura sobreposta a um suporte de alumina (adaptado de Gil et al., 2015).

sendo que o fluxo de hidrogênio era praticamente cessado quando o metal era resfriado e liberado quando se submetia o metal ao aquecimento (McLeod, 2008). Desde então, muito se descobriu sobre a permeabilidade de variados gases em muitos outros materiais. A idéia nas próximas linhas é apresentar ao leitor os principais estudos que culminaram nos modelos matemáticos que são utilizados hoje para predizerem o fluxo de hidrogênio em membranas de paládio.

Adolf Fick, em 1855, observou que havia uma semelhança do processo de transferência de massa em soluções com o processo de condução de calor estudado, alguns anos antes, por Fourier em 1822. Surgiu, então, a teoria matemática de difusão conhecida como a primeira lei de Fick, baseada na hipótese de que a taxa de difusão de um soluto através da seção transversal de uma unidade de área do meio é proporcional ao gradiente de concentração do soluto (Crank, 1968), conforme a Equação 2.6 a seguir.

$$J = -D\nabla C \quad (2.6)$$

sendo, J a taxa de transferência de massa por unidade de área, D o coeficiente de difusão e ∇C o gradiente de concentração da substância em difusão em um meio anisotrópico, medido nas três coordenadas espaciais. O sinal negativo na Equação 2.6 deve-se ao fato da difusão ocorrer na direção oposta ao aumento da concentração. Considerando o meio

isotrópico, o fluxo é unidimensional e ocorre na direção do comprimento (L), que é normal à seção transversal. Portanto, considerando a Equação 2.6 em relação ao comprimento (L), tem-se a Equação 2.7 abaixo.

$$J = -D \frac{dC}{dL} \quad (2.7)$$

Por meio dos estudos de Henry em 1803, com medidas de concentração de dióxido de carbono em água, soube-se, então, que a solubilidade de um gás era diretamente proporcional a sua pressão parcial (Carrol et al., 1991). Surgindo, assim constante de solubilidade de Henry (H), dada pela Equação 2.8 abaixo.

$$H = \frac{C}{P} \quad (2.8)$$

em que H é a constante de solubilidade da lei de Henry, C é a concentração do soluto na fase líquida e P é pressão parcial do soluto no gás.

Exner e Stefan, em meados de 1870, mostraram que a permeação de gases em um filme de sabão podia ser relacionada ao produto da constante de solubilidade de Henry (H), pelo coeficiente de difusão de Fick (D). Em 1891, Kaiser provou que o fluxo de dióxido de carbono por um material de borracha poderia ser predito por essa relação, que mais tarde recebeu o nome de permeabilidade da membrana. Outros experimentos provaram que haveria um expoente na pressão parcial da Equação 2.8, que variava a depender do material e de uma série de condições operacionais, como temperatura, pressão e superfície do material (Stannett, 1978). Em meados de 1910, Sievert modificou a equação da solubilidade de Henry, baseado em testes de absorção de hidrogênio em metais, adicionando um expoente n igual a 0,5 à pressão parcial de hidrogênio na fase gasosa (Hurlbert e Konecny, 1961). A constante de proporcionalidade é conhecida como a lei de Sievert para a difusão de um gás em um metal, e pode ser escrita conforme a Equação 2.9 a seguir.

$$K_s = \frac{C}{P_{H_2}^{0,5}} \quad (2.9)$$

em que K_s é a constante de solubilidade de Sievert e P_{H₂} é pressão parcial de hidrogênio. A lei de Sievert prevê que, se a difusão através do seio do metal for a etapa limitante, a concentração de hidrogênio permeado pela membrana é diretamente proporcional à raiz

quadrada da pressão parcial de hidrogênio no lado do retentato (lado de maior pressão).

A utilização de membranas de paládio e suas ligas já era de conhecimento pela comunidade científica e em 1956 foi patenteada a primeira membrana de liga de paládio por Hunter (1956). Entretanto, havia uma discussão na comunidade científica sobre o valor do expoente n . Trabalhos experimentais posteriores, mostraram que o expoente das pressões parciais de hidrogênio não era exatamente 0,5. Hurlbert e Konecny (1961) mostraram que para uma membrana de paládio, de espessura maior que $20 \mu\text{m}$, em condições operacionais de queda de pressão parcial de hidrogênio nos dois lados da membrana variando em um intervalo de 1 a 7 atm e temperaturas acima de 623 K, o expoente n da pressão era igual a 0,68. Hoje, sabe-se que o expoente n , da equação de Sievert, pode variar de 0,5 a 1, sendo que, quando o expoente n é igual a 0,5 a difusão é a etapa limitante, porém, quando n é algum valor próximo de 1, maior é a resistência devido às outras etapas de permeação de hidrogênio (Basile et al, 2008).

Pesquisadores, sabendo do custo e raridade do paládio, começaram a buscar outros metais para formarem as ligas de paládio, sendo um desses metais a prata. Holleck (1969) mostrou que, no intervalo de temperatura de 260 a 640 °C, o fator pré-exponencial do coeficiente de difusão (D_0) e a energia de difusão (E_{diff}) variavam com o aumento da fração mássica (X_{Ag}) de prata presente na liga.

Conrad et al. (1974) apontaram para as diferenças de adsorção de hidrogênio atômico medida pelo grau de cobertura (θ) na superfície da estrutura cristalina do paládio Pd (1 1 0) e Pd (1 1 1). No mesmo ano, Kings e Wells (1974) propuseram um mecanismo cinético de quimissorção do nitrogênio em uma superfície de tungstênio, posteriormente utilizado para a modelagem da adsorção do hidrogênio na superfície do paládio.

Kahn et al. (1978) propuseram um modelo cinético que abrangia a difusão como etapa limitante e um domínio onde a penetração e a recombinação dos átomos de hidrogênio (H) na superfície são etapas consideradas como importantes no processo de permeação de hidrogênio. Behm (1980) estudou as propriedades energéticas, cinéticas e estruturais do hidrogênio quimissorvido na superfície do Pd (1 0 0) e notou que a dessorção dos átomos de hidrogênio era influenciada pela temperatura. Ele propôs uma equação para a taxa de dessorção fazendo uma análise de valores de energia de interação entre os átomos de hidrogênio emparelhados na superfície (W_{HH}) e de valores de cobertura

de superfície (θ). Além disso, Behm et al. (1982) perceberam que ocorria a saturação de hidrogênio na superfície do Pd pela formação, do que eles chamaram, de uma “sub-superfície de cobertura” a temperatura de 170 K.

Henis e Tripodi (1981) desenvolveram um modelo de predição de fluxo de hidrogênio, em membranas assimétricas de fibra oca sobre um suporte polimérico, baseado nas resistências da membrana e do suporte, fazendo uma analogia às resistências de circuitos elétricos. Esse modelo é conhecido como Modelo de Resistência (MR), o seu princípio e parte da modelagem estão brevemente explicitados nas próximas linhas. A taxa de permeação de determinada espécie de uma mistura gasosa poder ser representada pela Equação 2.10 a seguir.

$$Q_i = \frac{\Delta C_i}{R_i} \quad (2.10)$$

sendo, ΔC_i o gradiente de concentração da espécie e R_i a resistência à permeação. A resistência do material a ser permeado é dada pela Equação 2.11 abaixo.

$$R_i = \frac{l}{p_i A} \quad (2.11)$$

sendo, l a espessura do meio poroso, p_i a permeabilidade da espécie gasosa no material poroso e A a área da seção transversal ao fluxo. A Figura 2.13 representa o esquema de uma membrana polimérica composta e o seu circuito de resistências.

A Figura 2.13(a) mostra o esquema da membrana (1) sobre o suporte, este por sua vez possui uma fase densa (2), os seus poros superficiais (3) e uma matriz porosa (4). A Figura 2.13 (b) mostra as resistências da membrana, da fase densa do suporte, dos poros superficiais do suporte e da matriz porosa do suporte, R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , respectivamente. A resistência da matriz porosa é muito baixa em relação às outras resistências e pode ser considerada nula. Então, a resistência total ao fluxo de permeação é dada pela Equação 2.12 .

$$R_T = R_1 + \frac{R_2 R_3}{R_2 + R_3} \quad (2.12)$$

Finalmente, o fluxo total Q_T pode ser determinado para o modelo de resistência

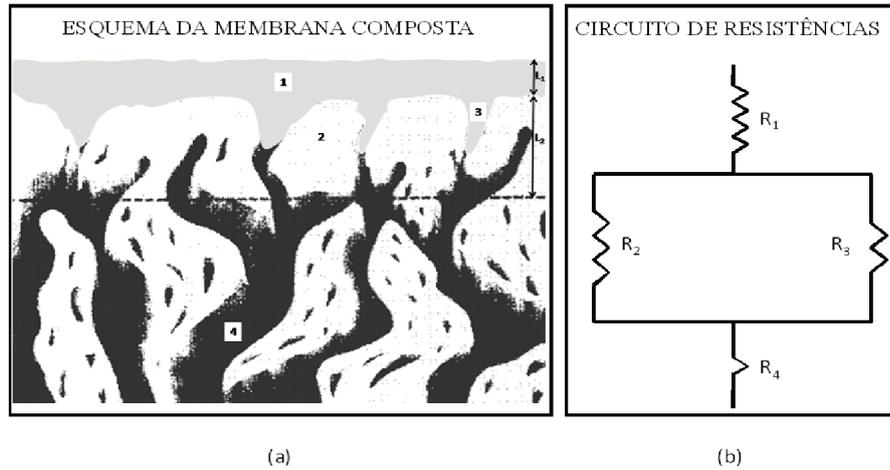


Figura 2.13: (a) esquema de uma membrana polimérica composta ; (b) circuito que representa as resistências da membrana e suporte, análogo a um circuito elétrico (adaptada de Henis e Tripodi, 1981).

da membrana usando as equações (2.11), (2.12) na equação (2.10), resultando na Equação 2.13.

$$Q_{T,i} = \Delta P_i \left(\frac{l_1}{p_{1,i} A_1} + \frac{l_2}{p_{2,i} A_2 + p_{3,i} A_3} \right)^{-1} \quad (2.13)$$

sendo ΔP_i a diferença de pressão parcial através da membrana composta para a espécie i . Segundo os autores, a presença de contaminantes na superfície da membrana e a variação das condições operacionais de pressão e temperatura afetam a permeação e as propriedades mecânicas da membrana. Assim sendo, o MR mostrou-se eficiente e novos trabalhos de modelagem de permeação surgiram inspirados neste trabalho.

Pick e Sonnenberg (1985) contribuíram significativamente para o entendimento da interação do hidrogênio atômico e molecular com o metal por meio de um modelo simples que incluía a concentração e potenciais de superfícies. Eles idealizaram um diagrama de potencial de energia para o hidrogênio ao permear o metal, como pode ser visualizado na Figura 2.14.

Na Figura 2.14, as energias de ativação do hidrogênio para a dessorção, transição superfície-seio, seio superfície e difusão são E_{des} , E_{s-b} , E_{b-s} e E_{diff} , respectivamente. Os calores de adsorção e absorção são ΔH_{ads} e ΔH_{abs} , respectivamente. Além disso, eles

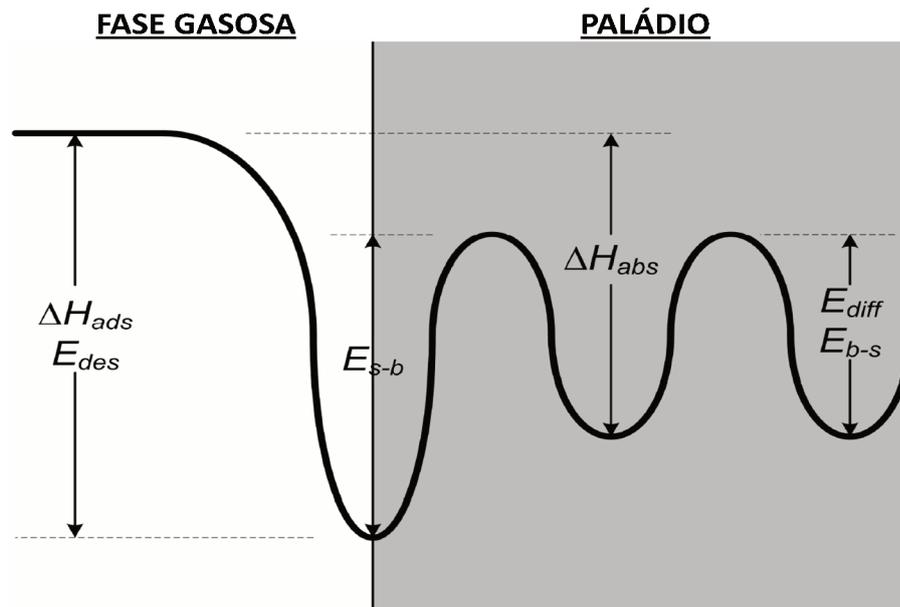


Figura 2.14: Diagrama de potencial energético para o hidrogênio ao permear o paládio (adaptado de Mcleod, 2008).

destacaram que pequenas quantidades de impurezas causam diferenças de interação do hidrogênio molecular e atômico com a superfície do metal, portanto, alterando a energia necessária para que ocorra determinada etapa do processo de permeação no metal.

Pinnau et al. (1988) utilizaram o Modelo de Resistência (RM) para mostrar a importância de considerar a resistência do suporte quando se têm membranas ultrafinas suportadas e se deseja calcular o fluxo de hidrogênio predito.

Os estudos de Shu et al. (1991) foram de grande contribuição para o entendimento da permeação de hidrogênio em membranas de paládio e sua aplicação em modelos de reatores. Enquanto isso, Uemiya et al. (1991) observaram como a espessura, e a adição de prata e cobre em ligas de Pd influenciavam na seletividade e permeação de hidrogênio em membranas de Pd suportadas em tubos de vidro.

Ward e Dao (1999) analisaram a influência das etapas de difusão, dessorção e transferência de massa, no lado do permeado, no fluxo de hidrogênio em membranas de paládio auto-suportadas, a partir de um modelo que considera todas as etapas de permeação de hidrogênio no metal.

Guazzone et al. (2006) fizeram uma regressão não-linear dos dados experimentais de permeação de hidrogênio em membranas compostas de paládio e aço inoxidável, e compararam os valores do expoente n obtido pela regressão com $n = 0,5$ da lei de Sievert.

Observaram que os valores de n variavam com a temperatura e poderia ser influenciado pela resistência do suporte.

Iwuchukwu e Sheth (2008) acrescentaram à modelagem de Ward e Dao (1999) o fluxo de Knudsen e Poisuille considerando o suporte de alumina e obtiveram que a espessura ótima da membrana e do suporte são $18 \mu\text{m}$, respectivamente, de acordo com especificações comerciais.

Caravella et al. (2008) consideraram, na modelagem de Ward e Dao (1999), o efeito de uma mistura multicomponente com hidrogênio e a presença de um suporte de alumina com várias camadas, através as equações de Maxwell-Stefan.

Rossi et al. (2011) propuseram um modelo de permeação de hidrogênio em membranas de Pd suportadas. Foram consideradas as resistências do seio do paládio, camadas de suporte, e cinéticas de dessorção e adsorção na presença de contaminantes na superfície do Pd, através de equações de transferência de massa, momentum e balanço de energia.

3 MODELAGEM DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MEMBRANAS DE PALÁDIO APLICADA A UM MODELO DE REATOR DE MEMBRANA

Este capítulo apresenta as equações algébricas não lineares e as equações diferenciais ordinárias utilizadas para representar a permeação de hidrogênio em membranas de paládio e o modelo do reator com membrana, respectivamente, bem como as estratégias utilizadas para a resolução delas. Na parte da modelagem da membrana, é apresentado o modelo de permeação de H_2 em membranas segundo a lei de Sievert, que considera apenas a etapa de difusão pela membrana metálica de paládio. Posteriormente, foram apresentadas todas as etapas do processo de permeação de hidrogênio segundo o modelo proposto por Ward e Dao(1999) e uma adaptação do modelo de Sievert, e, subsequente a isso, a estratégia utilizada na resolução dessas equações não lineares. Então, foi acoplado ao modelo as equações que representam o fluxo de hidrogênio que permeia o suporte e o método de resolução destas. Na parte do modelo do reator, são apresentadas as equações representativas das reações de reforma a vapor do metano, baseadas nas cinéticas de Xu e Froment (1989). Por fim, é apresentado o modelo matemático do reator de membrana que contempla os modelos de membrana proposto por Lin et al. (2003) e os modelos de permeação de hidrogênio em membranas de paládio descritos anteriormente.

3.1 Modelo de difusão de Sievert

O fluxo de hidrogênio J_H por difusão em sólidos porosos pode ser descrito pela primeira lei de Fick, como apresentado a seguir pela Equação 3.1.

$$J_H = -D_{H_2} \nabla C_{H_2} \quad (3.1)$$

sendo D_{H_2} o coeficiente de difusão do hidrogênio molecular e ∇C_{H_2} o gradiente de concentração de hidrogênio. O sinal negativo na Equação 3.1 deve-se ao fato da difusão ocorrer na direção oposta ao aumento da concentração. Abrindo a Equação 3.1 em termos de derivadas nas três direções tem-se a Equação 3.2.

$$J_H = -D_{H_2} \left(\frac{\partial C_{H_2}}{\partial x} + \frac{\partial C_{H_2}}{\partial y} + \frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} \right) \quad (3.2)$$

Considerando a difusão unidimensional e que x varia ao longo da espessura da membrana, a Equação 3.2 é simplificada na Equação 3.3.

$$J_H = -D_{H_2} \frac{dC_{H_2}}{dx} \quad (3.3)$$

Quando a taxa de superfície ou taxa de transporte de massa são as etapas limitantes, a lei de Henry pode ser usada, conforme apresentado na Equação 3.4.

$$H_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{P_{H_2}} \quad (3.4)$$

onde, H_{H_2} é a constante da lei de Henry que depende da concentração do soluto, solvente e da temperatura. Quando a concentração na lei de Henry é substituída na Equação 3.3, o resultado é a Equação 3.5.

$$J_H = D_{H_2} H_{H_2} \frac{P_{H_2,h} - P_{H_2,l}}{\Delta x} \quad (3.5)$$

em que $P_{H_2,h}$ e $P_{H_2,l}$ são a pressão parcial de hidrogênio no lado de alta pressão (alimentação) e o lado de baixa pressão (permeado), respectivamente e Δx é a espessura da camada de metal. Quando a difusão através do seio do metal é a etapa limitante, a lei de Sievert, Equação 3.6 pode ser aplicada no lugar da constante de Henry, Equação 3.4.

$$K_s = \frac{C_{H_2}}{P_{H_2}^{0,5}} \quad (3.6)$$

onde K_s é conhecida como a constante ou solubilidade da lei de Sievert. Quando a lei de Sievert, Equação 3.6, é substituída na primeira lei de Fick unidimensional, Equação 3.3, obtém-se como resultado fluxo de hidrogênio predito pela lei de Sievert conforme a

Equação 3.7.

$$J_H = p \times \frac{P_{H_2,h}^{0,5} - P_{H_2,l}^{0,5}}{\Delta x} \quad (3.7)$$

O produto de $D_{H_2}K_s$ é definido como permeabilidade (p), quando a difusão é a etapa controladora. Assim, o modelo de fluxo de hidrogênio segundo a lei de Sievert prevê que o fluxo obedece uma relação não linear, com o expoente da diferença de pressão, nos dois lados da membrana, elevado a 0,5.

3.2 Modelo de permeação de hidrogênio em membranas de paládio segundo Ward e Dao (1999)

Além da difusão através da membrana, Ward e Dao (1999) consideraram outras etapas presentes no processo de permeação de hidrogênio em membranas de paládio conforme apresentado na Figura 2.8. O equacionamento está descrito nos itens 3.2.1 até a 3.2.4.

3.2.1 Transferência de massa externa

O fluxo de hidrogênio do seio da fase gasosa para camada de gás imediatamente adjacente à superfície foi modelada em ambos os lados da membrana usando o coeficiente de transferência de massa:

$$J_{TME,alta} = 2h(C_1 - C_{1s}) \quad (3.8)$$

$$J_{TME,baixa} = 2h(C_{2s} - C_2) \quad (3.9)$$

em que J é o fluxo atômico de hidrogênio do lado de alta e baixa pressão, h é o coeficiente de transferência de massa, C e C_s são a concentração de hidrogênio na fase gasosa no seio do gás e adjacente à superfície, respectivamente. A concentração de H_2 na fase gasosa está relacionada à pressão parcial pela lei dos gases ideais.

3.2.2 Adsorção dissociativa e dessorção recombinativa

Segundo Ward e Dao (1999), a taxa de adsorção atômica na superfície é considerada como o produto do coeficiente de penetração $S(\theta)$ e a taxa de bombardeamento Γ , sendo expressa de acordo com a Equação 3.10.

$$J_{Adsorção} = 2\Gamma S(\theta) \quad (3.10)$$

sendo θ a cobertura de superfície, dada pela razão de mol de hidrogênio por mol de paládio adsorvido na superfície do metal (H/Pd).

$$\Gamma = \frac{P_{H_2}^{superfície}}{\sqrt{2\pi MH_2 RT}} \quad (3.11)$$

em que MH_2 é o peso molecular de H_2 , R a constante dos gases ideais, T a temperatura, $P_{H_2}^{superfície}$ é a pressão parcial de hidrogênio no fluido próximo da interface fluido sólido. $S(\theta)$ é dependente da superfície de cobertura θ e pode ser modelado pela aproximação do equilíbrio quase-químico de King e Wells (1974), dada pela Equação 3.12.

$$S(\theta) = \frac{S_0}{1 + K_w(\frac{1}{\theta_{oo}} - 1)} \quad (3.12)$$

sendo K_w uma constante de penetração do modelo e S_0 é o coeficiente de penetração inicial. O termo θ_{oo} representa a probabilidade de dois sítios vazios adjacentes e pode ser definido pela Equação 3.13.

$$\theta_{oo} = 1 - \theta - \frac{2\theta(1 - \theta)}{1 + \sqrt{1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - e^{(w/RT)})}} \quad (3.13)$$

em que w é a energia de interação do par. Segundo Ward e Dao (1999), a taxa de dessorção é dada pela Equação 3.14.

$$J_{Dessorção} = 2N_S^2 K_{Dessorção}^0 e^{\left(\frac{-2E_{Dessorção}}{RT}\right)} \theta_{HH} \quad (3.14)$$

sendo N_S a constante que representa a concentração de Pd atômico na superfície, $K_{Dessorção}^0$ o fator pré-exponencial da taxa de dessorção, $E_{Dessorção}$ a energia de ativação da dessorção do H atômico. A probabilidade de dois sítios adjacentes ocupados, θ_{HH} , é dada pela

Equação 3.15.

$$\theta_{HH} = \theta - \frac{2\theta(1 - \theta)}{1 + \sqrt{1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - e^{(w/RT)})}} \quad (3.15)$$

3.2.3 Transição “superfície do Pd-seio do metal” e “seio do metal-superfície do Pd”

O fluxo de transição de H na superfície adsorvida para dentro do seio do metal é descrito pela Equação 3.16.

$$J_{superfície-seio} = N_S N_b K_{superfície-seio}^0 e^{\left(\frac{-E_{superfície-seio}}{RT}\right)} \theta(1 - X) \quad (3.16)$$

onde X é a concentração de hidrogênio atômico próximo à superfície do paládio, N_b é a concentração atômica de H no seio do metal, $E_{superfície-seio}$ é a energia de ativação do H atômico da transição superfície-seio, $K_{superfície-seio}^0$ é o fator pré-exponencial da taxa de transição da superfície do metal dado pela Equação 3.17.

$$K_{superfície-seio}^0 = \frac{K_{seio-superfície}^0 T^{0,25}}{10,154} \frac{1 - \theta}{\theta} \left(\frac{\theta_{HH} S_0}{S(\theta)} \right) \quad (3.17)$$

o valor de $K_{seio-superfície}^0$ pode ser estimado segundo a Equação 3.18.

$$K_{seio-superfície}^0 = \frac{\Gamma_{j0}}{3N_b(1 - \theta)} \quad (3.18)$$

onde Γ_{j0} é o fator pré-exponencial de frequência de saltos. Por analogia, o fluxo da transição de H do seio para a superfície é dada pela Equação 3.19.

$$J_{seio-superfície} = N_S N_b K_{seio-superfície}^0 e^{\left(\frac{-E_{seio-superfície}}{RT}\right)} X(1 - \theta) \quad (3.19)$$

sendo que os valores de energia de ativação do H atômico da transição superfície-seio $E_{superfície-seio}$ e seio-superfície $E_{seio-superfície}$ podem ser estimados segundo a relação dada pela Equação 3.20.

$$E_{superfície-seio} = E_{seio-superfície} + \frac{\Delta E_{Adsorção} - \Delta E_{Absorção}}{2} \quad (3.20)$$

sendo $\Delta E_{Absorção}$ e $\Delta E_{Adsorção}$, os calores de absorção e de adsorção na superfície do paládio, conforme o diagrama da Figura 2.14.

3.2.4 Difusão através do seio do metal

A difusão do hidrogênio atômico através do seio do paládio foi modelada pela expressão linear uni-dimensional da lei de Fick, conforme a Equação 3.21.

$$J_{dif} = \frac{D_H N_b}{\Delta x} (X_1 - X_2) \quad (3.21)$$

onde o Δx representa a espessura da membrana e X_1 e X_2 a razão H/Pd no seio do metal adjacente a corrente da superfície da membrana superior e inferior, respectivamente. O coeficiente de difusão, D_H , é dado por:

$$D_H = D_0 \exp(-E_{dif}/RT) \quad (3.22)$$

onde E_{dif} é a energia de ativação para a difusão do átomo de H e D_0 é o fator pré-exponencial do coeficiente de difusão. Dados para a difusão de hidrogênio em Pd têm sido reportados na literatura, existindo algumas variações. Os valores dos parâmetros D_0 e E_{dif} neste são baseados nas Equações 3.23 e 3.24 reportados por Holleck(1970) e variam com o aumento da fração mássica (X_{Ag}) de prata presente na liga. Estes dois parâmetros foram determinados no intervalo de temperatura 260-640°C (Ward e Dao, 1999).

$$D_0 = -2,65 \times 10^{-3} X_{Ag} + 2,9 \times 10^{-3} \quad (3.23)$$

$$E_{dif} = 3800 \times X_{Ag}^4 + 1500 \times X_{Ag}^2 + 5260 \quad (3.24)$$

3.2.5 Modelo simplificado de permeação de hidrogênio em membranas de Pd obedecendo a lei de Sievert

Este modelo representa a permeação de forma simplificada considerando apenas a etapa de difusão, sendo usadas algumas equações do item 3.1 com algumas consi-

derações e equações adicionais. Para dar continuidade no equacionamento neste item, é necessário estabelecer uma equação que represente a relação do hidrogênio molecular com o atômico. Para tanto, as moléculas de H_2 são dissociadas em átomos de hidrogênio pelo processo de permeação através da membrana segundo a Equação 3.25.

$$H_2(\textit{gasoso}) = 2H(\textit{atômico}) \quad (3.25)$$

Para o modelo de permeação proposto por Ward e Dao (1999), quando a reação da Equação 3.25 sob as condições de razão de hidrogênio por paládio é muito menor que um, $X \ll 1$, X é considerado igual a C_{H_2} e o inverso da constante da lei de Sievert, Equação 3.6, é descrito conforme a Equação 3.26 (Ward e Dao, 1999).

$$K_s = \frac{P_{H_2}^{0,5}}{X} \quad (3.26)$$

Para a condição de $X \ll 1$, a Equação 3.26 mostra-se uma aproximação razoável sob condições típicas de permeação em membrana (Ward e Dao, 1999). K_s pode ser obtida a partir da energia livre de Gibbs parcial molar relativa de dissolução.

$$K_s = \exp(\Delta\bar{H}_H^0/RT - \Delta\bar{S}_H^0/R) \quad (3.27)$$

onde $\Delta\bar{H}_H^0$ e $\Delta\bar{S}_H^0$ são a entalpia e entropia molar parcial relativa de dissolução em diluição infinita, respectivamente.

Como no caso da difusão, existe um grande número de medidas de solubilidade, cobrindo uma ampla faixa de valores de X . Os dados ($\Delta\bar{H}_H^0 = 2000\textit{cal/mol}$ e $\Delta\bar{S}_H^0 = 11,65\textit{cal/molK}$) relatados por Holleck (1970), se adequam ao paládio requerido em permeação de hidrogênio em membranas ($\alpha - Pd$) com $X \ll 1$ e a temperaturas moderadas a elevadas (Ward e Dao, 1999). Portanto, a partir do exposto acima encontra-se a Equação 3.28:

$$K_s = 351,6\exp(-1007/T) \quad (3.28)$$

onde as unidades de T e K_s são K e $\textit{atm}^{0,5}$, respectivamente. Então, substituindo a relação da Equação 3.26 na Equação 3.21 o fluxo de hidrogênio, modificado por Ward e

Dao (1999), que permeia o metal usando a lei de Sievert, pode, então, ser descrito pela Equação 3.29.

$$J_{dif} = \frac{N_b D_H (P_{1s}^{0,5} - P_{2s}^{0,5})}{K_s \Delta x} \quad (3.29)$$

sendo P_{1s} e P_{2s} , as pressões parciais de hidrogênio no lado de alta pressão (retentato) e baixa pressão (permeado), respectivamente. Segundo Ward e Dao (1999), a Equação 3.29 pode ser rearranjada de modo que possa fornecer a análise de permeabilidade (p), considerando ambos os lados da Equação 3.30 a seguir.

$$p = \frac{J_H \Delta x}{(P_{1s}^{0,5} - P_{2s}^{0,5})} = \frac{N_b D_H}{K_s} \quad (3.30)$$

3.3 Resolução das equações não lineares que representam a permeação de hidrogênio através da membrana

Das equações algébricas não lineares apresentadas no item 3.2 anterior baseadas no modelo de Ward e Dao (1999), tem-se um conjunto de variáveis dependentes a serem determinadas. As variáveis dependentes e independentes utilizadas na otimização da membrana e os respectivos significados e dimensão são mostrados na Tabela 3.1.

Além das variáveis apresentadas na Tabela 3.1, têm-se os valores dos parâmetros e constantes utilizados na otimização, os quais foram extraídos da literatura (Caravella et al., 2008), conforme a Tabela 3.2.

A escolha dos valores apresentados na Tabela 3.2 é justificada em partes por Ward e Dao (1999), conforme segue. A energia de dessorção E_d é a energia de ativação para a dessorção do átomo de H na superfície do paládio. Como explicado na seção 3.2.3, as energias de transição superfície-seio e seio-superfície e de adsorção se relacionam de acordo com o diagrama da Figura 2.14. A diferença entre a energia de transição do átomo de H do seio para superfície do metal $E_{superfície-seio}$ e energia de transição do H da superfície para seio do metal $E_{seio-superfície}$ é igual a da diferença do calor de adsorção pelo calor de

Tabela 3.1: Variáveis dependentes e independentes aplicadas na modelagem proposta

| Variável Dependente | Descrição | Análise Dimensional |
|------------------------------|--|--|
| θ_1 | Cobertura de superfície de (H/Pd) no lado do retentato | adimensional |
| θ_2 | Cobertura de superfície (H/Pd) no lado do permeado | adimensional |
| X_1 | Razão de H/Pd no lado do retentato | adimensional |
| X_2 | Razão de H/Pd no lado do permeado | adimensional |
| P_{1s} | Pressão parcial de hidrogênio na superfície do lado do retentato | Unidade de pressão (Pa, kPa, atm) |
| P_{2s} | Pressão parcial de hidrogênio na superfície do lado do permeado | Unidade de pressão (Pa, kPa, atm) |
| J_H | Fluxo de hidrogênio | $mol\ de\ H\ m^{-2}\ s^{-1}$ |
| Variável Independente | Descrição | Análise Dimensional |
| T | Temperatura | K |
| P_1 | Pressão no lado do retentato | Unidade de pressão (Pa, kPa, atm) |

absorção dividido por 2 (Ward e Dao, 1999), conforme a Equação 3.20.

A energia de difusão E_{dif} e o parâmetro D^0 foram reportados por Holleck (1970) para a faixa de temperatura de 260 - 640 °C, que é a faixa apropriada para a aplicação em membranas para o caso em que a taxa limitante é a difusão. O valor da constante S_0 é normalmente próximo à unidade para membranas com a superfície livre de contaminantes. Os parâmetros de K_W e w são incertos e diversos autores sugerem variados valores, conforme Behm et al. (1980), porém os valores escolhidos neste estudo são os mesmos usados por Ward e Dao (1999).

A resolução das equações não lineares foi realizada de maneira que para cada estágio do processo de permeação, a diferença entre a taxa direta e inversa, conforme o esquema da Figura 3.1, se iguala a um valor estimado para o fluxo de H no estado estacionário (Ward e Dao, 1999).

O método de resolução utilizado neste trabalho se difere do utilizado por Ward e Dao (1999), já que eles utilizaram o método sequencial para resolvê-lo, todavia, neste, o conjunto de equações foi resolvido utilizando-se o método de solução das variáveis dependentes simultaneamente. Para solução das equações algébricas não lineares foi utilizada a função *fsolve* presente no ambiente de simulação gráfica Scilab. A função *fsolve* en-

Tabela 3.2: Constantes físicas e cinéticas aplicadas na modelagem proposta (Caravella et al., 2008)

| Constantes | Descrição | Valor | Unidade |
|-----------------------|--|-----------------------|-------------------|
| $E_{dessorção}$ | Energia de ativação da dessorção do H atômico | 41.840 | J/mol |
| $\Delta E_{Adsorção}$ | Calor de adsorção na superfície do paládio | 83.680 | J/mol |
| $E_{seio-superfície}$ | Energia de ativação da transição seio-superfície do H | 22.175 | J/mol |
| E_{dif} | Energia de ativação da difusão do H | 22.175 | J/mol |
| $\Delta E_{absorção}$ | Calor de absorção na superfície do paládio | 16.736 | J/mol |
| w | Energia de interação entre os átomos de H emparelhados | 2.092 | J/mol |
| $K_{Dessorção}^0$ | Constante pré-exponencial da taxa de dessorção | $4,80 \times 10^{17}$ | adimensional |
| K_W | Constante de penetração | 0,05 | adimensional |
| S_0 | Coefficiente de penetração inicial | 1 | adimensional |
| D^0 | Fator pré-exponencial do coeficiente de difusão | $2,90 \times 10^{-7}$ | m^2/s |
| Γ_0 | Fator pré-exponencial de frequência de saltos | $2,30 \times 10^{13}$ | s^{-1} |
| N_S | Concentração atômica de Pd na superfície | $2,80 \times 10^{-5}$ | $mol\ de\ Pd/m^2$ |
| N_b | Concentração atômica de Pd no seio do metal | $1,13 \times 10^5$ | $mol\ de\ Pd/m^2$ |

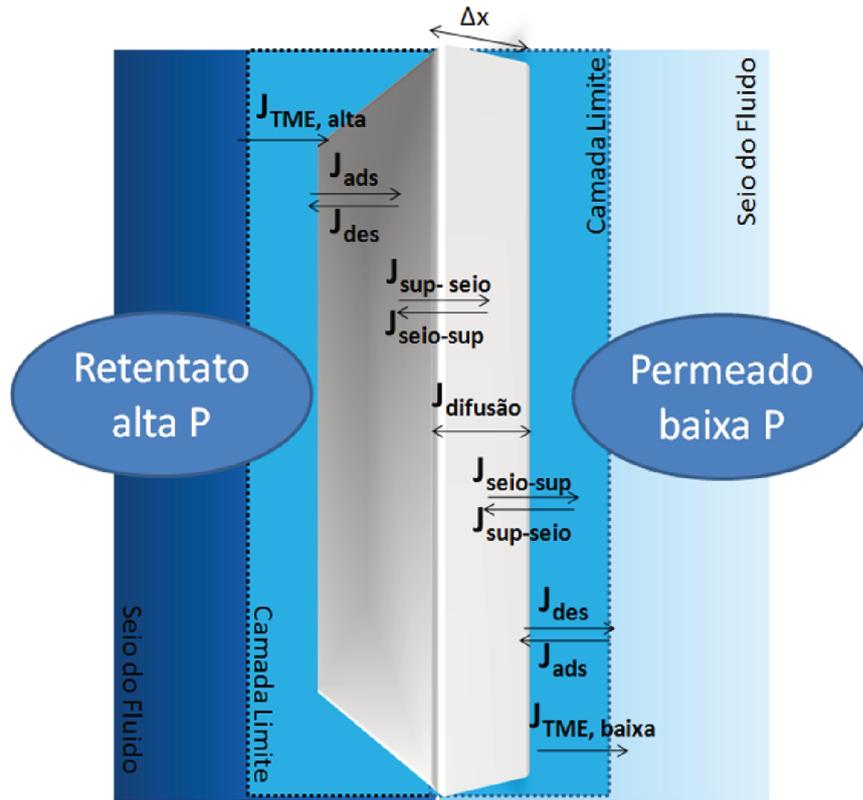


Figura 3.1: Esquema da resolução do conjunto de equações não lineares que representa cada etapa do processo de permeação com as taxas direta e inversa igualadas.

contra o zero de um sistema de n funções não lineares com n variáveis pela modificação do método híbrido de Powell 's Dogleg (Chen e Stadtherr, 1981).

As estimativas iniciais necessárias para resolver o conjunto de equações algébricas não lineares foram feitas através da observação dos gráficos de permeação de hidrogênio no artigo de Ward e Dao (1999). A tolerância usada foi a própria tolerância padrão da função *fsolve* do ambiente gráfico Scilab, no caso de $10^{-10} \text{ mol/m}^2\text{s}$. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para a resolução das equações algébricas não lineares.

O pseudo-código implementado no ambiente de simulação gráfica Scilab, para a modelagem da permeação de H através da membrana de paládio está demonstrado a seguir.

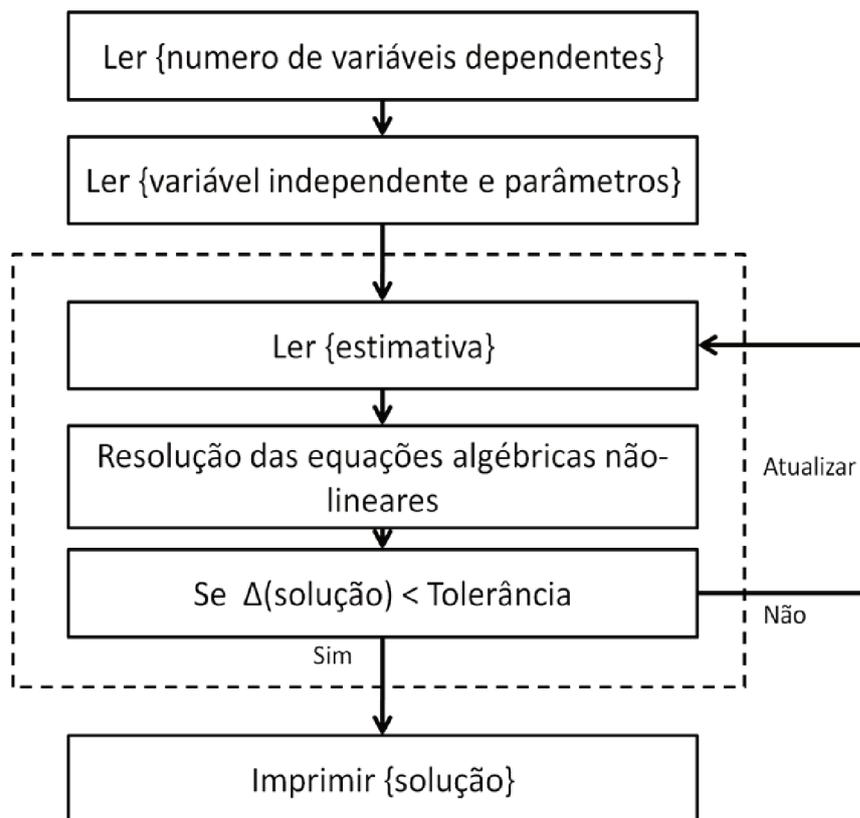


Figura 3.2: Fluxograma que representa a metodologia de resolução das equações algébricas não lineares.

PSEUDO-CÓDIGO

Leia {parâmetros}

Forneça {numero de variáveis dependentes}

Forneça {n variáveis dependentes}

Forneça {variável independente}

$V_1 =$ Forneça {valor inicial do intervalo}

$V_2 =$ Forneça {valor final do intervalo}

Cont = 0

PARA V_1 até V_2

$V_1 = V_2 +$ Cont

FUNÇÃO

Declarar função: {n funções não lineares com n variáveis dependentes}

Fim FUNÇÃO

SOLUCIONADOR

$Sol_{inicial} =$ Forneça {estimativa}

Forneça { Método de resolução de equações não lineares}

Sol = solução das equações

Se $\Delta Sol <$ tolerância

Imprima {Sol}

Se não, $Sol_{inicial} = Sol$

Fim SOLUCIONADOR

V_1 (cont) = V_1

Cont = cont +1

FIM PARA

Escreva (Valor da variável independente:)

Imprima (V_1)

Escreva (Valor das variáveis dependentes:)

Imprima (Sol)

3.4 Modelo de permeação de gases em sólidos porosos

O suporte em conjunto com a membrana fina possui melhor resistência química e estrutural, proporciona um aumento da permeância do hidrogênio e custos menores em relação às membranas autosuportadas. Portanto, parece útil fazer a análise dos efeitos do suporte em conjunto com a membrana de paládio na permeação do fluxo de hidrogênio. Para misturas binárias gasosas difundindo dentro do sólido poroso existe uma relação que permite definir o regime em que o fluxo ocorre, conhecida como número de Knudsen (Kn), conforme a Equação 3.31.

$$Kn = \frac{\lambda}{dp} \quad (3.31)$$

Sendo que dp é o diâmetro médio dos poros e λ é o caminho médio livre dos poros, que pode ser determinado pela Equação 3.32 a seguir conforme Cussler (1997).

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi\sigma_{AB}^2 P_m}} \quad (3.32)$$

em que k é a constante de Boltzman ($1,3806 \times 10^{-23} m^2 kg s^{-2} K^{-1}$), P_m é a pressão média do sistema e σ_{AB} é o diâmetro de colisão das espécies, representado pela Equação 3.33.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3.33)$$

no caso, a mistura gasosa no lado do permeado é constituída de hidrogênio e nitrogênio, este último, usado como gás de arraste, sendo que, os valores de diâmetro de colisão individuais são 2.915 \AA e 3.667 \AA , respectivamente (Byrd et al., 1960).

Quando o número de Knudsen é menor que 0,05 ($Kn < 0,05$), o caminho molecular médio é menor que o diâmetro médio dos canais dos poros. Quando isto acontece as colisões das moléculas entre si são frequentes sendo a difusão molecular a resistência dominante no processo difusional. Quando o número de Knudsen é maior que 5,0 ($Kn > 5,0$), o caminho molecular médio é maior que o diâmetro médio dos canais dos poros. Quando isto acontece as colisões das moléculas com as paredes são frequentes. Para Kn no

intervalo de 0,05 a 5, o mecanismo de difusão está em transição entre a difusão molecular e o regime de Knudsen (Benitez, 2009).

Membranas compostas, formadas pela deposição de uma fina membrana de paládio sobre um suporte poroso, possuem melhor resistência química e estrutural, além de apresentarem custos menores em relação às membranas autosuportadas. Assim, neste trabalho considerou-se também a modelagem do fluxo de hidrogênio em membranas compostas.

Para representação do fluxo de hidrogênio pelo suporte poroso consideraram-se as equações apresentadas por Benítez (2009). A partir disto, foi considerado o suporte como um sólido poroso constituído de tubos capilares uniformemente retos, de diâmetro d_p e comprimento especificados na próxima seção. Para todas as espécies na mesma velocidade, o fluxo individual de cada componente é o produto das suas frações molares pelo fluxo total. Para que ocorra o fluxo gasoso no suporte, faz-se necessária uma força motriz entre os dois lados da membrana. Essa força motriz em sólidos porosos é a diferença de pressão, e, assim sendo, o fluxo gasoso para fluidos compressíveis pode ser descrito pela Equação 3.34.

$$J_i = \frac{B_0 P_m}{\mu L R T} (P_1 - P_2) \quad (3.34)$$

sendo $P_m = (P_1 + P_2)/2$, L a espessura do suporte, μ a viscosidade da mistura gasosa, R a constante dos gases ideais e T a temperatura. O termo B_0 é um fator empírico que caracteriza o sólido poroso e pode ser calculado considerando o poro cilíndrico pela relação do fluxo por Poiseuille (Caravella et al., 2008). A Equação 3.34 assume que a diferença de pressão total é o resultado da fricção nos poros e ignora as perdas por entrada e saída e efeitos de energia cinética, o que é satisfatório para os propósitos presentes. Se o gás é uma mistura com diferentes concentrações e pressão total diferente em ambos os lados do sólido poroso, o fluxo pode ser a combinação dos fluxos hidrodinâmico, Knudsen e difusivo.

Diante do exposto, ao conjunto de equações algébricas não lineares do item 3.2, com a transferência de massa externa negligenciada, acrescentou-se o modelo do suporte apresentado, conforme representado na Figura 3.3.

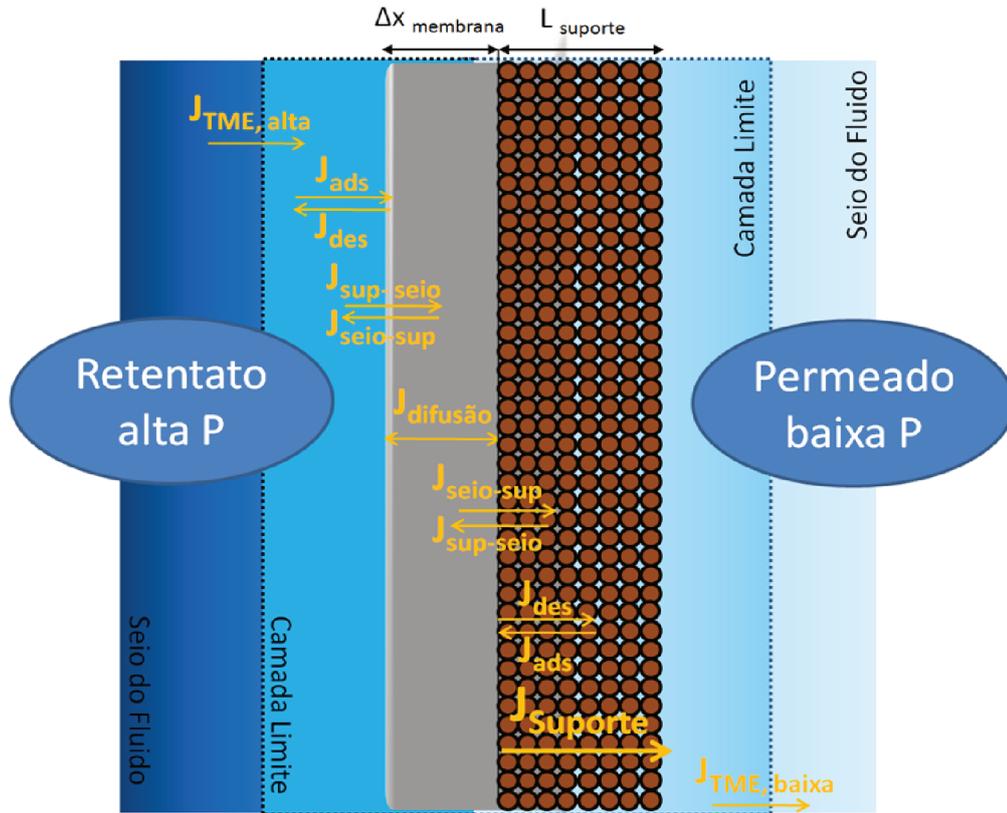


Figura 3.3: Esquema da resolução do conjunto de equações não lineares que representa cada etapa do processo de permeação com as taxas direta e inversa igualadas.

Como consequência, uma nova variável dependente foi adicionada ao sistema de equações algébricas não lineares, a pressão parcial de hidrogênio na superfície do suporte no lado do permeado (P_{2sup}). Os parâmetros necessários para especificação do suporte foram fixados conforme apresentado na seção a seguir.

3.4.1 Dados experimentais da literatura para a comparação do fluxo de hidrogênio predito

Os valores preditos de fluxo de hidrogênio em membranas de paládio foram comparados aos dados experimentais apresentados por Gil et al. (2015). Gil et al. (2015) determinaram experimentalmente o fluxo de hidrogênio em membranas compostas de Al_2O_3/Pd com estrutura assimétrica e geometria na forma de fibra oca em diferentes temperaturas (300, 350, 400 e 450°C) e pressões (de 142,7 a 266,8 kPa com intervalos de 13,8 kPa). O aparato experimental utilizado por Gil et al. (2015) para as medidas é apresentado na Figura 3.4. Um gás inerte (argônio) era utilizado para fazer o aquecimento

e resfriamento do sistema, bem como para verificar a seletividade da membrana. De acordo com Gil et al. (2015), as membranas avaliadas apresentaram seletividade de 100%. A temperatura era controlada em um forno tubular e a pressão por uma válvula reguladora de pressão. A membrana era conectada em um tubo de aço inox que era centralizado no forno. O fluxo de hidrogênio que permeava a membrana era verificado em um medidor de bolha.

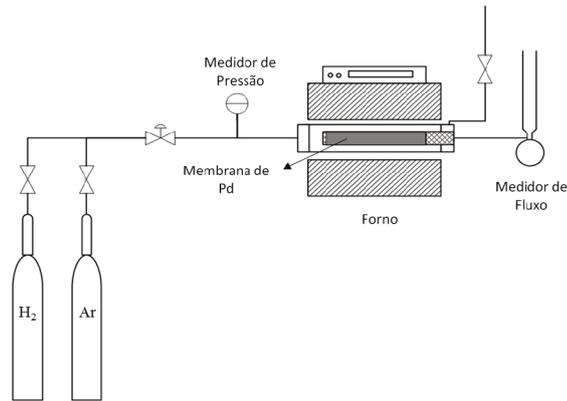


Figura 3.4: Aparato experimental para medidas de fluxo de hidrogênio em membranas de paládio (Gil et al., 2015).

As membranas compostas utilizadas por Gil et al. (2015) eram formadas pela deposição de uma camada de paládio sobre fibras ocas de alumina com estrutura de poros assimétrica, conforme apresentado na Figura 3.5.

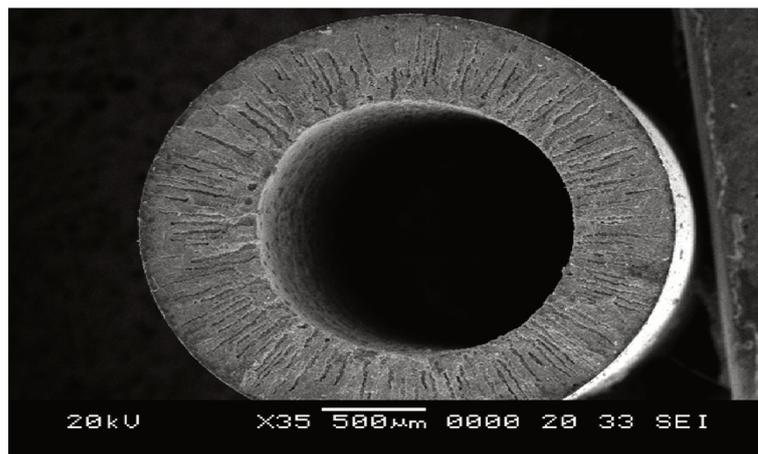


Figura 3.5: Imagem de fibra oca composta de alumina tirada no MEV (Gil et al., 2015).

A fibra oca da Figura 3.5 possui um diâmetro externo de 2,7 mm e diâmetro interno de 1,6 mm. A espessura da camada de paládio de 3,3 μm depositada sobre o

suporte de estrutura assimétrica de alumina, de acordo com dados medidos por intrusão de mercúrio. O suporte de alumina apresentou porosidade ϵ de 56% e diâmetro médio dos poros de 11 μm . Estes dados foram utilizados na modelagem do suporte conforme as equações apresentadas no item anterior.

3.5 Cinética das Reações de Reforma a Vapor do Metano

Xu e Froment (1989) realizaram um estudo das equações intrínsecas de taxa de reação para a reforma a vapor do metano acompanhada da reação de deslocamento da água em um catalisador composto por Ni/MgAl₂O₄. As expressões da taxa de reações consistem em três equações representativas, que são as reações 2.1, 2.2 e 2.3, presentes na revisão bibliográfica deste trabalho.

Para a reação 2.1 tem-se a expressão taxa descrita pela Equação 3.35:

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right)}{DEN^2} \quad (3.35)$$

Para a reação 2.2 tem-se a expressão taxa descrita pela Equação 3.36:

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2} \right)}{DEN^2} \quad (3.36)$$

Para a reação 2.3 tem-se a expressão taxa descrita pela Equação 3.37:

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}^{3,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3} \right)}{DEN^2} \quad (3.37)$$

sendo que, a unidade das taxa de reações é $[kgmol\ kg^{-1}\ h^{-1}]$, nas quais o termo DEN é dado pela Equação 3.38.

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (3.38)$$

Os valores das constantes da taxa das reações podem ser calculadas por equações baseadas na equação de Arrhenius, como descrito abaixo pela Equação 3.39.

$$k_i = k_i^0 \exp \left[\frac{-Ea_i}{RT} \right], \quad \text{com} \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.39)$$

As constantes de adsorção são calculadas pela equação de Van't Hoff dada pela Equação 3.40 abaixo.

$$K_j = A_j \exp \left[\frac{-\Delta H_j^0}{RT} \right], \quad \text{com} \quad j = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (3.40)$$

As constantes de equilíbrio para as três reações são representadas pela Equação 3.41 a seguir.

$$Ke_i = A_i \exp \left[\frac{-\Delta H_i^0}{RT} \right], \quad \text{com} \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.41)$$

Os valores dos parâmetros utilizados no cálculo das taxas de reação (k_i^0 e Ea_i), adsorção (A_j e ΔH_j^0) e de equilíbrio (A_i e ΔH_i^0) estão presentes na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros utilizados no cálculo das taxas de reação, adsorção e de equilíbrio (adaptado de Xu e Froment, 1989).

| Fator pré-exponencial | Valor | Unidade | $Ea_i, \Delta H_i^0$ ΔH_j^0 | Valor ($kJ mol^{-1}$) |
|-----------------------|-------------------------|--|--|----------------------------|
| k_1^0 | $4,2248 \times 10^{15}$ | $kgmol bar^{1/2} kg_{cat}^{-1} h^{-1}$ | Ea_1 | 240,1 |
| k_2^0 | $1,955 \times 10^6$ | $kgmol bar^{-1} kg_{cat}^{-1} h^{-1}$ | Ea_2 | 67,13 |
| k_3^0 | $1,0202 \times 10^{15}$ | $kgmol bar^{1/2} kg_{cat}^{-1} h^{-1}$ | Ea_3 | 243,9 |
| A_{CH_4} | $8,23 \times 10^{-5}$ | bar^{-1} | $\Delta H_{CH_4}^0$ | -38,28 |
| A_{CO} | $6,12 \times 10^{-9}$ | bar^{-1} | ΔH_{CO}^0 | -70,65 |
| A_{H_2O} | $6,65 \times 10^{-4}$ | - | $\Delta H_{H_2O}^0$ | 88,68 |
| A_{H_2} | $1,77 \times 10^5$ | bar^{-1} | $\Delta H_{H_2}^0$ | -82,9 |
| A_1 | $7,846 \times 10^{12}$ | bar^2 | ΔH_1^0 | 220,2 |
| A_2 | $1,412 \times 10^{-2}$ | - | ΔH_2^0 | -37,72 |
| A_3 | $1,11 \times 10^{11}$ | bar^2 | ΔH_3^0 | 182,4 |

As taxas de formação de CO e CO_2 para o consumo de CH_4 na reforma a vapor são obtidas a partir das Equações 3.42 a 3.44.

$$r_{CH_4} = r_1 + r_3 \quad (3.42)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (3.43)$$

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (3.44)$$

3.6 Modelagem do Reator Isotérmico com Membrana

O modelo matemático do reator de membrana utilizado neste trabalho segue o modelo de Lin et al. (2003), em que se estabeleceu um conjunto de equações diferenciais ordinárias baseadas no balanço de massa para cada componente presente na reação de reforma a vapor do metano.

As hipóteses adotadas para o desenvolvimento do modelo, de acordo com Lin et al. (2003), foram:

- A reação é processada de modo isotérmico e isobárico
- Operação em regime permanente
- Fluxo empistonado em ambos os lados: reação e permeação
- Cinética intrínseca para reforma a vapor do metano e reações de deslocamento gás d'água
- Não há camada limite na superfície da membrana

As pressões parciais de cada componente são descritas pelas Equações 3.45 a 3.49 a seguir:

$$p_{CH_4} = (1 - X_{CH_4})\sigma \quad (3.45)$$

$$p_{CO_2} = X_{CO_2}\sigma \quad (3.46)$$

$$p_{CO} = X_{CO}\sigma \quad (3.47)$$

$$p_{H_2O} = (m - X_{H_2O})\sigma \quad (3.48)$$

$$p_{H_2} = (m_{H_2}^0 - X_{H_2O})\sigma \quad (3.49)$$

em que, o termo σ pode ser expresso segundo a Equação 3.50:

$$\sigma = \frac{Pr}{1 + m + m_{H_2}^0 + X_{H_2} - X_{CH_4} - X_{H_2O} + X_{CO} + X_{CO_2}} \quad (3.50)$$

sendo Pr a pressão no lado da reação, m a razão entre vapor e metano alimentados e $m_{H_2}^0$ a razão entre hidrogênio e metano alimentados no tempo inicial. A conversão (X_i) de cada componente e da taxa de hidrogênio que permeia a membrana de paládio (Y_{H_2}) relativas à vazão inicial do metano estão representadas abaixo pelas Equações 3.51 a 3.56:

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.51)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.52)$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.53)$$

$$X_{H_2O} = 1 - \frac{F_{H_2O}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.54)$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.55)$$

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}^p}{F_{CH_4}^0} \quad (3.56)$$

sendo que, $F_{CH_4}^0$, F_i e $F_{H_2}^p$ são a vazão de metano na alimentação do reator, a vazão do componente no lado do reator e vazão de hidrogênio no lado do permeado, respectivamente.

O balanço de massa para cada componente permite o cálculo da variação da conversão de cada componente e da taxa de hidrogênio permeado, ambas por comprimento de reator, e descritas segundo Lin et al. (2003) conforme as Equações 3.57 a 3.61:

$$\frac{dX_{CH_4}}{dz} = \tau_r(r_1 + r_3) \quad (3.57)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dz} = \tau_r(r_2 + r_3) \quad (3.58)$$

$$\frac{dX_{CO}}{dz} = \tau_r(r_1 - r_2) \quad (3.59)$$

$$\frac{dX_{H_2O}}{dz} = \tau_r(r_1 + r_2 + 2r_3) \quad (3.60)$$

$$\frac{dX_{H_2}}{dz} = \tau_r(3r_1 + r_2 + 4r_3) - \frac{dY_{H_2}}{dz} \quad (3.61)$$

sendo que $\tau_r = \frac{W}{F_{CH_4}^0}$ e W é a massa de catalisador. A taxa de permeação de hidrogênio através da membrana de paládio para a membrana proposta por Lin et al. (2003) pode ser descrita pela Equações 3.62:

$$\frac{dY_{H_2}}{dz} = \tau_m \beta (p_{H_2}^{0,5} - p_p^{0,5}) \quad (3.62)$$

em que $\tau_m = \frac{2\pi R_m L}{F_{CH_4}^0}$, R_m é o raio do tubo da membrana; L é o comprimento total do tubo de membrana e $z = l/L$ é o comprimento adimensional do tubo de membrana. A pressão parcial do hidrogênio no lado de permeação é o termo p_p e β é a permeância da membrana de paládio ($m^3 h^{-1} m^{-2} atm^{-0,5}$), descrito pela Equação 3.63 abaixo:

$$\beta = 56,41 \times \exp\left(\frac{-12,54 \times 10^3}{RT}\right) \quad (3.63)$$

As expressões de taxa de reação de reforma estão descritas pelas Equações 3.35 a 3.37 (Xu e Froment,1989). A taxa de permeação de hidrogênio adaptada para o modelo de membrana proposto por Ward Dao (1999) é descrito pela Equação 3.64:

$$\frac{dY_{H_2}}{dz} = \frac{\tau_m RT}{P_r} \times J_H \quad (3.64)$$

em que R é a constante dos gases ideais, T e P_r são a temperatura do reator e a pressão no lado do reator, respectivamente. O termo J_H representa o fluxo de hidrogênio que permeia a membrana segundo Ward Dao (1999).

No modelo de Lin et al. (2003), os parâmetros de operação, WHSV e L/S, velocidade espacial do metano em relação a massa de catalisador e a relação carga-superfície, respectivamente, foram usados ao invés dos parâmetros τ_r e τ_m . A relação destes parâmetros poder visualizada pelas seguintes relações representadas abaixo:

$$WHSV = \frac{M_{CH_4}}{\tau_r} \quad (3.65)$$

$$\frac{L}{S} = \frac{1}{\tau_m} \quad (3.66)$$

sendo, M_{CH_4} a massa molar do metano.

As condições iniciais utilizadas na resolução das EDO's, para $z = 0$, estão aqui apresentadas conforme a Equação 3.67:

$$X_{CH_4} = X_{CO_2} = X_{CO} = X_{H_2O} = X_{H_2} = Y_{H_2} = 0 \quad (3.67)$$

As condições operacionais analisadas neste trabalho foram realizadas com pressão do reator a 9 bar e 20 bar e temperaturas de 673,15; 773,15 e 873,15K.

A pressão parcial do hidrogênio (p_{H_2}) presente na Equação 3.62, também, encontra-se presente nas equações da taxa de reação, Equações 3.35 a 3.37. Pode-se notar que nestas últimas equações, o termo p_{H_2} também está presente como divisor, o que acarretaria uma taxa de reação inicial infinita, no início da reação, quando a pressão parcial de hidrogênio é nula. Para solucionar esta indefinição, Lin et al. (2003) inseriram o parâmetro $m_{H_2}^0$ no cálculo de P_{H_2} , igual a 1.0×10^{-6} . Apesar do valor de $m_{H_2O}^0$ ser muito baixo, exige-se um pequeno passo de integração para obter boa convergência na resolução das equações diferenciais ordinárias que representam o reator com membrana, Equações 3.57 a 3.61.

3.6.1 Considerações sobre o equilíbrio “inicial” e “final” da reação de reforma

De acordo com Lin et al. (2003), as Equações das reações 2.1 a 2.3 determinam a conversão do metano pela formação de CO_2 e CO . A soma dos rendimentos dos dois componentes devem se igualar à conversão do metano se não houver deposição de carbono na superfície do catalisador. No estado de equilíbrio, essas equações foram necessariamente consideradas para o cálculo da composição de equilíbrio de CO e CO_2 baseadas nas constantes de equilíbrio de ambas as reações. Então, a conversão do metano pode ser

obtida somando os rendimentos de CO e CO₂. Portanto, os autores propuseram que as constantes de equilíbrio das reações 2.1 e 2.3 podem ser, respectivamente, expressas da seguinte forma:

$$K_1 = \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{p_{CH_4} p_{H_2O}} \quad (3.68)$$

$$K_3 = \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{p_{CH_4} p_{H_2O}^2} \quad (3.69)$$

em que as pressões parciais de cada componente presente nas equações acima no equilíbrio podem ser descritas pelas equações a seguir:

$$p_{CH_4} = P_r \frac{1 - X_{CO} - X_{CO_2}}{D} \quad (3.70)$$

$$p_{CO_2} = P_r \frac{X_{CO_2}}{D} \quad (3.71)$$

$$p_{CO} = P_r \frac{X_{CO}}{D} \quad (3.72)$$

$$p_{H_2O} = P_r \frac{m - X_{CO} - 2X_{CO_2}}{D} \quad (3.73)$$

$$p_{H_2} = P_r \frac{3X_{CO} - 4X_{CO_2} - Y_{H_2}}{D} \quad (3.74)$$

sendo que, $D = 1 + m + 2X_{CO} + 2X_{CO_2} - Y_{H_2}$

Sabendo-se que a conversão do metano no equilíbrio foi definida como: $X_{CH_4} = X_{CO} + X_{CO_2}$, então, existem dois casos extremos a serem considerados, como listados a seguir:

Caso 1: no estágio “inicial”, se $p_{H_2} \leq p_p$, então $Y_{H_2} = 0$, ou seja, o hidrogênio não é removido através da membrana. Resolvendo as Equações 3.68 e 3.69 simultaneamente, X_{CO} e X_{CO_2} podem ser obtidos pelas condições de equilíbrio inicial. Assim, obtemos a conversão de equilíbrio inicial do $X_{CH_4} = X_{CO} + X_{CO_2}$, que é o mesmo valor alcançado no reator de leito fixo convencional (FBR), sem o uso de membrana de paládio.

Caso 2: no estágio “final”, p_{H_2} é aproximado para p_p devido a remoção contínua de hidrogênio, então, $p_{H_2} = P_p$. Desse modo, uma equação adicional deve ser estabelecida quando combinada com as expressões de pressão parcial do hidrogênio:

$$p_p = P_r \frac{3X_{CO} - 4X_{CO_2} - Y_{H_2}}{D} \quad (3.75)$$

Resolvendo as Equações 3.68 , 3.69 e 3.75 simultaneamente X_{CO} , X_{CO_2} e Y_{H_2} devem ser obtidas no estágio de equilíbrio final. Assim a conversão de equilíbrio do metano no final é então calculada como $X_{CH_4} = X_{CO} + X_{CO_2}$, que é mais alta devido ao efeito da membrana.

3.6.2 Procedimento Experimental (Lin et al., 2003)

Lin et al. (2003) realizaram um procedimento experimental para comparação com os resultados simulados. Para tanto, os autores utilizaram um tubo de membrana suportado, sendo que esta foi preparada pela técnica de eletrólise da platina. Um tubo de aço inox 316 L tendo diâmetro de saída de 1,27 cm foi usado como suporte. A área efetiva da membrana para separação de hidrogênio é aproximadamente 60 cm². A espessura da membrana de paládio, utilizada pelos autores, é cerca de 20 μm. A energia de ativação da medida da permeância da membrana é próximo de 3 kcal/mol.

A reação de reforma a vapor foi conduzida em reator de membrana de simples camisa. Os procedimentos de operação foram os mesmos que os descritos no trabalho anterior de Lin et al.(1998). Um catalisador de níquel, Cl1-9-02 da Nissan Girdler Co., foi usado na reforma a vapor do metano numa faixa de temperatura de 400 - 500 °C. A relação de vapor H₂O/CH₄ foi 3. A pressão operacional foi na faixa de 9 - 20 atm. O lado permeado do tubo da membrana foi operado abaixo da pressão atmosférica. No caso dos experimentos sem o uso do gás de arraste, considerou-se a pressão parcial do hidrogênio no lado permeado de 1 atm. Devido à alta seletividade da membrana de paládio, obteve-se hidrogênio com 100% de pureza. No caso dos teste feitos com pressões parciais do hidrogênio abaixo de 1 atm, o gás nitrogênio foi usado como gás de arraste para diluir a concentração de hidrogênio permeado através da membrana de paládio. O fluxo de nitrogênio foi na faixa de 100 - 500 ml/min o que resultou numa pressão parcial do hidrogênio no lado permeado de 0,2 - 0,7 atm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será apresentada a validação das programações elaboradas de acordo com os modelos de permeação de hidrogênio em membranas de paládio, bem como demais discussões a respeito dos resultados. Para o modelo de Ward e Dao (1999), avaliou-se a adição da resistência à transferência de massa nos dois lados da membrana e a influência da resistência adicional devido à presença de um determinado suporte em membranas compostas. Além disso, os dados de fluxos de hidrogênio calculados com as modelagens propostas foram comparados com dados experimentais obtidos por Gil et al. (2015). Por fim, foi avaliado o comportamento da conversão de um modelo de reator de membrana consagrado da literatura com alguns dos modelos de membrana de paládio estudados neste trabalho.

4.1 Fluxo de hidrogênio em membranas de paládio segundo o modelo de Ward e Dao (1999)

Inicialmente foi realizada a reprodução dos dados de Ward e Dao (1999) com o fim de validar o código computacional desenvolvido. A solução do sistema de equações algébricas não lineares permite calcular o fluxo de hidrogênio através da membrana de paládio em cada etapa da permeação e para isso utilizaram-se os valores dos parâmetros e constantes apresentados na Tabela 3.2. Uma primeira análise foi realizada para diferentes temperaturas de operação e para membranas de diferentes espessuras, conforme apresentado na Figura 4.1. Os fluxos de hidrogênio foram calculados desconsiderando a transferência de massa externa com as condições operacionais da membrana de $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$ atm. Estas condições foram avaliadas por Ward e Dao (1999) e os resultados obtidos são qualitativamente semelhantes, o que possibilita a validação do código computacional elaborado para esta análise.

Para esclarecimento ao leitor, em todas as figuras apresentadas neste capítulo, os símbolos foram utilizados para identificar as curvas, assim como as cores, e não com

finalidade de apresentar pontos experimentais, exceto quando isto for mencionado na legenda da figura.

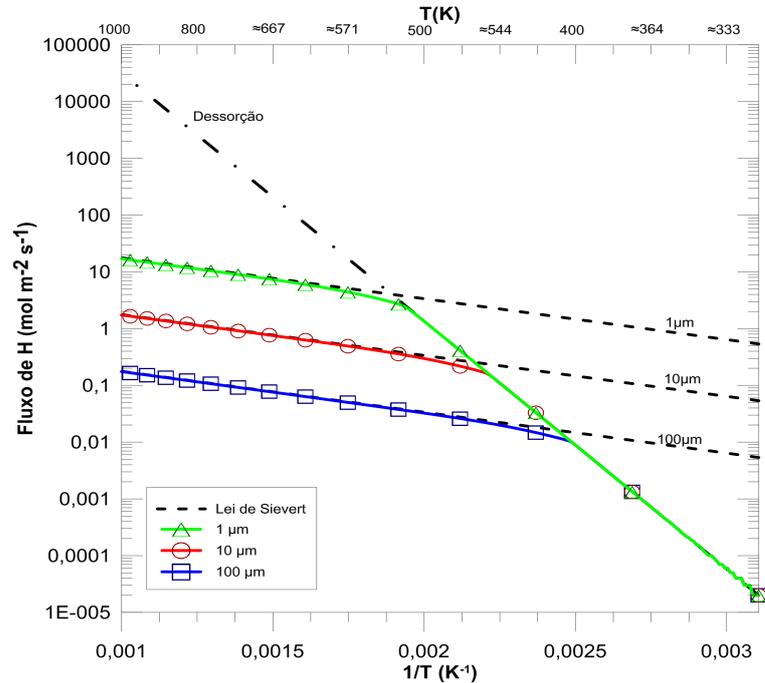


Figura 4.1: Fluxo atômico de hidrogênio versus o inverso da temperatura para membrana de paládio de diferentes espessuras com a resistência à transferência de massa negligenciada para condições operacionais da membrana de $P_1=1$ atm e $P_2=0$.

Na Figura 4.1, as três linhas tracejadas paralelas representam o fluxo de hidrogênio previsto pela lei de Sievert de Holeck, ou seja, quando somente a difusão pela membrana é considerada, para diferentes espessuras de membrana. De fato, a permeabilidade representada nas Equações 3.21, 3.26 e 3.28 (Holleck, 1970) baseia-se na permeação limitada pela difusão com equilíbrio interfacial. Como resultado, os cálculos estão aproximadamente de acordo com os valores de permeabilidade previstos de Holleck (1970), sob condições de permeação limitadas pela difusão.

Observa-se na Figura 4.1 que, na ausência dos efeitos da transferência de massa externa, os resultados do modelo se aproximam do limitado pela difusão em temperaturas elevadas. Nota-se também que, para todas as espessuras, o fluxo de permeação previsto encontra-se abaixo da linha limitada pela difusão em temperaturas baixas, aproximando-se assintoticamente da linha correspondente ao fluxo limitado pela dessorção. O fluxo limitado pela dessorção é calculado pela Equação 3.14 com $\theta = 1$.

Assim, na situação onde a resistência à transferência de massa externa (RTME)

é negligenciada, pode-se observar que em temperaturas elevadas ($T > 873 \text{ K}$) a etapa controladora é a difusão para todas as espessuras de membrana. Em temperaturas intermediárias, a etapa de dessorção é limitante somente nas membranas mais finas e, em baixas temperaturas ($T < 673 \text{ K}$), independentemente da espessura da membrana, os fenômenos de superfície controlam o fluxo. Esses cálculos indicam, ainda, que para todas as membranas estudadas (1 a $100 \mu\text{m}$), na ausência de RTME, ocorrem pequenos desvios das curvas de fluxo de hidrogênio calculadas na temperatura onde ocorre mudança de etapa controladora, em relação às curvas de difusão e dessorção, quando cada uma destas é a etapa controladora.

O fluxo de hidrogênio atômico considerando a resistência à transferência de massa externa no lado de menor pressão também foi reproduzido de Ward e Dao (1999). Considerou-se o valor para o coeficiente de transferência de massa (h_i) igual a $0,05 \text{ m/s}$. De acordo com Ward e Dao (1999), este valor é representativo e pode ser estimado pela resistência da camada de fronteira de um gás de arraste em fluxo laminar num tubo a uma temperatura elevada. Os resultados apresentados na Figura 4.2 são equivalentes aos apresentados por Ward e Dao (1999) e validam a programação elaborada.

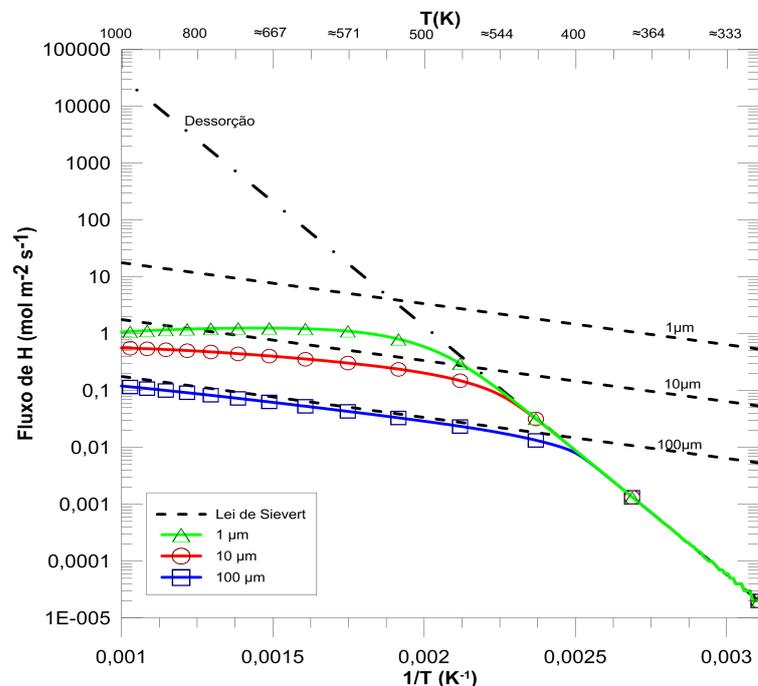


Figura 4.2: Fluxo atômico de hidrogênio versus o inverso da temperatura para membrana de paládio de diferentes espessuras considerando a resistência à transferência de massa externa no lado de menor pressão (permeado) com $h_2 = 0,05 \text{ m/s}$ para condições operacionais da membrana de $P_1=1 \text{ atm}$ e $P_2=0$.

A Figura 4.3 apresenta uma comparação entre o fluxo da permeação de hidrogênio em função da temperatura e diferentes condições de pressão nos dois lados da membrana que, porém, fornecem uma mesma força motriz ($P_1^{0,5} - P_2^{0,5}$).

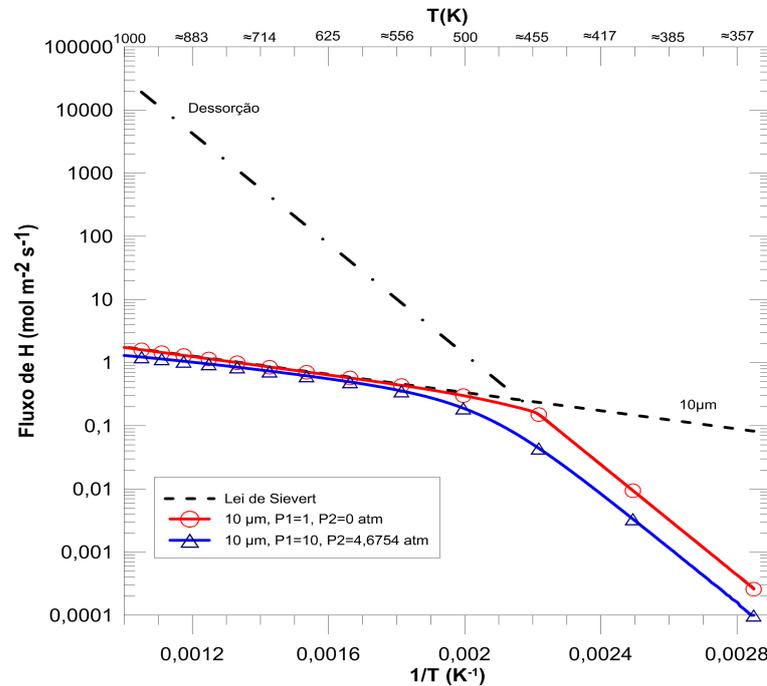


Figura 4.3: Fluxo atômico de H versus o inverso da temperatura para membrana de paládio de 10 μm de espessura sem resistência à transferência de massa para condições operacionais da membrana de $P_1=1$ atm, $P_2=0$ atm e $P_1=10$ atm, $P_2=4,6754$ atm.

Os resultados apresentados na Figura 4.3, que foram obtidos a partir da programação elaborada, são semelhantes aos apresentados por Ward e Dao (1999) e possibilitam, assim, a validação desta programação. De acordo com os resultados, de temperaturas intermediárias a altas, pode-se inferir que não existe uma influência significativa da pressão sobre o fluxo de permeação quando não existe resistência à transferência de massa externa, pois o fluxo, considerando as duas condições operacionais de pressão, para uma mesma espessura de membrana de paládio, se aproxima da curva de difusão como etapa limitante. No entanto, a temperaturas baixas a intermediárias, abaixo de 570 K, o fluxo de permeação de hidrogênio nas condições de $P_1=10$ atm e $P_2=4,6754$ atm é significativamente menor do que o obtido em $P_1=1$ atm e $P_2=0$ atm, para a membrana de paládio de 10 μm . Isto ocorre porque, em $P_2 \neq 0$, a taxa de dessorção é reduzida pela taxa de adsorção na superfície do metal (Ward e Dao, 1999).

O modelo proposto por Ward e Dao (1999) fornece a oportunidade de examinar as causas possíveis para os muitos desvios do comportamento da lei de Sievert comparados

com os reportados na literatura. A permeabilidade do hidrogênio pode ser predita pelo lado esquerdo da Equação 3.30, e deve estar de acordo com os valores previstos pelo lado direito da mesma equação. A Figura 4.4 faz esta comparação como função da temperatura para três espessuras diferentes de membrana, em que $P_2 = 0$ e a resistência externa à transferência de massa é negligenciada em ambos os lados. A Figura apresentada é equivalente àquela reportada no trabalho de Ward e Dao (1999), o que também possibilita a validação da programação elaborada.

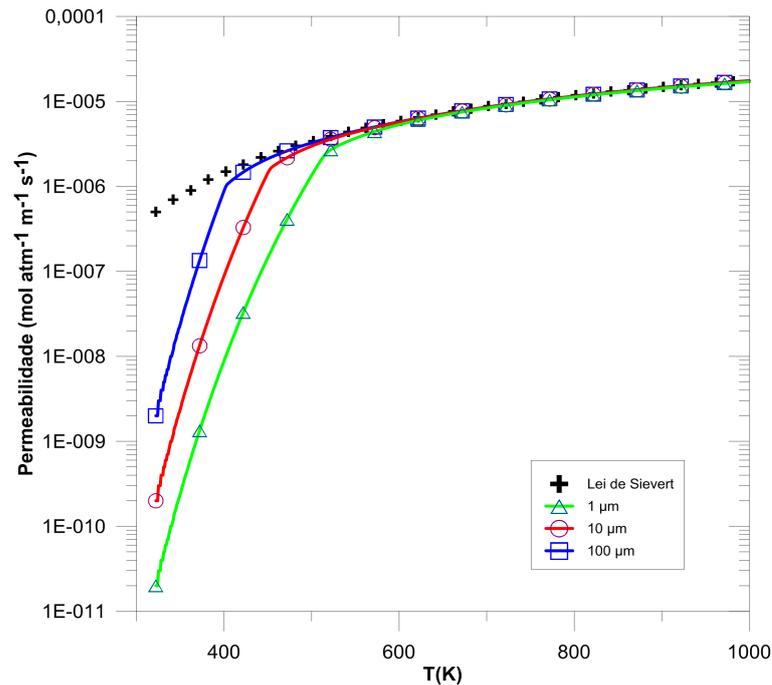


Figura 4.4: Permeabilidade da lei de Sievert como uma função da temperatura para membranas de paládio de diferentes espessuras sem resistência à transferência de massa externa para condições operacionais da membrana de $P_1=1$ atm e $P_2=0$ atm.

Como pode ser observado na Figura 4.4, o desvio do comportamento da lei de Sievert torna-se aparente a cerca de 573 K para a espessura da membrana de 1 μm e a temperaturas mais baixas para as membranas mais espessas. Este desvio deve-se à transição da permeação limitada pela difusão que passa a ser limitada pela dessorção na membrana de paládio.

Além do fluxo de hidrogênio, as variáveis θ_i e X_i , que são variáveis que representam a razão atômica H/Pd na superfície metálica, são também calculadas de acordo com os dados de entrada fornecidos ao programa. As variáveis X_1 e X_2 são definidas como a razão atômica H/Pd no seio do metal adjacente às superfícies de alta e baixa pressão, respectivamente. As variáveis θ_1 e θ_2 são definidas como a razão atômica H/Pd sobre as

superfícies de alta e baixa pressão, respectivamente. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os valores de θ_i e X_i calculados como função da temperatura sem considerar a resistência externa à transferência de massa. Estas mesmas condições foram simuladas por Ward e Dao (1999) e validam a programação elaborada.

A Figura 4.5(a) apresenta valores de X_1 calculados como função da temperatura para diferentes espessuras de membrana em comparação com os valores previstos pela lei de Sievert. Para $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$, desvios significativos da curva de equilíbrio da lei de Sievert tornam-se evidentes em temperaturas que são aproximadamente consistentes com o comportamento na Figura 4.4. O que evidencia que a razão H/Pd na superfície está relacionada com a permeabilidade da membrana. Em temperaturas suficientemente baixas, os valores da razão H/Pd no lado de entrada, X_1 , para diferentes espessuras convergem para uma curva comum em aproximadamente 400 K uma vez que a espessura da membrana não deve ser importante para a permeação limitada pela dessorção. Os valores X_1 em baixa temperatura caem abaixo da curva da lei de Sievert, indicando que a taxa de transição da superfície para o seio do Pd no lado de entrada torna-se comparável à difusão.

Ainda de acordo com a Figura 4.5(a), para $P_2 \neq 0$ tem-se um maior distanciamento da lei de Sievert. Nota-se também que, para $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$, X_1 é inferior a 0,05 ao longo de todo o intervalo de temperatura examinado, mas X_1 se aproxima de 0,1 a baixas temperaturas (400 K), para $P_1 = 10$ atm.

A cobertura de superfície, mol de H / mol de Pd sobre o lado de alta pressão (θ_1), representada na Figura 4.5(b), tem valor próximo à unidade a temperaturas mais baixas e cai abaixo da unidade quando T é maior que 500 K para $P_1=1$ atm e $P_2 = 0$. O valor de θ_1 permanece acima de 0,90 em todas as temperaturas para condições de $P_1 = 10$ atm e $P_2 = 4,6754$ atm, sem resistência à transferência de massa externa. A redução da cobertura a temperaturas mais elevadas reflete no aumento da taxa de dessorção a partir dessa superfície. Valores de θ_1 calculados não mostraram dependência com a espessura da membrana na ausência da RTME (as curvas com as três espessuras ficaram exatamente sobrepostas), indicando que a taxa de adsorção líquida foi sempre rápida em relação a outros processos de taxa na corrente de pressão superior, mesmo para as condições em que θ_1 se aproximou da unidade.

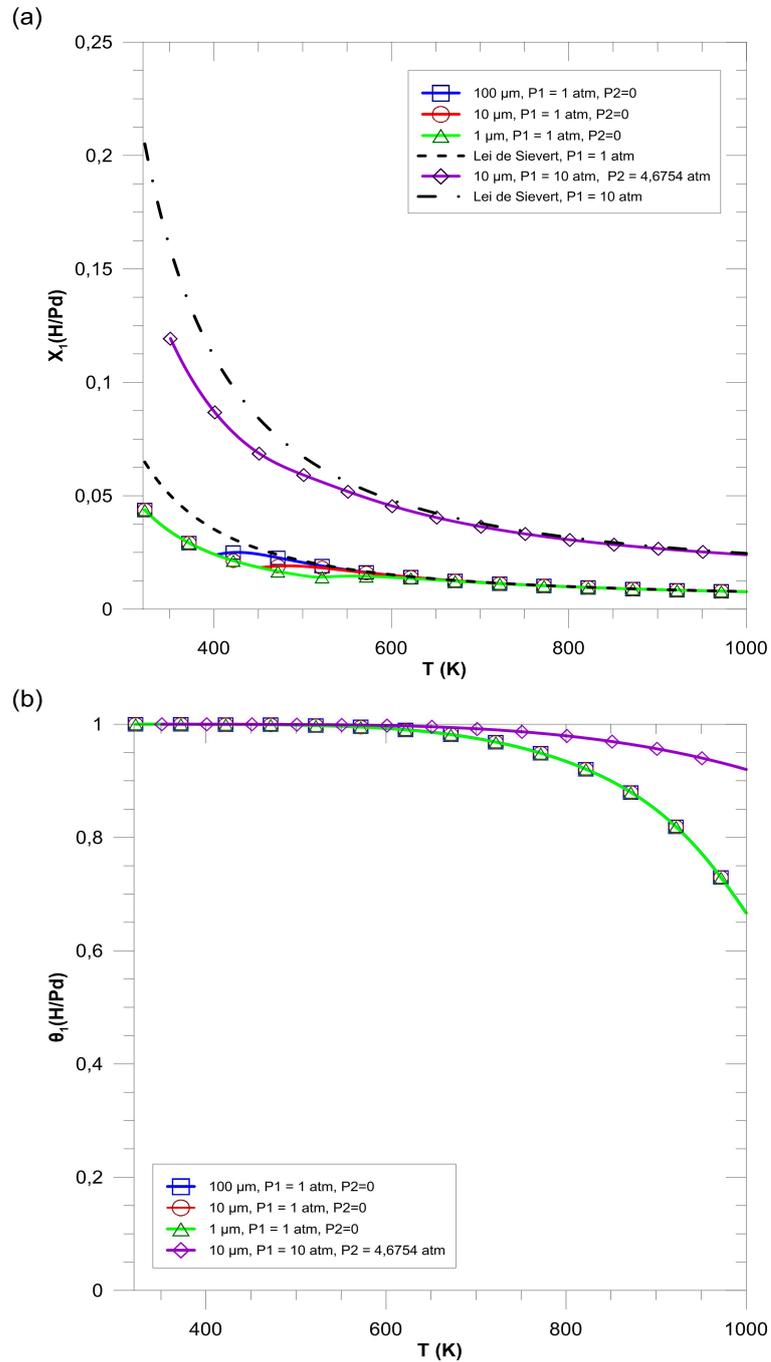


Figura 4.5: (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de alta pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de maior pressão versus temperatura sem resistência externa à transferência de massa.

Representações de cobertura e razão H/Pd no lado de baixa pressão parcial (X_2 e θ_2 , respectivamente) são mostrados na Figura 4.6 para as mesmas condições que as da Figura 4.1.

Os valores razão H/Pd no lado de saída, X_2 , são todos muito próximos de zero para $P_2 = 0$ a temperaturas elevadas, o que corresponde a permeação limitada por difusão, mas começa a aumentar abruptamente com a diminuição da temperatura a uma temperatura crítica, que é consistente com os desvios do comportamento de equilíbrio visto na Figura 4.4 . O aumento abrupto em X_2 com a diminuição da temperatura ocorre quando a dessorção da corrente inferior torna-se a taxa limitante. Para P_2 diferente de zero, um desvio semelhante acima dos valores preditos pela lei de Sievert ocorre, mas a temperaturas mais elevadas do que com $P_2 = 0$.

Para maiores valores de P_2 , os valores de X_2 são maiores, especialmente a baixas temperaturas, o que levanta questões sobre a suposição de que quando $X \ll 1$ a lei de Sievert é obtida. Esta é a razão pela qual os valores calculados de X_2 caem ligeiramente abaixo dos valores da lei de Sievert na região de alta temperatura.

A Figura 4.6(b) mostra que o lado de pressão parcial baixa tem cobertura muito elevada a uma temperatura baixa, e que a cobertura começa a diminuir rapidamente com o aumento da temperatura, aproximando-se de zero para as temperaturas mais elevadas. A região onde $\theta_2 \approx 1$ corresponde às condições limitadas pela dessorção e θ_2 diminui à medida que a taxa de difusão começa a tornar-se limitante da taxa.

Por meio desta metodologia proposta por Ward e Dao (1999) também pode-se realizar uma análise do fluxo de hidrogênio predito por cada uma das etapas de permeação isoladamente. A Figura 4.7 mostra o fluxo de hidrogênio predito em cada etapa de permeação pela membrana de paládio, considerando $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$.

As equações e os parâmetros utilizados para calcular os fluxos em cada etapa são mostrados na Tabela 4.1 .

As curvas obtidas da Figura 4.7 mostram a mudança da etapa limitante da dessorção para a difusão a partir de 525 K e a competição entre as taxas de difusão e transição do interior do metal para a superfície a 373 K. O mesmo acontece com as taxas de adsorção e dessorção em $T = 974$ K. Também pode ser observado que na condição de membrana com 1 μm de espessura, $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$, o processo é praticamente limi-

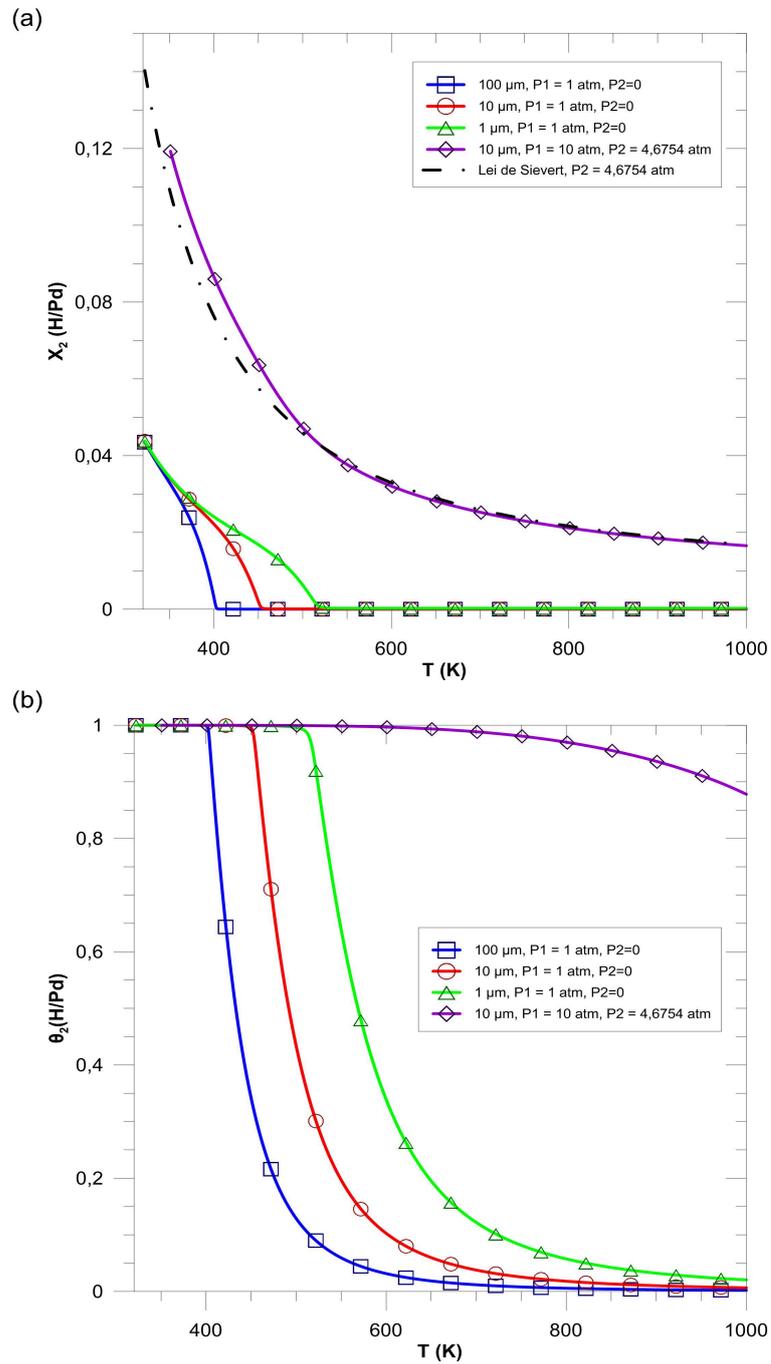


Figura 4.6: (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de baixa pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de menor pressão versus temperatura com resistência à transferência de massa externa negligenciada.

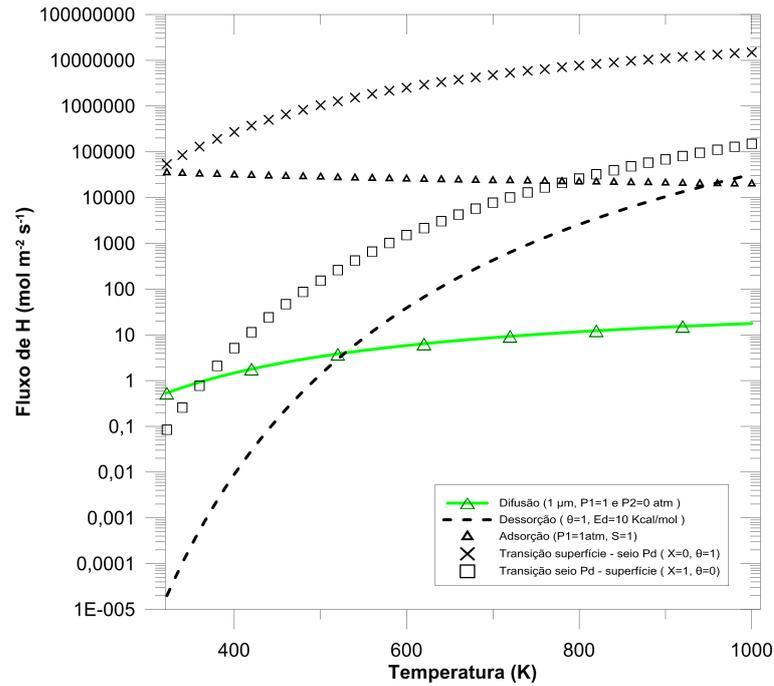


Figura 4.7: Fluxo atômico de H para cada etapa de permeação em função da temperatura para condições operacionais da membrana de $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$ atm.

Tabela 4.1: Comparação da permeância ao hidrogênio em algumas ligas de paládio (adaptado de Yun e Oyama, 2011).

| Etapas Limitantes | Equação |
|--|--|
| Adsorção | Equação 3.10 com $S(\theta)=1$ |
| Transição da superfície para interior do metal | Equação 3.16 com $\theta_1=1$ e $X_1=0$ |
| Difusão | Equação 3.21 com X_1 e X_2 (obtidos por Equação 3.26) e Equação 3.28 |
| Transição do interior para a superfície do metal | Equação 3.19 com $\theta_2=0$ e $X_2=1$ |
| Dessorção | Equação 3.14 com $\theta_2=0$ |

tado somente pela difusão, salvo nas temperaturas inferiores a 525 K. Outra observação é sobre a adsorção, cujos valores são muito maiores quando comparados com a curva da difusão.

Assim, nesta primeira etapa do trabalho foi possível compreender o comportamento do fluxo de hidrogênio em membranas de paládio predito pelo modelo de Ward e Dao (1999) em função da temperatura, da pressão e da espessura da membrana. Ainda, a reprodução dos resultados obtidos por Ward e Dao (1999) com a programação elaborada, nas mesmas condições, permitiu inferir que a programação elaborada está coerente e pode ser utilizada perfeitamente para fins de análises adicionais em diferentes condições

operacionais, como veremos nas próximas seções.

4.2 Análise dos Efeitos de Resistência à Transferência de Massa nos Dois Lados da Membrana

Visto que a programação elaborada foi satisfatoriamente validada pela reprodução dos gráficos do modelo de Ward e Dao conforme os dados apresentados no item 4.1. A partir desta seção, serão realizadas novas análises a partir da modelagem proposta, de caráter inédito, onde será incluída à modelagem a resistência à transferência de massa nos dois lados da membrana. Vale ressaltar que Ward e Dao (1999) consideraram apenas o efeito da resistência à transferência de massa no lado de menor pressão da membrana.

Os valores dos parâmetros a serem considerados são os mesmos daqueles apresentados na Tabela 3.2. A Figura 4.8 mostra o fluxo de hidrogênio na membrana de paládio, para diferentes espessuras considerando-se a resistência à transferência de massa externa no lado de maior pressão, Figura 4.8 (a), e nos dois lados da membrana de paládio, Figura 4.8 (b), com $h_i = 0,05$ m/s. Utilizaram-se as condições operacionais de $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$.

A Figura 4.8 mostra que a inclusão da resistência à transferência de massa tem um impacto mais significativo nos fluxos de hidrogênio calculados para membranas mais finas. Para fins de comparação, a Figura 4.9 apresenta o fluxo de hidrogênio como função da temperatura para uma membrana de paládio de $1 \mu\text{m}$ de espessura com $P_1=1$ atm e $P_2=0$ nas seguintes situações:

1. Resistência à transferência de massa externa completamente negligenciada;
2. $h_2 = 0.05$ m/s (lado de menor pressão parcial) e sem resistência à transferência de massa externa no lado de maior pressão.;
3. $h_1 = 0.05$ m/s (lado de maior pressão parcial) e sem resistência à transferência de massa externa no lado de menor pressão.;

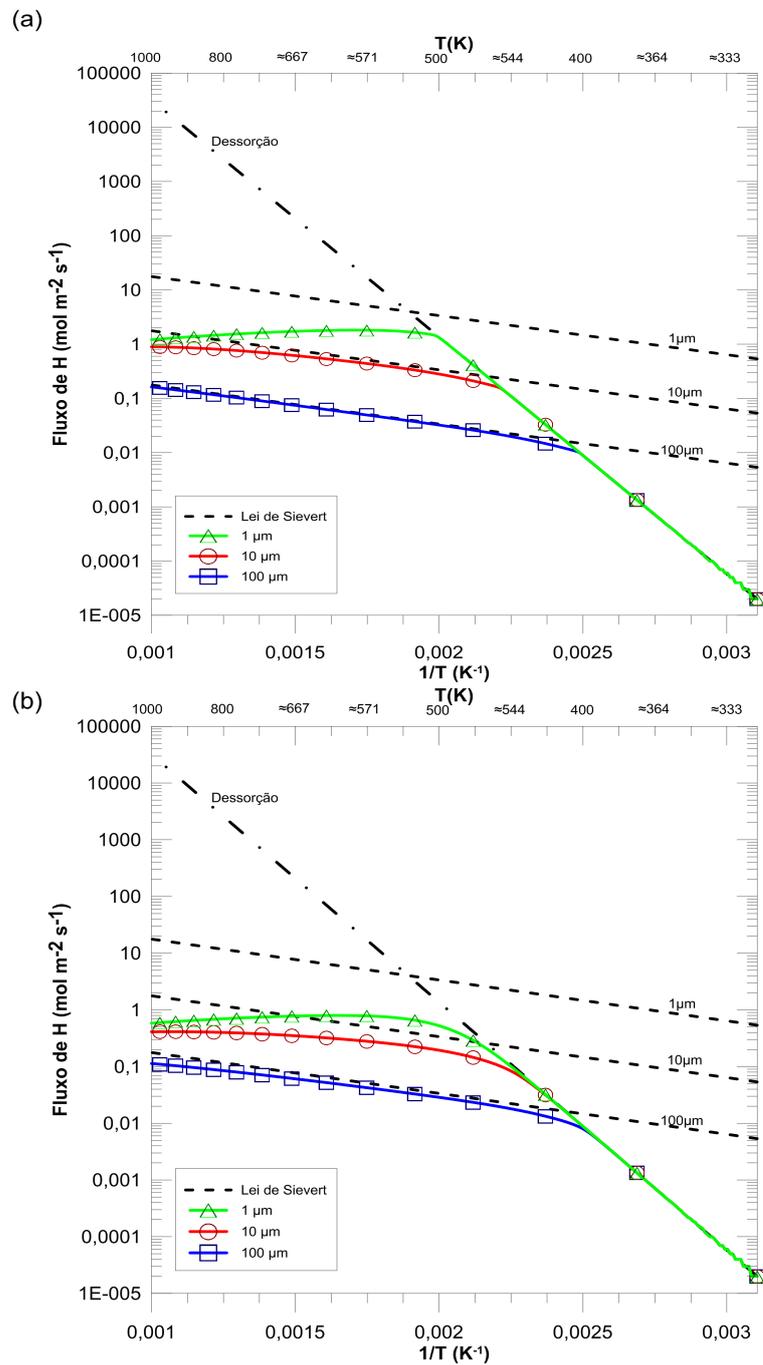


Figura 4.8: Fluxo atômico de H versus o inverso da temperatura para membrana de paládio de diferentes espessuras com a resistência à transferência de massa externa (a) no lado de maior pressão e (b) nos dois lados da membrana de paládio com $h_i = 0,05$ m/s para condições operacionais da membrana de $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$.

4. $h_1 = 0.05$ m/s (lado de maior pressão parcial) e $h_2 = 0.05$ m/s (lado de menor pressão parcial).

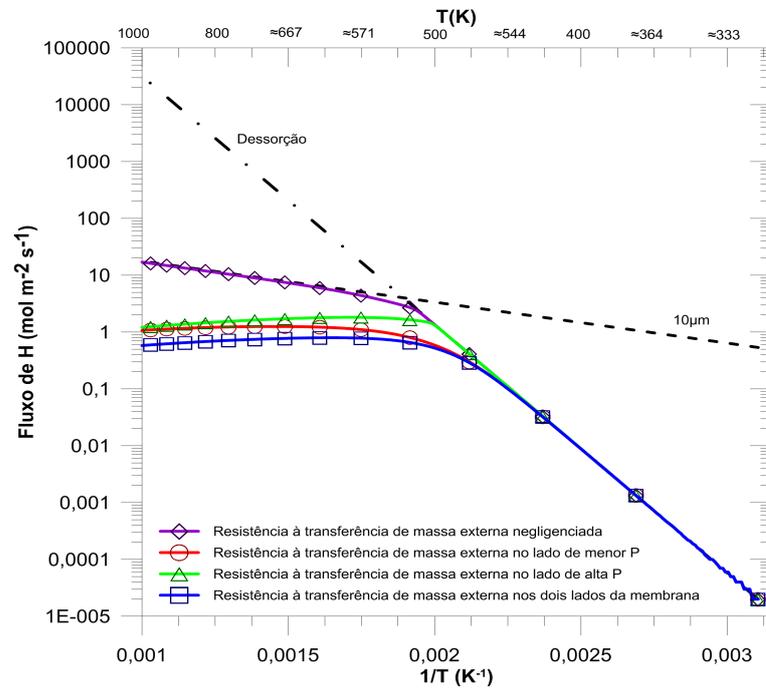


Figura 4.9: Análise da influência da resistência à transferência de massa externa ($h_i = 0,05$ m/s) no fluxo atômico de H como função da temperatura para membrana de paládio de $1 \mu\text{m}$ para condições operacionais da membrana de $P_1=1$ atm e $P_2=0$.

Pode-se observar na Figura 4.9 uma significativa diferença de ordem de grandeza do fluxo de hidrogênio quando se negligencia e se considera a presença da resistência à transferência de massa externa. Torna-se evidente a importância de considerar sua existência nos cálculos de predição do fluxo de hidrogênio em membranas de paládio.

A transferência de massa externa pode ter um efeito significativo sobre o comportamento da lei de Sievert e esses efeitos podem ser erroneamente atribuídos aos processos de taxa de superfície (Ward e Dao, 1999). Isto é demonstrado na Figura 4.10, onde o fluxo de hidrogênio foi analisado em função da pressão parcial de hidrogênio no lado de alta P (com $P_2 = 0$) para uma membrana de $10 \mu\text{m}$ a 673 K. Ressalta-se que os símbolos presentes na Figura 4.10, têm a finalidade de identificar cada curva com relação a consideração da presença da resistência a transferência de massa externa nos lados de pressão parcial de hidrogênio alta, baixa ou as ambas situações.

Pode-se observar na Figura 4.10, que o fluxo de hidrogênio segundo a lei de Sievert (linha pontilhada) é o que possui os maiores valores seguido pelo fluxo do modelo de

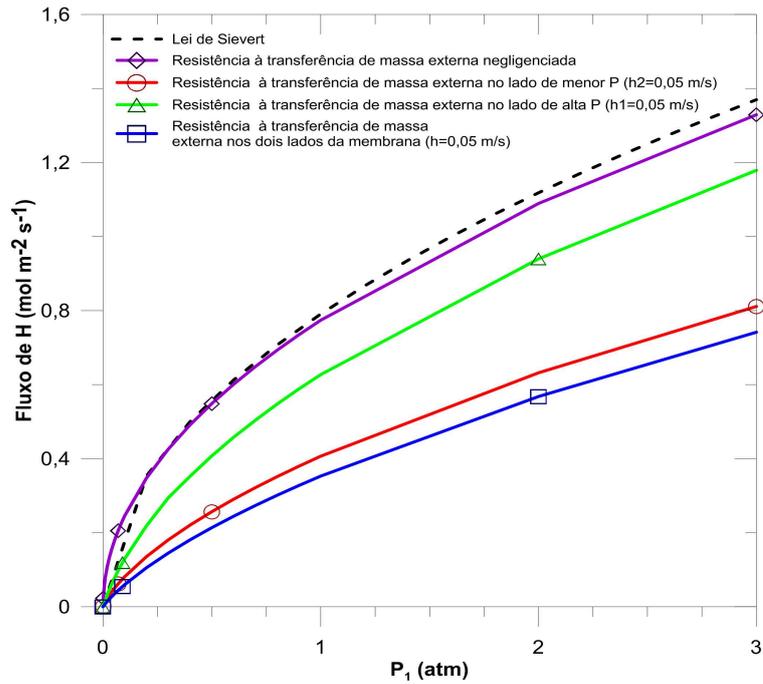


Figura 4.10: Fluxo atômico de H versus pressão de entrada P_1 para membrana de paládio de $10 \mu\text{m}$ de espessura com e sem resistência à transferência de massa em um ou em ambos os lados da membrana com $h_i = 0,05 \text{ m/s}$ para condições operacionais da membrana de $P_2=0$ e $T=673 \text{ K}$.

Ward e Dao (1999). Considerando a resistência em apenas um dos lados da membrana, o fluxo de hidrogênio predito de alta pressão é maior do que quando considera-se a resistência no lado de baixa P. Os valores do fluxo de H são menores quando considera-se a resistência à transferência de massa nos dois lados da membrana evidenciando a importância de se considerar sua influencia em todo o processo de permeação juntamente com os processos de superfície.

A Figura 4.10 também apresenta a regressão não linear para cada uma das curvas de fluxo de hidrogênio de acordo com a Equação 4.1.

$$J_{regressao} = K \times (P_1^n - P_2^n) \quad (4.1)$$

sendo que o parâmetro K está relacionado com a permeabilidade da membrana e o expoente n com efeitos de superfície e transferência de massa externa.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos para K , n e os valores do resíduo de acordo com o ajuste de curva para a Equação 4.1 com os dados simulados utilizados para construir a Figura 4.10. O método de ajuste de curva utilizado foi o dos mínimos

quadrados com o método de estimação de Levenberg-Marquardt e critério de tolerância de 10^{-6} .

Tabela 4.2: Valores de valores de K , n e resíduos obtidos a partir da regressão não linear do fluxo de hidrogênio dos diferentes modelos de membrana comparados conforme a Figura 4.10

| Modelo | K | Expoente (n) | Resíduos |
|---|--------|------------------|----------|
| Sievert por Holleck | 0,7908 | 0,5000 | 1,0000 |
| Resistência a transferência de massa negligenciada | 0,7728 | 0,4955 | 0,9999 |
| Resistência a transferência de massa no lado do retentato | 0,6098 | 0,6220 | 0,9973 |
| Resistência a transferência de massa no lado do permeado | 0,3994 | 0,6575 | 0,9995 |
| Resistência a transferência de massa nos dois lados da membrana | 0,3452 | 0,7098 | 0,9994 |

Ao observar a Tabela 4.2, nota-se que os valores do parâmetro K diminuem quando se considera a existência dos efeitos de superfície e transferência de massa externa nos modelos. Por exemplo, comparando os valores do parâmetro dos modelos da lei de Sievert e do que considera a RTME nos dois lados da membrana, observa-se que K foi maior no primeiro modelo, pois este possui uma maior permeabilidade por considerar apenas a resistência da membrana do que o outro modelo que considera mais resistências no processo de permeação de hidrogênio.

Com relação ao valor do expoente n em cada modelo, podem-se fazer as seguintes observações. O fluxo de hidrogênio segundo a lei de Sievert é representado por um coeficiente que multiplica a pressão elevada ao expoente de 0,5. Quando a resistência à transferência de massa é negligenciada no modelo de Ward e Dao (1999), a curva obtida é próxima à lei de Sievert, com expoente ajustado para a pressão igual a 0,495. Isto indica que, nestas condições, os fenômenos de superfície têm uma influência pouco significativa sobre o fluxo de hidrogênio em relação à resistência da membrana. Considerando os efeitos de transferência de massa externa em apenas um lado, os expoentes da pressão tornaram-se maiores e mais distantes de 0,5, especialmente quando a resistência à transferência de massa é considerada no lado de menor pressão em relação ao de maior pressão. Entretanto, considerando a existência de transferência de massa externa em ambos os lados, o

expoente da pressão foi o maior. Confirmando o fato de que quando se consideram outros fenômenos de superfície, além da difusão, no processo de permeação de hidrogênio em membranas de paládio, no caso a RTME, mais próximo de 1,0 será o valor do expoente da pressão.

Além do fluxo de hidrogênio, os valores calculados de X_i (Razão H/Pd) e θ_i (Cobertura de Superfície H/Pd) são apresentados nas Figuras 4.11 a 4.16, para as condições operacionais $P_1=1$ e $P_2=0$ atm e de $P_1=10$ e $P_2=4,67544$ atm, considerando a resistência à transferência de massa externa no lado de baixa P, no de alta P e nos dois lados da membrana. A temperatura e pressão de operação do processo de permeação juntamente com a presença ou não da resistência a transferência de massa ditam diretamente o comportamento dos valores dos parâmetros de X_i e θ_i na superfície como poderá ser observado.

A Figura 4.11 (a) apresenta valores de X_1 calculados como função da temperatura para diferentes espessuras de membrana com resistência à transferência de massa externa no lado de baixa P em comparação com os valores de equilíbrio previstos pela relação da lei de Sievert, com os parâmetros dados por Holleck (1970).

Como pode-se observar na Figura 4.11 (a), em temperaturas suficientemente baixas, os valores de X_1 no lado de entrada convergem para uma curva comum a aproximadamente 400 K, semelhante ao que acontece quando se desconsidera a resistência à transferência de massa externa, Figura 4.5 (a), para as mesmas condições operacionais de $P_1=1$ atm.

Os valores X_1 em baixas temperaturas caem abaixo da curva de equilíbrio, indicando que os processos de superfície no lado de entrada estão mais lentos comparados aos de difusão, até a temperatura de 573 K em que difusão passa ser a etapa limitante de fato. Nota-se também que, para $P_1 = 1$ atm, X_1 é inferior a 0,05 ao longo de todo o intervalo de temperatura examinado, mas o valor de X_1 é maior de que 0,09 a temperaturas menores que 400 K, para $P_1 = 10$ atm.

Para espessuras intermediárias e superiores (acima de 10 μm), nas pressões de 1 e 10 atm, a difusão passa ter um caráter mais importante em relação aos processos de superfície, sendo a etapa totalmente controladora a partir de certas temperaturas. Isto pode ser verificado ao se compararem os valores de X_1 para a membrana de 10 μm , nas

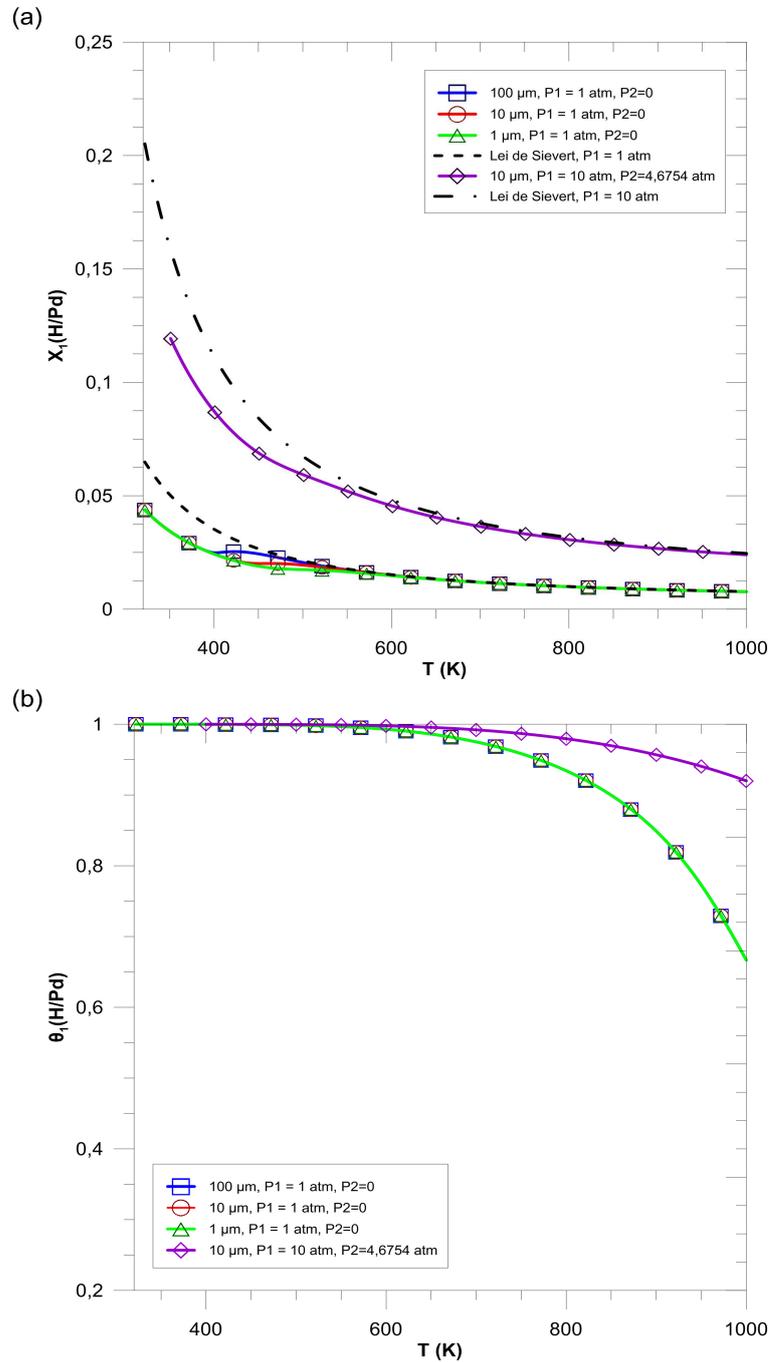


Figura 4.11: (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de maior pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de maior pressão versus temperatura com resistência à transferência de massa externa ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$) no lado de menor pressão.

duas pressões de entrada analisadas. Observa-se que o valor de X_1 se aproxima ao da lei de Sievert para temperaturas a partir de 573 K, para $P_1 = 1$ atm, e a altas temperaturas, aproximadamente 700 K, para $P_1 = 10$ atm. Além disto, nota-se que temperatura e pressão, além da espessura da membrana, são fatores que determinam em que ponto a difusão ou os fenômenos de superfície controlaram o processo de permeação.

A cobertura de superfície (mol de H / mol Pd) sobre o lado de alta pressão (θ_1), representado na Figura 4.11 (b), mantém-se próxima da unidade a temperaturas mais baixas e cai abaixo dela quando a temperatura excede cerca de 573 K para $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$. O valor de θ_1 permanece acima de 0,90 em todas as temperaturas para condições de $P_1 = 10$ atm e $P_2 = 4,6754$ atm, com resistência à transferência de massa no lado do permeado.

A redução da cobertura a temperaturas mais elevadas reflete o aumento da taxa de dessorção a partir dessa superfície. Ainda na Figura 4.11 (b), os valores de θ_1 calculados no lado de alta P não mostraram dependência com a resistência à transferência de massa no lado do permeado, indicando que a taxa de adsorção e dessorção líquida foram sempre rápida em relação a outros processos de taxa na corrente superior, mesmo para as condições em que θ_1 se aproxima da unidade.

O comportamento de X_1 e θ_1 na Figura 4.11 foi muito semelhante ao da Figura 4.5, com pequenas diferenças na região de baixas temperaturas, considerando a RTME apenas no lado do permeado. Como a análise ocorre no lado de alta P, era de se esperar poucas diferenças na comparação.

A Figura 4.12 (a) apresenta valores de X_1 calculados como função da temperatura para diferentes espessuras de membrana com resistência à transferência de massa externa no lado de alta P em comparação com os valores de equilíbrio previstos pela relação da lei de Sievert.

Como pode-se observar na Figura 4.12 (a), em temperaturas suficientemente baixas os valores de X_1 no lado de entrada convergem para uma curva comum (aproximadamente 400 K), para condições operacionais de $P_1 = 1$ atm para diferentes espessuras.

Como mostra a Figura 4.12 (a), os valores X_1 em baixas temperaturas diferem do comportamento da curva de equilíbrio (lei de Sievert), indicando que os processos de superfície no lado de entrada estão mais lentos comparados à difusão. Para temperaturas

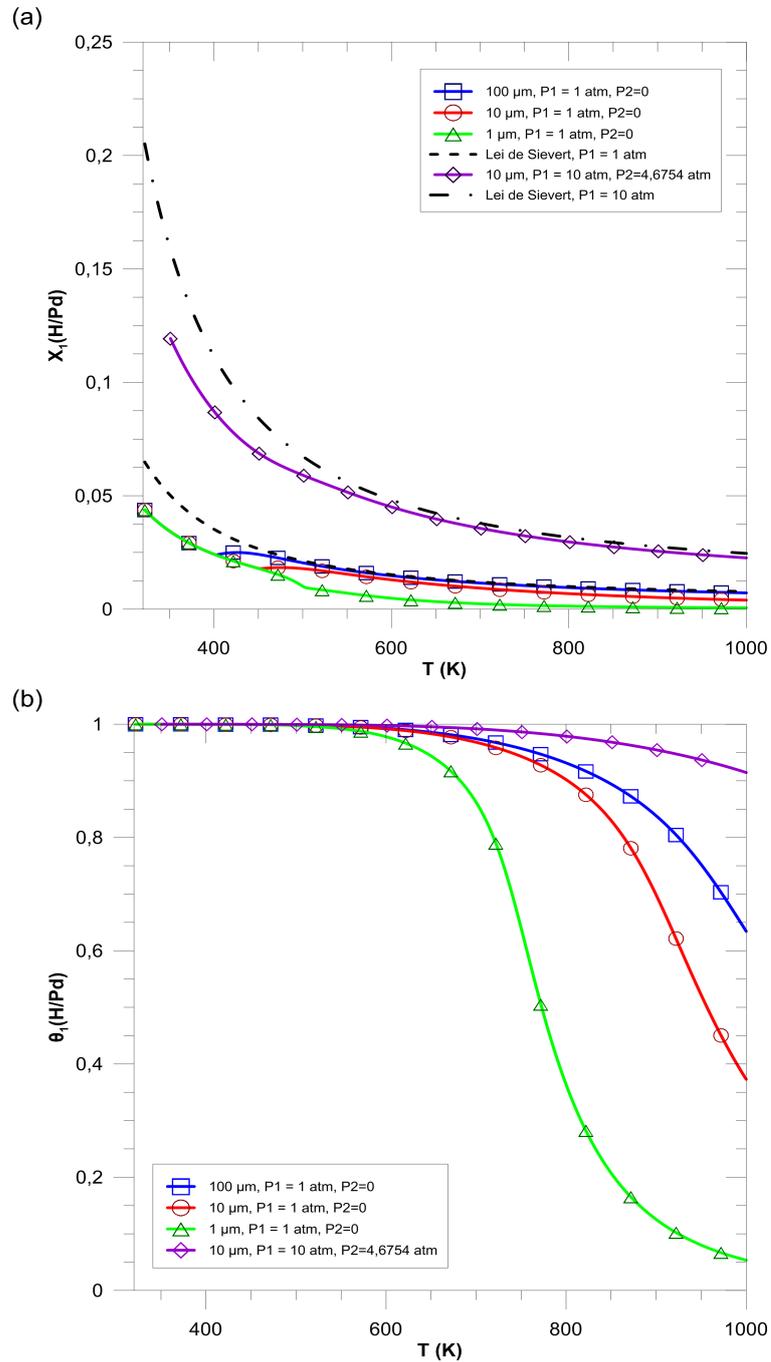


Figura 4.12: a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de maior pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de maior pressão versus temperatura com resistência à transferência de massa externa ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$) no lado de maior pressão.

maiores que 573 K e espessuras finas ($1 \mu\text{m}$) a difusão continua com pouca importância em relação aos processos de superfície. Para espessuras intermediárias ($10 \mu\text{m}$), a difusão passa ter um caráter mais importante em relação aos processos de superfície, porém ainda não sendo a etapa totalmente controladora. Para a membrana mais espessa ($100 \mu\text{m}$) a difusão prevalece como etapa limitante a partir de 573 K.

Comparando-se o valor de X_1 para a membrana de $10 \mu\text{m}$ nas pressões de entrada analisadas de 1 e 10 atm, o comportamento de X_1 se aproxima da lei de Sievert a partir da temperatura de 573 K para $P_1 = 1 \text{ atm}$ e se aproxima a altas temperaturas a partir de 700 K para $P_1 = 10 \text{ atm}$. Entretanto, para as duas pressões em análise, a curva da membrana de $10 \mu\text{m}$ não se encontra com a curva de equilíbrio, no intervalo de temperatura analisado, evidenciando que a difusão não é a etapa mais lenta em relação aos processos de superfície.

A cobertura de superfície (θ_1), sobre o lado de alta pressão, representado na Figura 4.12 (b) continua a ser muito próxima da unidade a temperaturas mais baixas e cai abaixo dela, quando a temperatura excede cerca de 573 K, para $P_1 = 1 \text{ atm}$ e $P_2 = 0$, mas com comportamentos diferentes dependendo da espessura da membrana considerando a resistência ao transporte no lado de alta pressão. A redução da cobertura em temperaturas mais elevadas reflete o aumento da taxa de dessorção, pois esta passa a não ser mais a etapa limitante. A adsorção ocorre continuamente com pouca dependência da temperatura (ver Figura 4.7) e, por sua vez, a dessorção é a etapa mais lenta a temperaturas baixas. Assim sendo, maior é a taxa de adsorção de hidrogênio atômico nos sítios da superfície do metal em relação à taxa de H dessorvido a baixas temperaturas, o que explica o valor de θ_1 próximo à unidade. A partir de temperaturas maiores a dessorção deixa de ser a etapa limitante, e conseqüentemente, os átomos de H começam a ser dessorvidos numa taxa maior. Concomitantemente, quanto menor a espessura da membrana de Pd maior será a difusão do H através dela e, por consequência menor será a quantidade de H presente na superfície do metal.

Para condições de $P_1 = 10 \text{ atm}$ e $P_2 = 4,6754 \text{ atm}$, com a resistência à transferência de massa no lado da entrada, os valores de θ_1 também permanecem acima de 0,90 em todas as temperaturas assim como na Figura 4.5(b) em que a RTME foi negligenciada. Isto evidencia que, a depender da temperatura, a influência da RTME no processo

de permeação diminui sua importância em relação aos fenômenos de superfície a medida que se trabalha com pressões de operação maiores.

A Figura 4.13 (a) apresenta valores de X_1 calculados como função da temperatura para diferentes espessuras de membrana com resistência à transferência de massa externa nos dois lados da membrana em comparação com os valores de equilíbrio previstos pela relação da lei de Sievert.

Observa-se na Figura 4.13 (a) que, em temperaturas suficientemente baixas, os valores de X_1 no lado de entrada convergem para uma curva comum (aproximadamente 400 K), para condições operacionais de $P_1=1$ atm para diferentes espessuras. Como mostra a Figura 4.13 (a), os valores X_1 em baixas temperaturas diferem do comportamento da curva de equilíbrio (lei de Sievert), para pressão de entrada de 1 e 10 atm, indicando que os processos de superfície no lado de entrada estão mais lentos quando comparados à difusão.

Ao observar o comportamento de X_1 para as curvas com $P_1 = 1$ atm, para temperaturas baixas, os processos de superfície, especialmente a dessorção, controlam o processo de permeação. Para espessuras finas ($1 \mu\text{m}$) a difusão aumenta sua importância em relação aos processos de superfície com o aumento da temperatura (a partir 900 K), todavia, ainda divide importância com os processos de superfície. Para espessuras intermediárias ($10 \mu\text{m}$), a difusão passa ter um caráter mais importante em relação aos processos de superfície, porém ainda não é a etapa totalmente controladora. Para a membrana mais espessa ($100 \mu\text{m}$) a difusão é a etapa limitante a partir de aproximadamente 573 K.

Para $P_1 = 1$ atm, X_1 é inferior a 0,05 ao longo de todo o intervalo de temperatura examinado e superior a 0,1 a baixas temperaturas, para $P_1 = 10$ atm. Comparando-se o valor de X_1 para as pressões de entrada analisadas e para a membrana de $10 \mu\text{m}$, o comportamento de X_1 se aproxima da lei de Sievert, sem se igualar aos valores, para temperaturas a partir de 573 K para a condição $P_1= 1$ atm. A altas temperaturas os valores de X_1 se aproximam do equilíbrio a partir de 700 K, para $P_1=10$ atm. Entretanto, para duas pressões, as curvas não se encontram com a curva de equilíbrio evidenciando que a difusão é etapa mais lenta em relação aos processos de superfície, independente da temperatura do processo da permeação da membrana em questão.

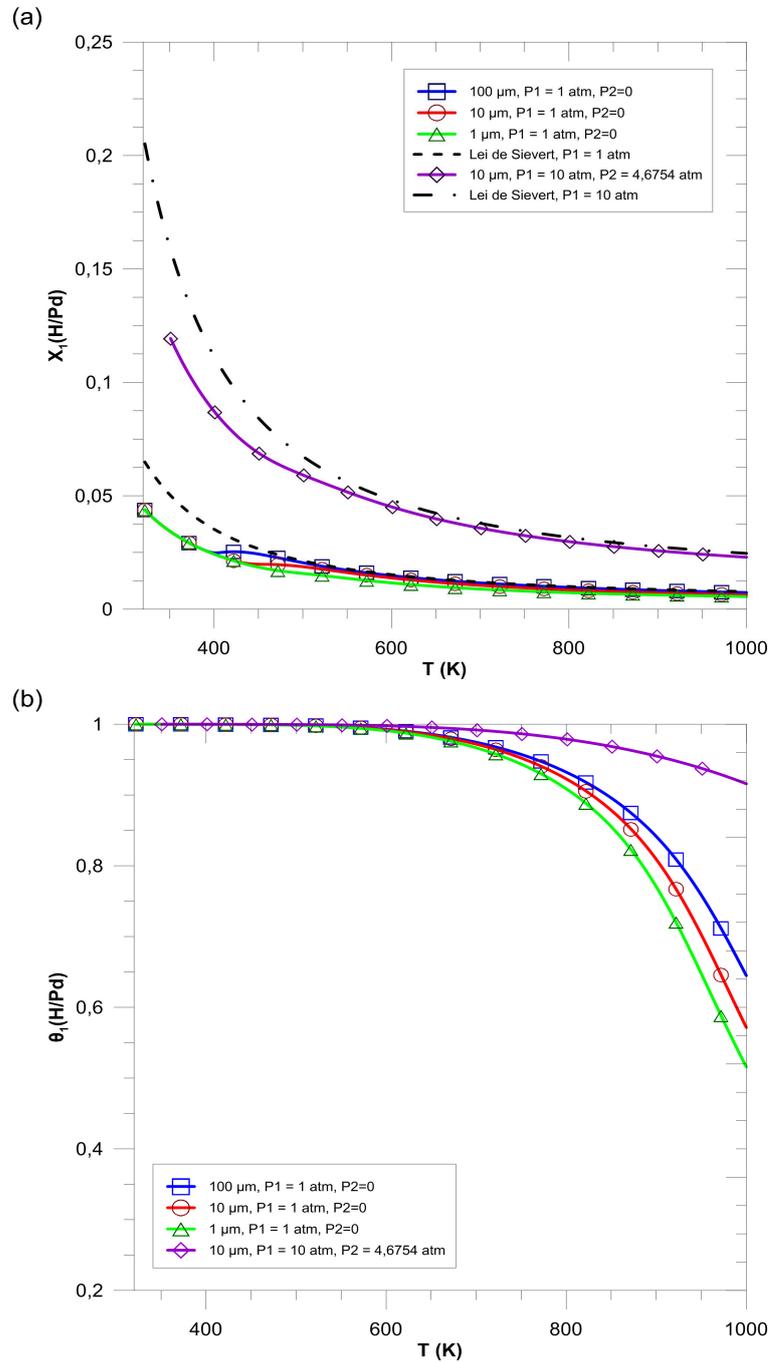


Figura 4.13: a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de maior pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de maior pressão versus temperatura com resistência externa à transferência de massa ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$) nos dois lados da membrana.

O comportamento de X_1 considerando a resistência à transferência de massa externa nos dois lados possui características do comportamento intermediário de X_1 considerando a resistência ao transporte na baixa e alta pressão, para membranas com espessura inferior a $10 \mu\text{m}$. Os valores de X_1 , da Figura 4.13 (a), a altas temperaturas, não se igualaram ao equilíbrio de Sievert, sendo observados valores intermediários aos valores de X_1 quando se considera a resistência no lado de alta e baixa P (Figuras 4.11(a) e 4.12(a)). E novamente, como nas Figuras citadas, quanto mais espessa a membrana mais próximos os valores de X_1 do equilíbrio.

Os valores de cobertura de superfície (θ_1), no lado de alta pressão com resistência à transferência nos dois lados da membrana, representado na Figura 4.13 (b), mostram-se próximos da unidade em temperaturas mais baixas e caem abaixo dela de forma dispersa para as diferentes espessuras quando T excede cerca de 573 K, a $P_1=1$ atm. Comportamento diferente do que ocorre com os valores de θ_1 considerando a resistência ao transporte apenas no lado de baixa P, Figura 4.11 (b). Entretanto, esta queda é mais suave em relação ao comportamento com resistência no lado de alta P (Figura 4.12 (b)). Ao considerar a resistência à transferência de massa nos dois lados da membrana, os valores de cobertura θ_1 calculados mostraram dependência com a espessura, indicando que a taxa de adsorção líquida também está sempre presente na corrente superior juntamente com a dessorção que passa a ser a taxa mais rápida com o aumento da temperatura.

A análise de θ_1 ocorre no lado de alta P, então esperava-se que o comportamento dessa variável em função da temperatura fosse aproximadamente o mesmo tanto no caso da resistência à transferência de massa presente no lado de alta P quanto para o da resistência presente nos dois lados da membrana, todavia não é o que se observa. Ao comparar as Figuras 4.12 (b) e 4.13 (b), para $P_1 = 1$ atm, observa-se que as curvas de θ_1 não se assemelham principalmente para membranas finas. Este fato ocorre justamente pela presença da resistência ao transporte no lado do permeado, que diminui a dessorção neste lado e por consequência diminui todo o processo de permeação em cadeia pela membrana. Como existe uma resistência a mais no caso da RTME nos dois lados em relação ao caso de RTME no lado de alta pressão, essa resistência a mais diminui o processo de permeação dos átomos de hidrogênio através da membrana, consequentemente, diminuindo a transição dos átomos da superfície para o interior do metal. Outro, fato

que corrobora para o esclarecimento deste fenômeno, parte da observação de que quanto menos espessa a membrana menor o valor da cobertura de θ_1 do lado de entrada, pois menor foi a resistência do metal.

Na condição de $P_1 = 10$ atm e resistência nos dois lados da membrana, o valor de θ_1 também permanece acima de 0,90 em qualquer temperatura para a membrana de $10 \mu\text{m}$. Com isto pode se inferir que a transferência de massa externa não tem maiores efeitos com o aumento da pressão, mesmo sendo considerada nos dois lados da membrana. A redução da cobertura em temperaturas mais elevadas reflete o aumento da taxa de dessorção que deixa de ser a etapa limitante, o que evidencia que a taxa de dessorção depende apenas da temperatura e independe da pressão.

Representações de razão H/Pd (X_2) e cobertura de superfície (θ_2) no lado de baixa pressão são mostrados nas Figuras 4.14.

A razão H/Pd (X_2) no lado de saída considerando a resistência à transferência de massa externa no lado de baixa P, a $P_2 = 0$ atm, para diferentes espessuras converge para um valor comum, pouco maior que 0,04, quando se diminui a temperatura no intervalo analisado. Observa-se que os valores de X_2 no lado da saída se aproximam da abscissa quanto mais espessa for a membrana a temperaturas elevadas para $P_2 = 0$ atm. Nota-se também que os valores de X_2 começam a aumentar abruptamente com a diminuição da temperatura a partir de um valor crítico que varia dependendo da espessura, semelhante ao X_2 da Figura 4.6(a). Este comportamento de X_2 , com RTME apenas no lado de baixa P, é consistente com os desvios do comportamento de equilíbrio visto nas Figuras 4.4 indicando a temperatura em que a dessorção da corrente inferior torna-se a taxa limitante.

A Figura 4.14(b) mostra que o lado de pressão parcial baixa possui uma cobertura de superfície (θ_2) elevada a baixas temperatura e a cobertura começa a diminuir com o aumento da temperatura, aproximando-se de zero rapidamente quanto mais espessa for a membrana, considerando a resistência a transferência de massa desse mesmo lado. Este comportamento é o inverso do que se observou para θ_1 em que a cobertura foi menor para membranas menos espessas. Essa diminuição dos valores de θ_2 ocorre a uma taxa menor do que se fosse negligenciada a resistência à transferência, como pode ser observado na Figura 4.6(b). Pode-se inferir, que, neste caso, como a resistência à transferência está

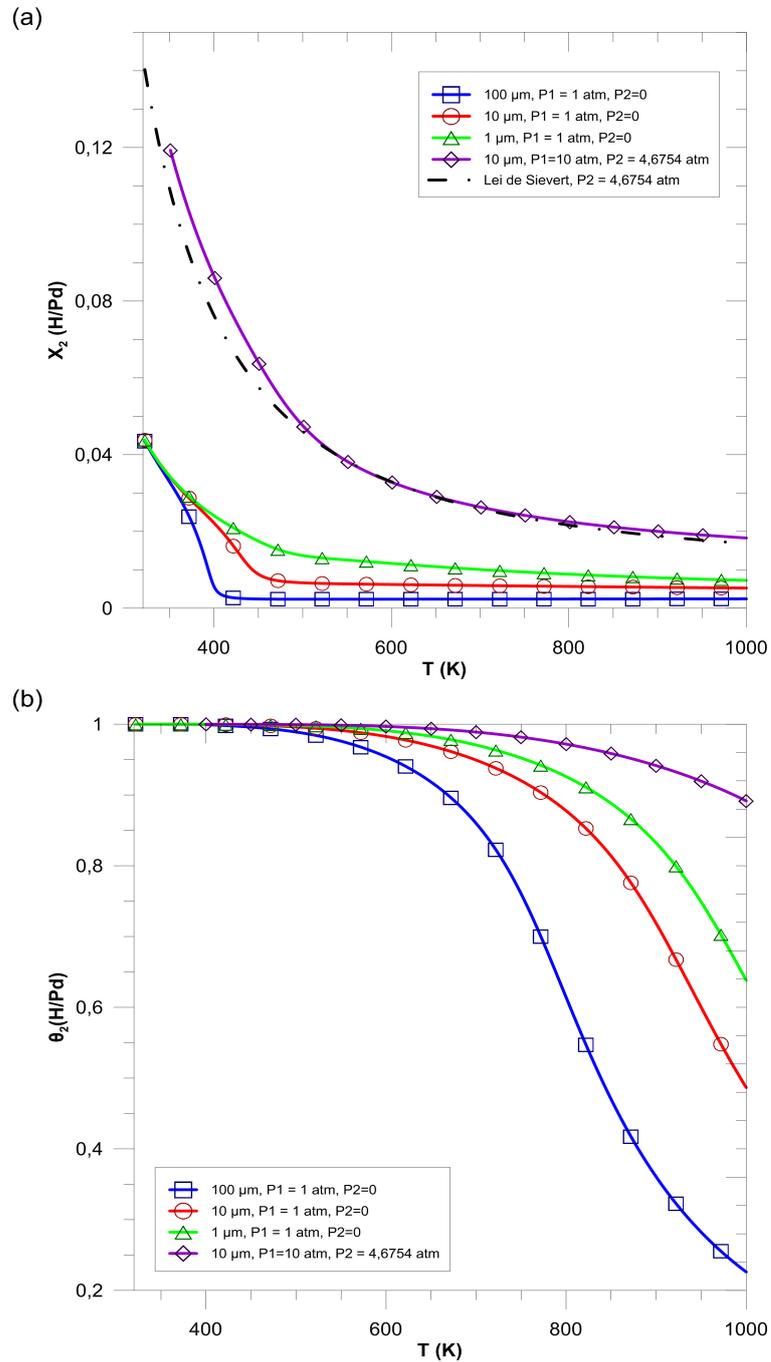


Figura 4.14: (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de baixa pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de menor pressão versus temperatura com resistência externa à transferência de massa ($h_i = 0,05$ m/s) no lado de menor pressão.

presente somente do lado do permeado, quanto menos espessa for a membrana, maior será a taxa de H que permeia desde o lado de entrada, atravessando o metal até chegar do lado de saída. Neste ponto os átomos encontram uma maior resistência, com isso os átomos de hidrogênio se aglomeram adsorvendo-se nos sítios da superfície do paládio desse lado. À medida que a temperatura de operação aumenta a taxa de dessorção acelera, conseqüentemente, os H são dessorvidos e os valores de θ_2 decrescem. A região onde $\theta_2 \approx 1$ corresponde às condições limitadas pela dessorção e θ_2 diminui na temperatura em que dessorção deixa de ser a taxa limitante à medida que a difusão passa ser a etapa controladora.

Representações de cobertura de superfície (θ_2) e razão H/Pd (X_2) no lado de alta pressão são mostrados na Figuras 4.15.

Observa-se que os valores de X_2 , no lado da saída, são iguais a zero independente da espessura da membrana a temperaturas elevadas para $P_2 = 0$ atm. Os valores de X_2 começam a aumentar abruptamente com a diminuição da temperatura a um valor crítico que varia dependendo da espessura, o que é consistente com os desvios do comportamento de equilíbrio visto nas Figuras 4.4, indicando o processo em que a dessorção da corrente inferior torna-se a taxa limitante. Portanto, a temperatura em que a dessorção se torna limitante do processo também depende da espessura da membrana. Para P_2 diferente de zero, um desvio da curva acima dos valores de equilíbrio ocorre para membrana de 10 μm , a temperaturas um pouco maiores do que da curva com mesma espessura a $P_2 = 0$.

A Figura 4.15(b) mostra que o lado de pressão parcial baixa possui uma cobertura de superfície (θ_2) próxima da unidade a baixas temperaturas e que o comportamento da curva de cobertura diminui com o aumento da temperatura, aproximando-se de zero muito rapidamente quanto mais espessa for a membrana. Essa diminuição dos valores de θ_2 , considerando a resistência à transferência no lado de alta P, ocorre a uma taxa tão rápida como no caso em que se negligencia a resistência, Figura 4.6(b). Com a resistência à transferência considerada somente do lado do retentato, observa-se que, para qualquer espessura, uma pequena diferença de T a mais no ponto onde a difusão e dessorção competem como etapas controladoras reflete instantaneamente na aceleração da taxa dessorção dos átomos de H na superfície do lado de baixa P. Pode-se inferir que a resistência do

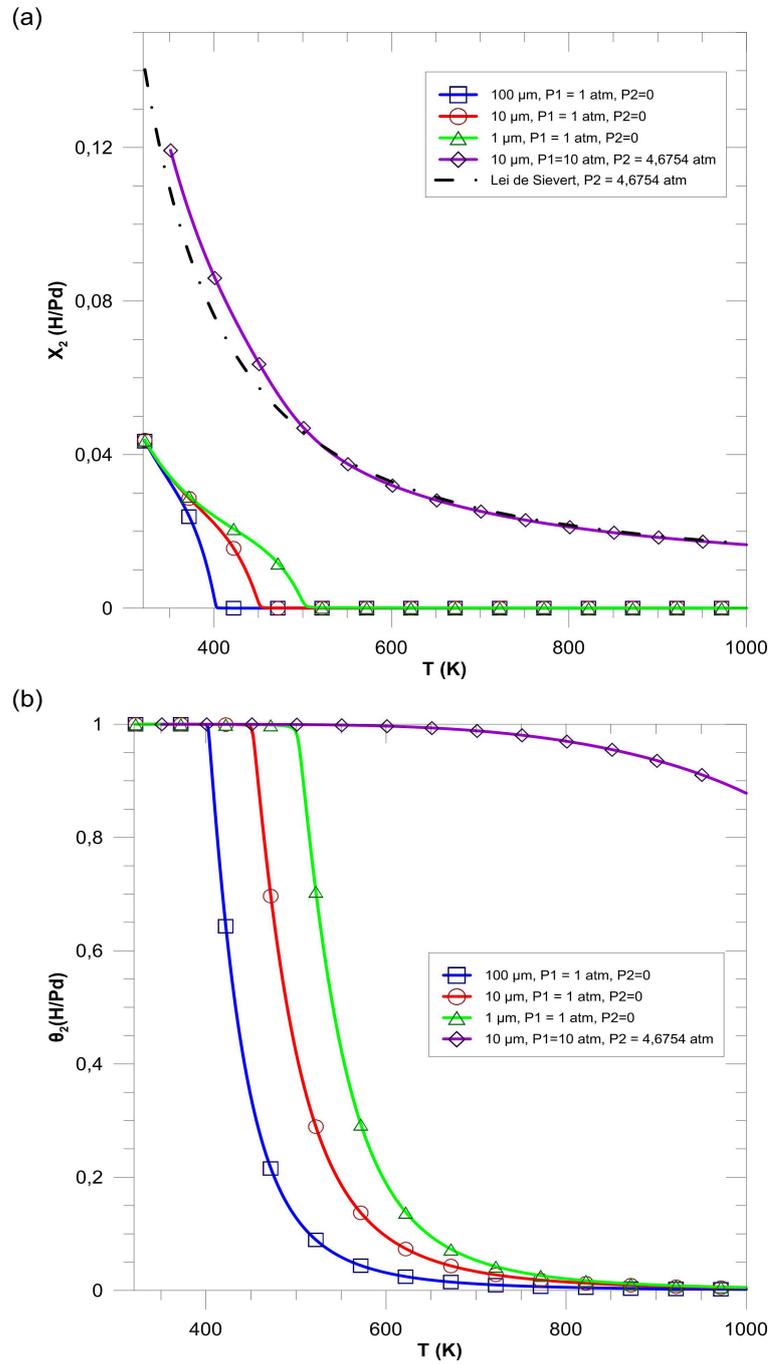


Figura 4.15: (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de baixa pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de menor pressão versus temperatura com resistência externa à transferência de massa ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$) no lado de maior pressão.

lado de alta P em pouco influi no comportamento de θ_2 .

Considerando a RTME apenas no lado do retentato ou ela sendo negligenciada, Figuras 4.15(b) e 4.6(b), é evidente a importância da espessura da membrana no comportamento de θ_2 no lado do permeado, sendo que a temperatura de transição da etapa limitante dessorção-difusão é inversamente proporcional à espessura do metal. Para a membrana de 1 μm , os átomos de H difundem pela membrana a uma taxa maior do que se a espessura fosse maior e se aglomeram no lado do retentato. O que explica o motivo dos valores de θ_2 maiores. A transição ocorre a temperatura de aproximadamente 520 K e somente a partir desta temperatura a dessorção controlará a permeação. Para a membrana de 100 μm , a quantidade de hidrogênio que difunde é menor, conseqüentemente devido à menor quantidade de H no lado de saída, a temperaturas menores começarão a serem dessorvidos e liberados no seio do fluido. Para esta espessura, a taxa de dessorção deixa de ser a etapa limitante em relação à difusão à temperatura de aproximadamente 410 K.

Representações de cobertura de superfície (θ_2) e razão H/Pd (X_2) considerando a resistência a transferência de massa nos dois lados da membrana são mostrados na Figuras 4.16.

Ao considerar a resistência a transferência de massa externa nos dois lados da membrana, o comportamento de X_2 da Figura 4.16(a) se assemelha ao da Figura 4.14(a), que considera a resistência externa apenas no lado de baixa P, com algumas pequenas diferenças no valor. Na Figura 4.16(a), os valores de X_2 , para espessuras finas e $P_2 = 0$ atm, são ligeiramente menores e para a membrana de 10 μm , a $P_2 = 10$ atm, as diferenças são imperceptíveis. O aumento abrupto em X_2 com a diminuição da temperatura também ocorre com características similares.

Os valores de θ_2 da Figura 4.16(b) também possuem um comportamento próximo ao da Figura 4.14(b) e, do mesmo modo, são um pouco menores, para mesmas temperaturas. Novamente, a diferença é mais perceptível para espessuras finas.

Desta semelhança de comportamento entre X_2 e θ_2 quando se considera a presença da RTME apenas no lado baixa pressão e nos dois lados da membrana, pode-se inferir que a RTME no lado de baixa P influi mais no comportamento dos parâmetros X_2 e θ_2 em função da temperatura do que quando se considera a RTME apenas no lado de

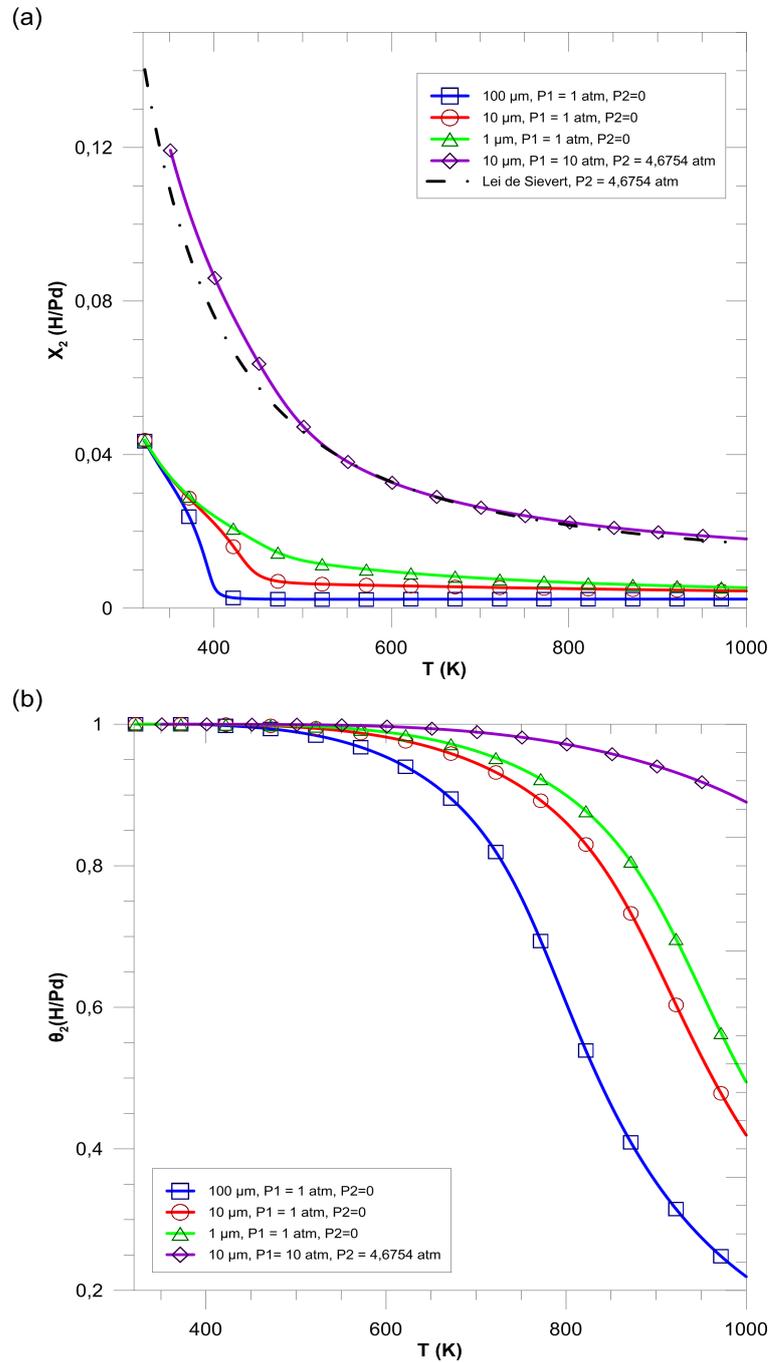


Figura 4.16: (a) Razão H/Pd no seio do metal adjacente à superfície de baixa pressão e (b) Cobertura de Superfície H/Pd no lado de menor pressão versus temperatura com resistência externa à transferência de massa ($h_i = 0,05$ m/s) nos dois lados da membrana.

alta P .

Uma outra observação cabível, assim como no caso das Figura 4.5 e 4.6, é que os valores de X das Figuras 4.11 a 4.16 são grandes o suficiente para levantar questões sobre a suposição de $X \ll 1$, que leva à lei de Sievert, especialmente a baixas temperaturas e altas pressões. Todavia, esta é a razão pela qual os valores calculados de X se aproximam dos valores da lei de Sievert na região de altas temperaturas (Ward e Dao, 1999).

A Figura 4.17 mostra o fluxo de permeação de hidrogênio considerando cada uma das etapas separadamente do processo como se cada etapa em questão fosse a limitante, assim como na Figura 4.7. Porém, à figura atual foi adicionada a etapa controladora de transferência de massa externa e etapas controladoras de difusão em membrana de paládio de 10 e 100 μm . Os parâmetros utilizados para calcular os fluxos nas etapas limitantes são mostrados na própria legenda da figura.

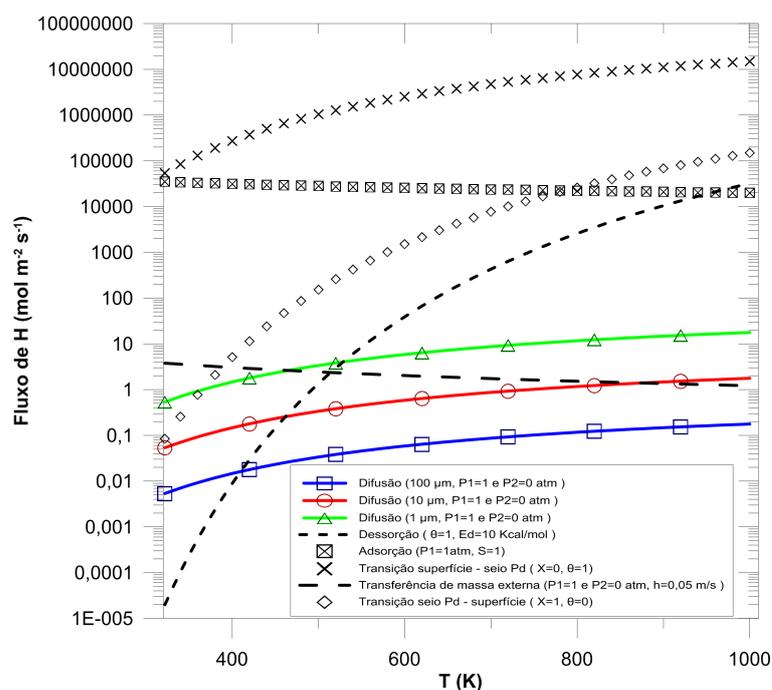


Figura 4.17: Fluxo atômico de H para cada etapa de permeação, incluindo a transferência de massa, em função da temperatura para condições operacionais da membrana de $P_1 = 1$ e $P_2 = 0$ atm.

A Figura 4.17 mostra que a mudança da etapa limitante da desorção para a difusão para membranas de 1, 10 e 100 μm ocorre a partir de 528, 462 e 410 K, respectivamente.

A transferência de massa externa passa a ser a etapa controladora a partir das

temperaturas de 514 e 874 K para as espessuras de membrana de 1 e 10 μm , respectivamente. Para a espessura de 100 μm , a transferência de massa externa não foi mais lenta que a difusão no intervalo de temperatura analisado. Entretanto, fora deste intervalo, a RTME seria a etapa controladora a temperaturas superiores a 2524 K.

O fluxo previsto para as taxas de adsorção e dessorção se igualaram na temperatura de 957 K, revelando que a temperaturas mais baixas a etapa de dessorção é mais lenta em relação a adsorção.

Ao ser considerada a presença da resistência à transferência de massa no processo de permeação, a afirmativa de que em membranas com 1 μm de espessura, a $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$, o processo é praticamente limitado somente pela difusão em temperaturas superiores à 528 K (Ward e Dao, 1999) não pode ser feita. Da Figura 4.17, observa-se que a resistência ao transporte externo passa a controlar a permeação a temperaturas a partir de 514 K, o que é inferior à temperatura em que os autores alegam que a difusão seria a etapa limitante.

Para a espessura de 10 μm a difusão será a etapa controladora no intervalo de temperatura de 462 e 874 K. A baixo desta faixa de temperatura a dessorção será a taxa limitante, e acima, será a transferência de massa externa.

Em altas temperaturas, um fluxo elevado de hidrogênio é possível de ser obtido a depender da espessura da membrana de paládio e da consideração da presença da resistência à transferência de massa externa. Além destas etapas controladoras, o fator estabilidade do material deve ser considerado (Ward e Dao, 1999).

Outras observações de transição de etapas controladoras em determinadas temperaturas podem ser feitas a partir da Figura 4.17, mas não se fazem necessárias neste trabalho, porque as etapas controladoras se alternaram entre as etapas de difusão, dessorção e transferência de massa externa a depender da espessura da membrana de paládio e da temperatura.

A Figura 4.18 mostra o comportamento do fluxo de hidrogênio atômico ao variar a espessura da membrana de paládio considerando todos os cenários da presença ou não da transferência de massa externa nos lados da membrana.

Nota-se que à medida que a espessura aumenta, o fluxo de hidrogênio diminui

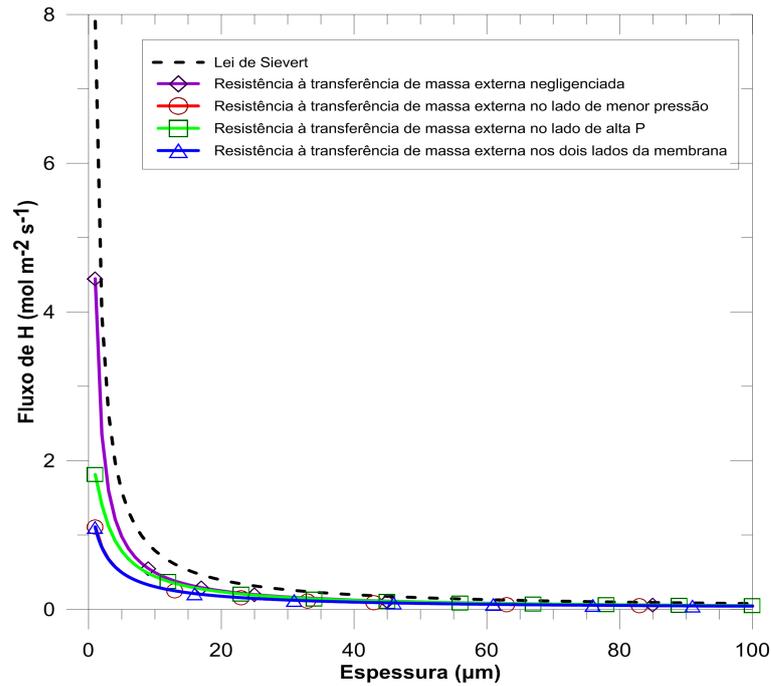


Figura 4.18: Fluxo atômico de H versus espessura da membrana para condições operacionais da membrana de $P_1 = 1$ e $P_2 = 0$ atm e $T=573$ K.

para todas as situações de resistência à transferência de massa analisadas e que a partir de uma espessura de aproximadamente $30 \mu\text{m}$ a diminuição do fluxo passa a não ser tão significativa. Pode-se inferir que o processo de transferência de massa do seio do gás para a camada adjacente ao metal impõe menos resistência ao fluxo do que a difusão através de membranas com espessura acima de $30 \mu\text{m}$, para o valor de h_i igual $0,05$ m/s.

Como pode ser observado da análise feita das figuras desta seção, a resistência à transferência de massa externa é um fator de relevância a ser considerado no processo de permeação de hidrogênio em membranas de paládio, principalmente para espessuras finas e à temperaturas mais elevadas. Além disto, nota-se que o fluxo limitado pela difusão a altas temperaturas será elevado a depender da etapa de difusão, consequência da espessura da membrana, e da etapa de transferência de massa externa.

4.3 Modelagem da Permeação de Hidrogênio em Membranas de Paládio Suportadas em Fibras Ocas de Alumina: Comparação com dados Experimentais

Será apresentada nesta seção uma comparação dos dados experimentais apresentados por Gil et al.(2015) com valores calculados para o fluxo de hidrogênio atômico ao variar a pressão através da membrana a diferentes temperaturas de operação. Quatro diferentes modelagens foram aplicadas e foram identificadas pela nomenclatura a seguir:

- Membrana 1: Modelo de difusão simplificado segundo a lei de Sievert (Ward e Dao, 1999);
- Membrana 2: Modelo de Ward e Dao (1999), considerando apenas a resistência do suporte;
- Membrana 3: Modelo de Ward e Dao (1999), considerando-se apenas a existência da resistência à transferência de massa externa nos dois lados da membrana com $h_i=0,05$ m/s;
- Membrana 4: Modelo de Ward e Dao (1999), considerando a resistência à transferência de massa externa nos dois lados da membrana com $h_i=0,05$ m/s e a resistência do suporte.

Para a modelagem do suporte consideraram-se as equações do item 3.4 e os valores experimentais apresentados por Gil et al. (2015) (porosidade de 56 %, diâmetro médio dos poros de 11 μm e espessura do suporte de 1,1 mm) e espessura da camada de paládio de 3,3 μm .

A Figura 4.19 mostra o aumento do fluxo de hidrogênio, calculado e medido experimentalmente, com o aumento da temperatura de operação e com o aumento da pressão no retentato, tendo a pressão manométrica fixa a 0 atm no permeado. Contudo, o fluxo experimental é inferior ao fluxo predito pelos modelos em todas as condições operacionais de pressão e de temperatura. Pode-se observar que o fluxo previsto com modelo de *Membrana 2* se aproximou do fluxo previsto pela lei de Sievert (*Membrana 1*) com o

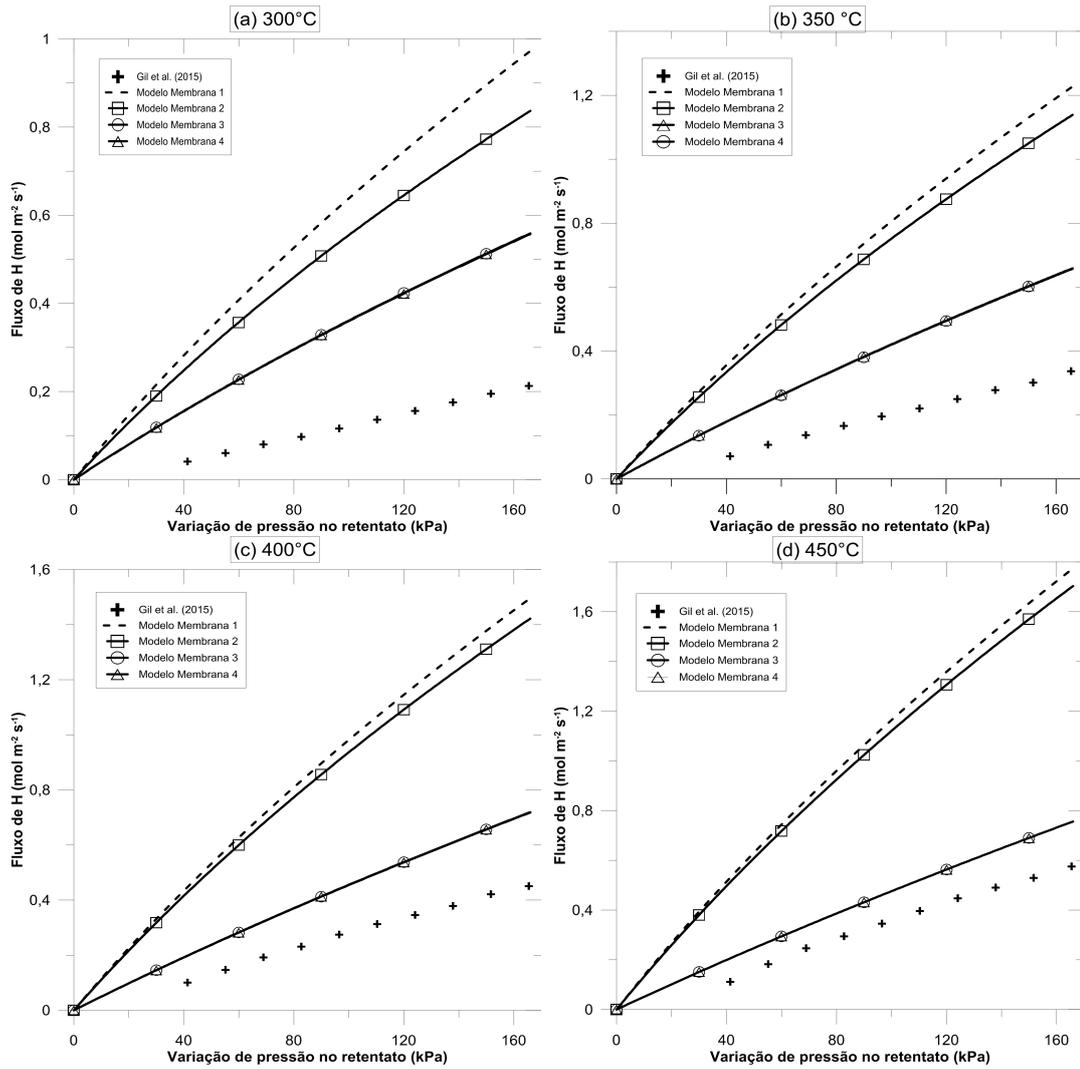


Figura 4.19: Comparação de dados experimentais e modelados para o fluxo de hidrogênio em função da variação de pressão (kPa) no retentato, com $P_2=1$ atm, para as temperaturas de 573, 623, 673 e 723 K.

aumento da temperatura, devido ao fato de que a difusão torna-se a etapa controladora do processo a temperaturas mais altas. Conseqüentemente, pode-se inferir que a resistência deste suporte interfere menos no processo de permeação à altas temperaturas do que a resistência do próprio metal.

Quando-se compara a curva do modelo de *Membrana 2* com a curva do modelo de *Membrana 3*, nota-se que a segunda curva do fluxo de hidrogênio está mais próxima dos dados experimentais do que da primeira curva. Infere-se, então, que o efeito da resistência à transferência de massa externa é mais significativa, em termos de resistência ao fluxo de hidrogênio, do que a resistência devido à presença do suporte, principalmente a altas temperaturas.

Ao comparar a curva do modelo de *Membrana 3* com a curva do modelo de *Membrana 4*, esperava-se que a presença do suporte resultaria em uma resistência a mais e, conseqüentemente, um fluxo menor. Entretanto, não foi o observado, pois, nota-se que as curvas estão praticamente sobrepostas uma à outra, o que leva a inferir que quando se considera a presença da TME nos dois lados da membrana, a resistência do suporte de Gil et al. (2015) não é significativa.

A inclusão da resistência à transferência de massa externa aproximou as curvas dos modelos simulados (*Membrana 3* e *Membrana 4*) dos valores dos dados experimentais. Entretanto, ainda existe uma diferença considerável de fluxo do gás que se acentua a temperaturas menores. Vale ressaltar que as medidas experimentais foram realizadas sem a presença de um gás de arraste (N_2), além do fato, de poder ter ocorrido contaminação na superfície da membrana, ou mesmo, desgaste da membrana com o uso.

4.4 Análise da Conversão de Metano em um Modelo de Reator de Membrana Isotérmico

Nesta seção será apresentada a reprodução dos dados do modelo de reator de membrana isotérmico proposto por Lin et al.(2003) com finalidade de validação do código computacional desenvolvido neste trabalho. Inicialmente, serão reproduzidos os resultados do modelo destes autores, e, posteriormente, será utilizada alguns dos modelos de membrana de permeação de hidrogênio citados nas seções 3.1, 3.2 e 3.4 aplicados ao modelo de reator de Lin et al.(2003) e os resultados serão comparados aos do modelo de reator de membrana da literatura citado. O modelo de reator sem membrana ou convencional será utilizado com o intuito de visualizar e comparar o efeito da presença ou não da membrana na conversão de metano no reator. Os modelos de membrana utilizados neste trabalho foram:

- *Modelo 1*: membrana de Lin et al.(2003), específico para a membrana com espessura de 20 μm ;
- *Modelo 2*: membrana de paládio simplificada (Ward e Dao, 1999), obedecendo a lei de Sievert, segundo os dados de Holleck (1969);

- *Modelo 3*: membrana de paládio proposta por Ward e Dao (1999);
- *Modelo 4*: membrana de paládio segundo Ward e Dao (1999), considerando a presença da resistência à transferência de massa externa nos dois lados da membrana com $h_i = 0,05$ m/s e a resistência do suporte, segundo os dados de Gil et al. (2015).

As espessuras das membranas dos Modelos 2 a 4 serão indicadas no texto ou na legenda da figura.

Será investigado, também, o efeito de outros parâmetros na conversão do metano no reator, como a velocidade espacial por peso de catalisador por hora (WHSV - Weight Hourly Space Velocity), relação carga de metano por superfície de membrana (L/S - Load to Surface), pressão da reação (Pr), modelo e espessura da membrana e temperatura de reação.

A Tabela 4.3 apresenta os valores da conversão do metano a partir de dados experimentais, retirados de Lin et al. (2003), a 773 K e pressões de 9 e 20 atm para diferentes valores de WHSV e L/S.

Tabela 4.3: Valores da conversão do metano a partir de dados experimentais a 773 K, para diferentes valores de WHSV e L/S (adaptado de Lin et al., 2003).

| Pressão de reação (atm) | WHSV h^{-1} | L/S $m^3 h^{-1} m^{-2}$ | Conversão de X_{CH_4} |
|-------------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|
| 9 | 0,6 | 2 | 0,3450 |
| | 0,3 | 1 | 0,4025 |
| 20 | 3 | 3 | 0,2542 |
| | 1 | 1 | 0,5825 |
| | 0,3 | 0,3 | 0,8583 |

Os dados experimentais de Lin et al. (2003) presentes na Tabela 4.3 mostram que conversões maiores que 80% poderiam ser alcançadas em reatores com membrana de paládio a temperaturas de 500 °C. Comumente, este aumento na conversão é obtido a temperaturas maiores que 800 °C em reator de leito fixo convencional.

4.4.1 Efeito do WHSV, (L/S), pressão de operação, modelo e espessura da membrana na conversão do metano

Neste trabalho, foram utilizados três parâmetros para análise do comportamento da conversão do metano na reação de reforma a vapor, considerando o efeito da membrana. O primeiro foi a velocidade espacial do metano em relação à massa de catalisador (WHSV), o segundo foi a relação carga-superfície (L/S), que é definida como a relação da vazão de metano na entrada do reator relativa à área superficial do tubo da membrana de paládio, e por fim, o terceiro parâmetro foi o comprimento do reator (z).

O efeito do parâmetro WHSV na conversão do metano é mostrado na Figura 4.20, comparando-se a utilização do Modelo 1 e o Modelo 4 com membranas de 20 μm de espessura.

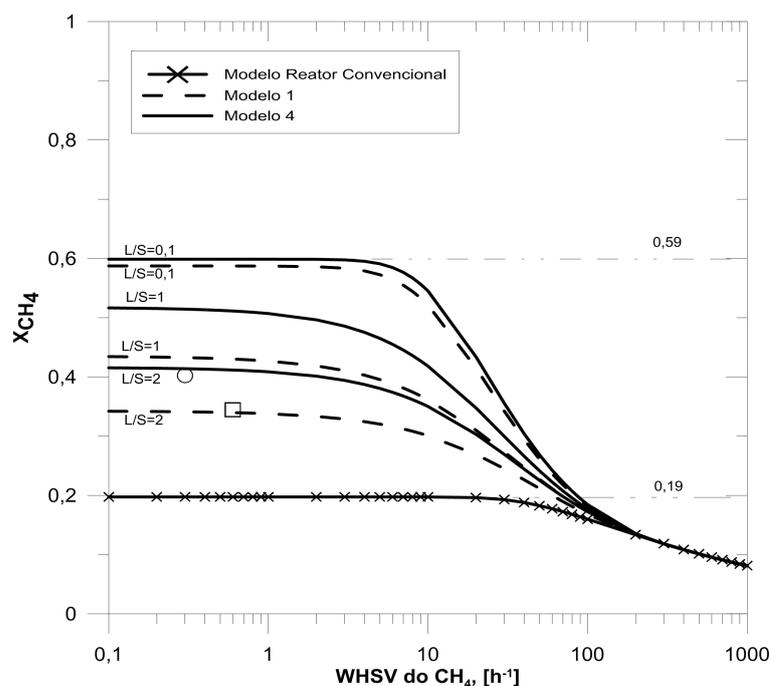


Figura 4.20: Efeito do WHSV na conversão do metano a 773K, pressão de 9 atm, a diferentes valores de L/S. A pressão parcial de hidrogênio no lado do permeado é 1 atm. As membranas dos modelos possuem 20 μm de espessura. Dados experimentais de Lin et al. (2003) obtidos a uma razão de carga de superfície de 1 $m^3h^{-1}m^{-2}$ (○) e 2 $m^3h^{-1}m^{-2}$ (□) e reator convencional de leito fixo.

Ao observar a Figura 4.20, os resultados calculados do Modelo 1 se mostraram em boa concordância com os dados experimentais de Lin et al.(2003), conforme a Tabela 4.3, para a razão carga-superfície (L/S) de 2 e 1 $m^3h^{-1}m^{-2}$ com WHSV menor que 1 e pressão e temperatura de 9 atm e 773 K, respectivamente.

Pode-se notar da observação da Figura 4.20, que o reator com membrana resulta em uma conversão maior que a do reator convencional. Este último pode obter uma conversão de metano máxima até o valor de conversão no equilíbrio termodinâmico inicial de 19 %. Entretanto, ao usar a membrana, pode-se atingir uma conversão de metano próxima ao equilíbrio termodinâmico final de 59 %. Este valor de conversão obtido deve-se ao princípio de Le Chatelier, pois fluxo de permeação de hidrogênio através da membrana de paládio desloca o equilíbrio da reação no sentido dos produtos.

Os resultados da simulação para o modelo matemático indicaram que a conversão do metano diminui com o aumento de WHSV para os dois modelos de membrana de paládio considerados. Quando WHSV é maior que 100 h^{-1} , na pressão de 9 atm e pressão parcial de hidrogênio no lado permeado de 1 atm, a conversão é menor que a conversão inicial de equilíbrio e não pode ser melhorada com o aumento da área da membrana (diminuição de L/S), devido ao baixo tempo de residência para a produção de hidrogênio. Para o WHSV menor que 3 h^{-1} , a conversão atinge o estado de equilíbrio para cada curva de L/S e não pode ser melhorada com a redução de WHSV (aumento do tempo de residência).

Em síntese, para WHSV alto (tempo de residência baixo), o sistema de reações não pode alcançar o equilíbrio termodinâmico de forma que a conversão obtida é menor que a de equilíbrio termodinâmico, independentemente da membrana em questão. Para WHSV baixo (tempo de residência alto) o sistema de reações atinge a conversão de equilíbrio do metano para cada curva de L/S, temperatura de 773 K e pressão de 9 atm. Por exemplo, não há aumento da conversão de metano para valores de WHSV menores que 1, mesmo com $L/S = 0,1$, pois, a máxima conversão foi alcançada termodinamicamente.

Observa-se, também, que o comportamento da curva de conversão obtida com o Modelo 4 foi próxima do Modelo 1 (Lin et al.,2003) para valores de L/S próximo de 0,1, quando-se varia WHSV. Quando os valores de L/S são maiores que 0,1, observa-se um distanciamento das curvas calculadas pelos dois modelos. Isto, provavelmente se deve ao fato de que a membrana do Modelo 4 não considera outros efeitos adicionais de resistência, como a contaminação do metal, diferentemente da membrana do Modelo 1, em que todos os efeitos foram incluídos no parâmetro β , presente na Equação 3.63, estimado através de dados experimentais. Uma outra possível explicação, deve-se ao fato da membrana do

Modelo 1 possuir um suporte com material diferente da membrana do Modelo 4.

A Figura 4.21 mostra o comportamento da conversão de metano em função da relação carga-superfície (L/S).

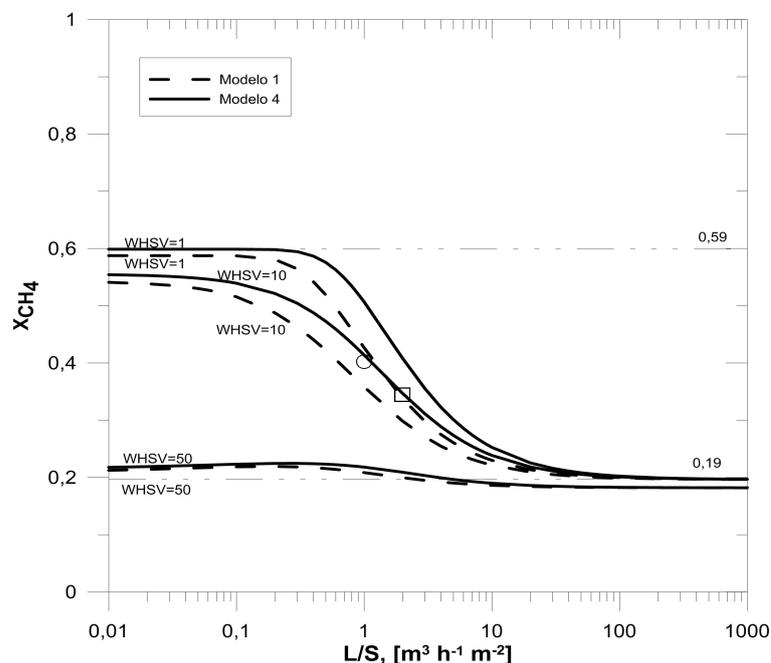


Figura 4.21: Efeito do L/S na conversão do metano a 773K, pressão de 9 atm, a diferentes valores de WHSV. A pressão parcial de hidrogênio no lado do permeado é 1 atm. As membranas dos modelos possuem 20 μm de espessura. Dados experimentais de Lin et al. (2003) obtidos a $\text{WHSV} = 0,3 \text{ h}^{-1}$ (\circ) e $0,6 \text{ h}^{-1}$ (\square)

A partir da Figura 4.21 é possível observar o aumento significativo da conversão de metano com a diminuição da relação carga-superfície, pois quanto menor o valor de L/S, maior é a área superficial da membrana, conseqüentemente, maior é a remoção de hidrogênio. Em WHSV próximo a 1 h^{-1} , a conversão aproxima-se do equilíbrio final (59%), com L/S abaixo de $0,2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Por outro lado, para um L/S acima $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, a conversão permanece no equilíbrio inicial (19%). Esta conversão inicial é equivalente à conversão de equilíbrio obtida no reator de leito fixo convencional, sem o uso de membrana de paládio.

Observa-se, também, que para todos os valores de WHSV, a conversão foi um pouco maior para a Modelo 4 do que a Modelo 1 de Lin et al. (2003), quando-se varia L/S. O que pode novamente ser explicado pelos efeitos incluídos no parâmetro β de Lin et al. (2003), citados anteriormente.

A Figura 4.22 apresenta o efeito do WHSV na conversão do metano para o

modelo de reator proposto por Lin et al. (2003) com o modelo de membrana de Ward e Dao modificado obedecendo a lei de Sievert, com espessuras de 1, 10 e 100 μm .

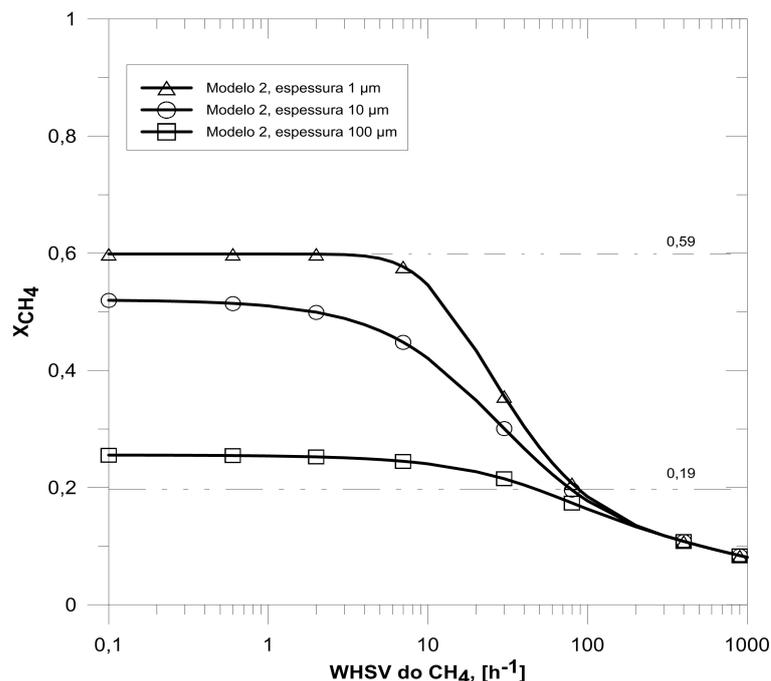


Figura 4.22: Efeito do WHSV na conversão do metano a 773K, pressão de 9 atm e L/S de $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. O modelo de membrana de paládio utilizado foi o de Ward e Dao (1999) simplificado obedecendo a lei de Sievert (Modelo 2), segundo os dados de Holleck (1969). A pressão parcial de hidrogênio no lado do permeado é 1 atm.

As curvas da Figura 4.22 estão nas mesmas condições operacionais, temperatura e pressão do reator a 773 K e 9 atm, respectivamente e relação carga-superfície (L/S) de $2,0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Mais uma vez lembrando que o modelo de membrana de paládio utilizado foi o de Ward e Dao (1999) simplificado obedecendo a lei de Sievert (Modelo 2). Observa-se que a conversão do metano é maior para membranas com espessuras menores. A membrana de paládio de espessura de 1 μm atinge a conversão máxima possível termodinamicamente (59 %), enquanto a de 10 μm , resulta em uma conversão menor (52%) e a membrana de 100 μm , resulta na conversão mais baixa entre as membranas analisadas (25%). Esta diferença de conversão deve-se ao fluxo de permeação de hidrogênio que se consegue através das diferentes espessuras da membrana de paládio analisadas. Quanto menos espessa for a membrana, menor é a resistência à difusão do hidrogênio pela membrana e conseqüentemente maior é o fluxo de hidrogênio que permeia a membrana. Logo, quanto maior a remoção de hidrogênio do sistema, maior o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos produtos e mais alta é a conversão de metano.

A Figura 4.23 apresenta o efeito do parâmetro WHSV na conversão do metano à temperatura de 773K, pressão de 20 atm, com membranas de 20 μm de espessura e a diferentes valores de L/S.

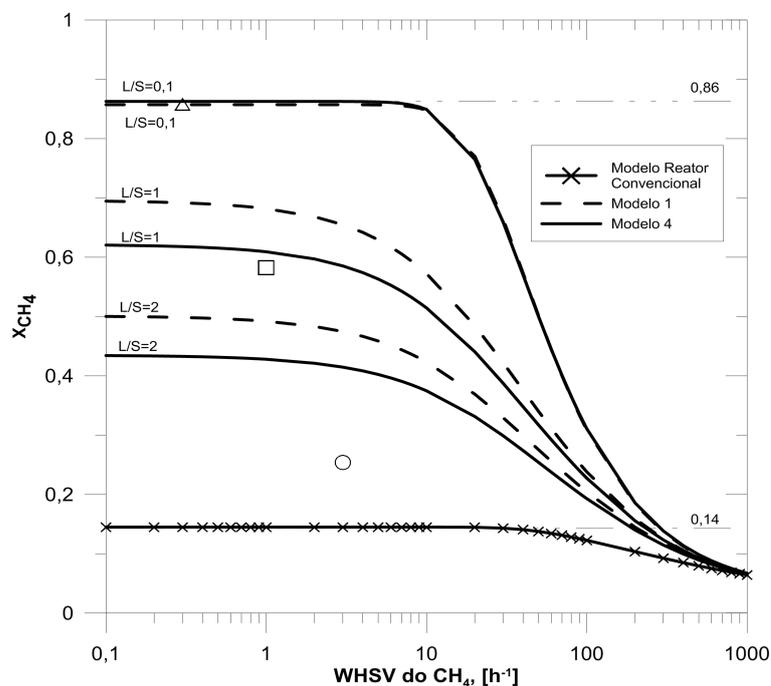


Figura 4.23: Efeito do WHSV na conversão do metano a 773K, pressão de 20 atm, a diferentes valores de L/S. A pressão parcial de hidrogênio no lado do permeado é 1 atm. As membranas dos modelos possuem 20 μm de espessura. Dados experimentais de Lin et al. (2003) obtidos a uma razão de carga de superfície de 0,3 $\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ (Δ), 1 $\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ (\square), 3 $\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ (\circ) e reator convencional de leito fixo.

Ao comparar a Figura 4.23 com a Figura 4.20, pode-se observar que a conversão de equilíbrio final aumentou de 58 até 86% e a de equilíbrio inicial diminuiu de 19 para 14%, quando a pressão da reação aumentou de 9 para 20 atm. Ao aumentar a pressão da reação aumenta-se significativamente o fluxo de permeação de hidrogênio pela membrana de paládio, o que desloca o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, justificando o aumento da conversão de equilíbrio final. Entretanto, no caso de um reator de leito fixo convencional sem membrana, o aumento da pressão de operação desloca a reação no sentido dos reagentes, o que diminui o equilíbrio termodinâmico inicial.

Pode se notar ainda, ao observar a Figura 4.23, que quando o WHSV é maior que 100 h^{-1} a conversão aproxima-se do equilíbrio termodinâmico inicial, devido ao pequeno tempo de reação. Além disso, quanto menor o valor de L/S, maior é a superfície da membrana, conseqüentemente, maior é a remoção de hidrogênio do sistema e maior é

a conversão do metano, novamente, devido ao princípio de Le Chatelier.

Outra observação que se nota da Figura 4.23 é que o modelo de reator, Modelo 4, obteve conversões de metano maior do que o Modelo 1 (Lin et al.,2003) para todos os valores de L/S, exceto, quando L/S foi igual a 0,1. Nesse valor de L/S, a trajetória das curvas de conversão das duas membranas foram praticamente idênticas em toda a faixa de WHSV analisada. A diferença dos valores de conversão, para L/S maiores que 0,1 ao comparar os dois modelos de membrana, novamente, pode ser devido aos diversos fatores que estão incluídos no parâmetro β da Equação 3.63 presentes no Modelo 1 (Lin et al., 2003), discutidos anteriormente neste item.

4.4.2 Análise da conversão do metano em função do comprimento do reator para diferentes modelos de membrana

Realizou-se a análise da conversão de metano em função do comprimento adimensional do reator (z) para as mesmas membranas da seção anterior. A influência de diferentes temperaturas e pressão de operação do reator e espessura de membranas também foram investigadas.

A Figura 4.24 mostra a conversão do metano alcançada com o comprimento adimensional do reator, a uma temperatura e pressão de operação de 773 K e 9 atm, respectivamente, para os quatro modelos de membrana com espessuras de 1, 10, 20 e 100 μm . Os modelos de membrana analisados foram descritos na legenda de cada figura.

Ao observar a Figura 4.24, nota-se que a conversão de metano utilizando modelos de membrana foi maior que a conversão do modelo de reator convencional para qualquer espessura de membrana analisada. Todavia, nota-se que a conversão de metano é maior quanto menos espessa for a membrana. Além disso, a Figura 4.24 (a) mostra que a conversão atinge o equilíbrio em um comprimento adimensional de reator de 0,2, apenas para a membrana com espessura de 1 μm . Isto não ocorreu para espessuras de membrana maiores, independentemente do modelo de membrana.

Em todas figuras citadas, a conversão de CH_4 no reator foi idêntica para todos os modelos de membrana, exceto, na Figura 4.24(c), em que a conversão do modelo de membrana de Lin et al. (2003) foi menor do que todos os modelos de membrana. Este

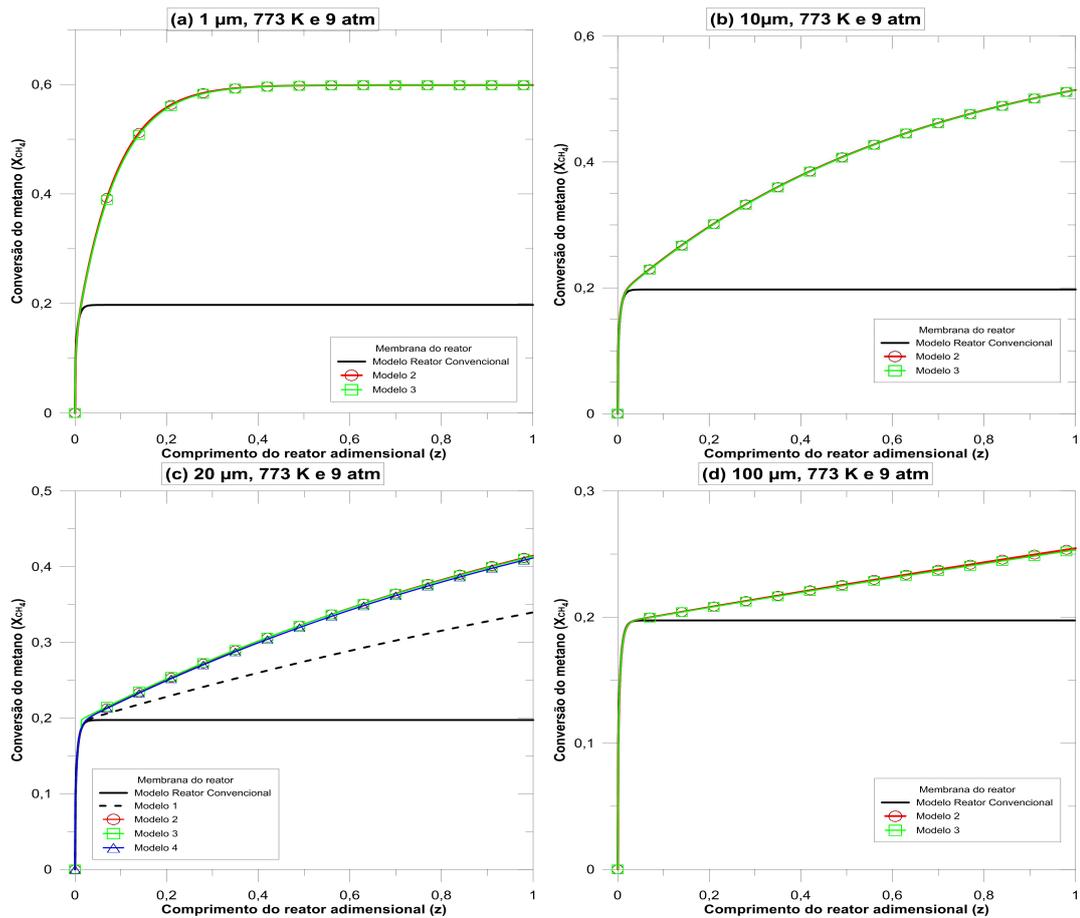


Figura 4.24: Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores membrana com espessuras de (a) 1 μm (b) 10 μm (c) 20 μm e (d) 100 μm , a temperatura e pressão de operação de 773 K e 9 atm, respectivamente.

comportamento da conversão a depender do modelo de membrana pode ser explicado devido ao suporte de material diferente ou efeitos de resistência adicionais.

A Figura 4.25 mostra a conversão do metano alcançada com o comprimento adimensional do reator, a uma temperatura e pressão de operação de 773 K e 20 atm, respectivamente, para os quatro modelos de membrana com espessuras de 1, 10, 20 e 100 μm . Os modelos de membrana analisados foram descritos na legenda de cada figura.

Ao comparar as conversões de metano da Figura 4.24 com a da Figura 4.25 observa-se, primeiramente, que houve um aumento da conversão ao mudar a pressão de operação de 9 para 20 atm. Nota-se, também, que a conversão de metano nos reatores com membrana foi maior que a do modelo de reator convencional, sendo maior quanto menos espessa for a membrana. Além disso, a Figura 4.25 (a) mostra que a conversão atinge o equilíbrio (86 %) em comprimento adimensional de reator menor que 0,1; 0,6 e 1,0 para

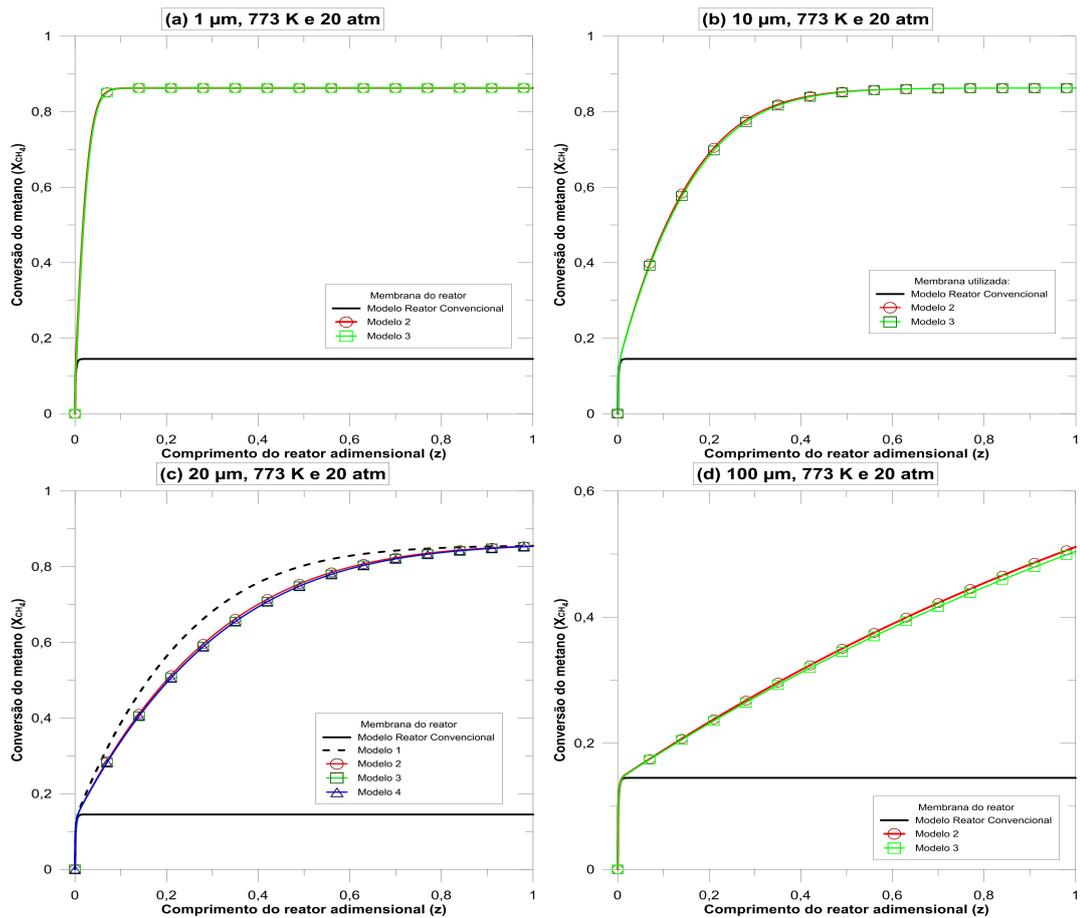


Figura 4.25: Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores membrana com espessuras de (a) 1 μm (b) 10 μm (c) 20 μm e (d) 100 μm , a temperatura e pressão de operação de 773 K e 20 atm, respectivamente.

as membranas com espessura de 1, 10 e 20 μm , respectivamente. A conversão não atingiu o equilíbrio para a membrana de 100 μm no intervalo do comprimento adimensional do reator analisada.

Observa-se, na Figura 4.25(c), que a conversão foi significativamente menor para todos os modelos de membrana, principalmente no comprimento adimensional de reator intermediário, em relação ao modelo de membrana proposto por Lin et al. (2003).

A Figura 4.26 mostra a conversão do metano em função do comprimento adimensional do reator a temperatura e pressão de operação de 873 K e 9 atm, respectivamente, para os dois modelos de membrana (Modelo 2 e 3) com espessuras de 1 e 100 μm . Os modelos de membrana analisados foram descritos na legenda de cada figura.

Ao observar a Figura 4.26 nota-se que a conversão de metano foi maior que a conversão do modelo de reator convencional para a espessura de membrana de 1 e 100

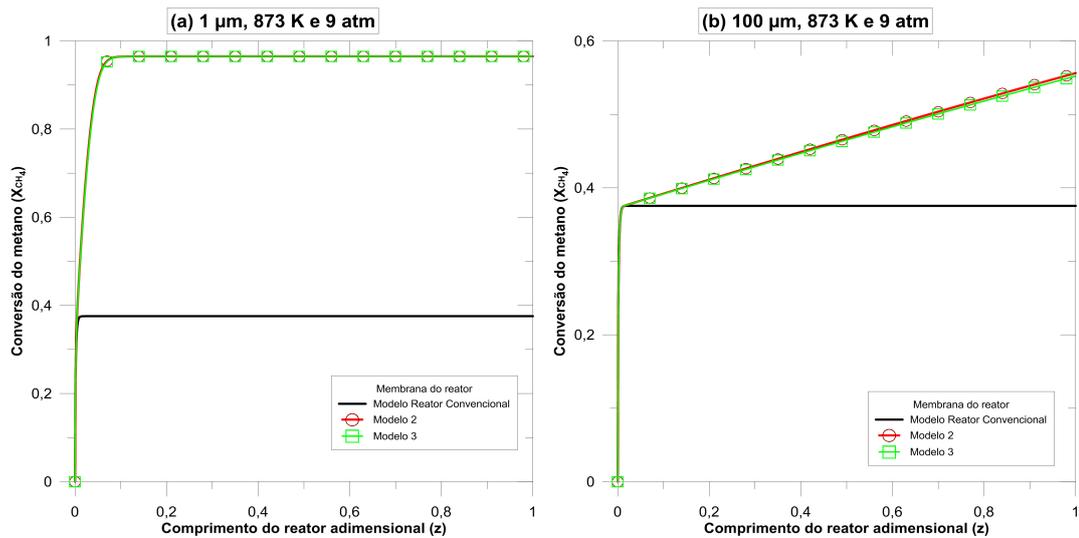


Figura 4.26: Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores membrana com espessuras de (a) $1 \mu\text{m}$ e (b) $100 \mu\text{m}$, a temperatura e pressão de operação de 873 K e 9 atm , respectivamente.

μm . Todavia, nota-se que a conversão de metano é maior quanto menos espessa for a membrana. Além disso, a Figura 4.26 (a) mostra que a conversão atinge o equilíbrio em um comprimento adimensional de reator menor que $0,1$, para a membrana com espessura de $1 \mu\text{m}$, o que não ocorre para as espessuras de membrana de $100 \mu\text{m}$.

A Figura 4.27 também mostra a conversão do metano em função do comprimento adimensional do reator a temperatura e pressão de operação de 873 K e 20 atm , respectivamente, para os dois modelos de membrana (Modelo 2 e 3) com espessuras de 1 e $100 \mu\text{m}$. Os modelos de membrana analisados foram descritos na legenda de cada figura.

A Figura 4.27 mostra que a conversão do metano foi maior a pressão de operação de 20 atm , comparado com a Figura 4.26, com pressão de reação 9 atm . A conversão final ao ser utilizado o modelo de membrana, com espessura de 1 e $100 \mu\text{m}$, foi de 99 e 98% , respectivamente. Entretanto, para a espessura de membrana $1 \mu\text{m}$, a conversão final ocorreu quase que instantaneamente, no início do reator, diferentemente do que ocorreu para a membrana de $100 \mu\text{m}$, que alcançou seu valor de conversão no final do comprimento do reator.

A Figura 4.27(b), também, mostra que a conversão foi ligeiramente maior para o modelo de membrana de Ward e Dao (1999) modificado, obedecendo a lei Sievert (Modelo 2) em relação ao modelo de membrana de Ward e Dao (1999) (Modelo 3), para

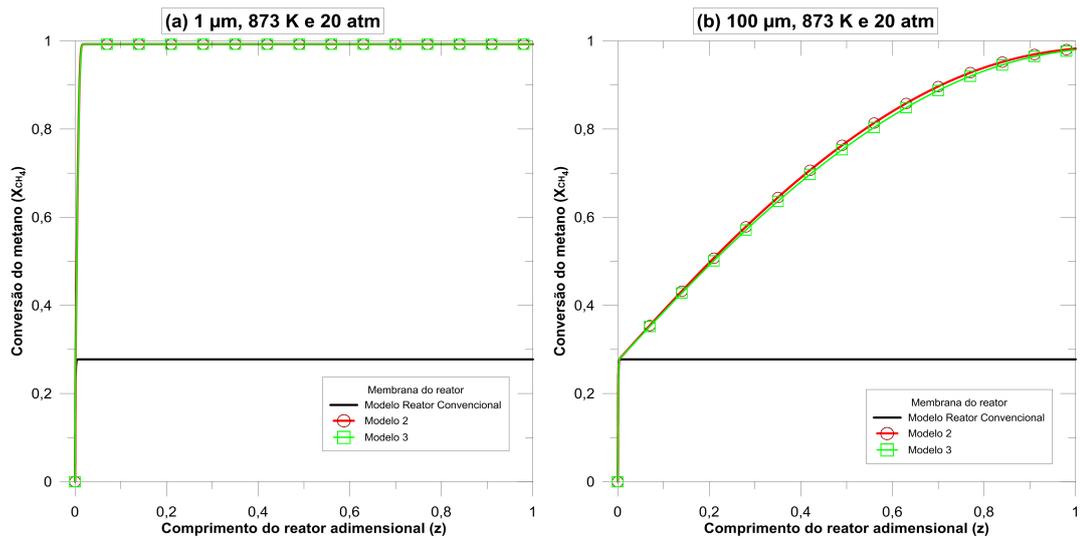


Figura 4.27: Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores membrana com espessuras de (a) $1 \mu\text{m}$ e (b) $100 \mu\text{m}$, a temperatura e pressão de operação de 873 K e 20 atm, respectivamente.

a espessura de membrana de $100 \mu\text{m}$, na pressão de operação de 20 atm.

A Figura 4.28 mostra a conversão do metano em função do comprimento adimensional do reator a uma temperatura mais baixa, 673 K, e pressão de 9 atm para os dois modelos de membrana (Modelo 2 e 3) com espessuras de 1 e $100 \mu\text{m}$. Os modelos de membrana analisados foram descritos na legenda de cada figura.

Observa-se na Figura 4.28, que as curvas de conversão de metano do modelo do reator convencional e do reator com membrana foram idênticas atingindo a conversão de equilíbrio máximo de pouco menos que 9%. É importante notar que, a espessura da membrana não influenciou no aumento da conversão de equilíbrio termodinâmico máximo, pois, o equilíbrio depende apenas da temperatura e pressão de operação do reator.

A Figura 4.29 mostra a conversão do metano em função do comprimento adimensional do reator, a uma temperatura e pressão de operação de 673 K e 20 atm, respectivamente, para os dois modelos de membrana (Modelo 2 e 3) com espessuras de 1 e $100 \mu\text{m}$. Os modelos de membrana analisados foram descritos na legenda de cada figura.

Comparando a Figura 4.29 com a Figura 4.28, nota-se que com o aumento da pressão de operação de 9 para 20 atm houve um aumento da conversão de metano. Ao variar a espessura da membrana, a conversão foi de 13 e 9 % para as espessuras de 1 e $100 \mu\text{m}$.

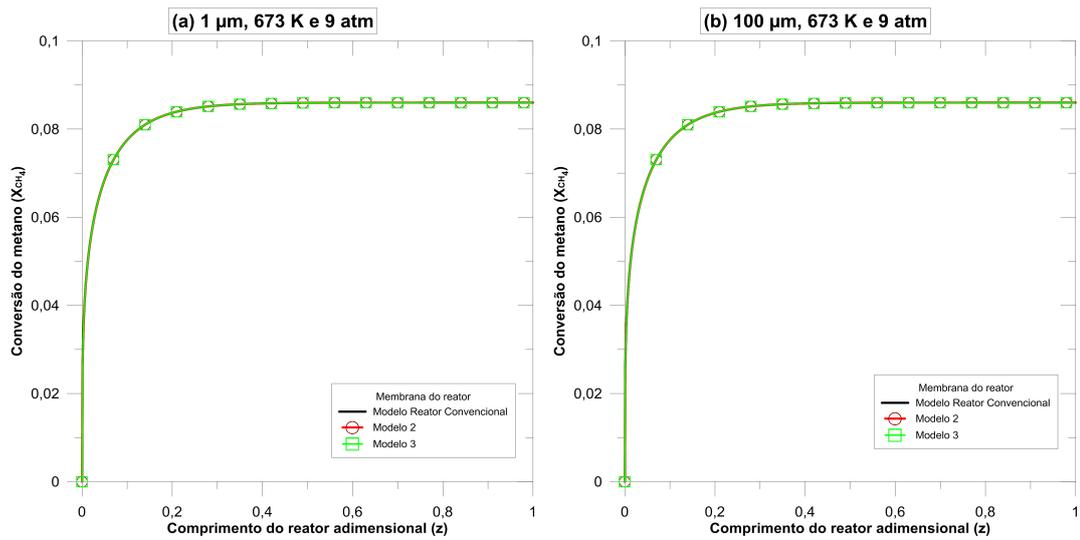


Figura 4.28: Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores membrana com espessuras de (a) 1 μm e (b) 100 μm a temperatura e pressão de operação de 673 K e 9 atm, respectivamente.

μm , respectivamente. Neste caso, a espessura da membrana mais fina, de 1 μm , resultou em uma conversão maior do que a membrana de 100 μm de espessura, evidenciando, mais uma vez, que a conversão é inversamente proporcional a espessura da membrana do reator.

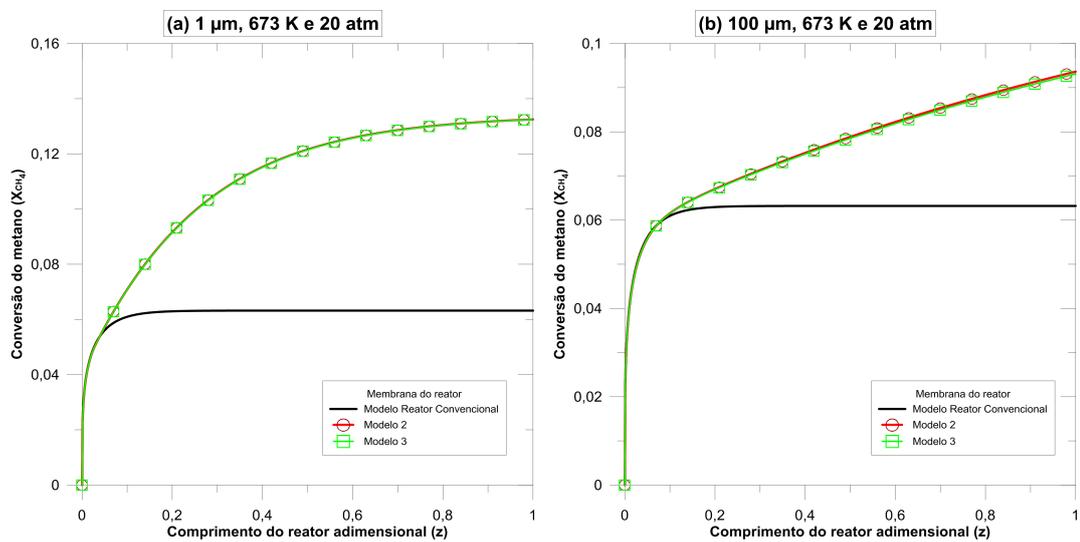


Figura 4.29: Comparação da conversão do metano em função do comprimento adimensional entre um reator convencional e um reator de membrana utilizando dois modelos de reatores de membrana com espessuras de (a) 1 μm e (b) 100 μm a temperatura e pressão de operação de 673 K e 20 atm, respectivamente.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

5.1 Conclusões

Por meio da revisão da literatura, verificou-se que outras etapas do processo de permeação, além da difusão, devem ser consideradas na modelagem como a adsorção, dessorção, transição do hidrogênio atômico da superfície para o seio do gás, transição do hidrogênio atômico do seio do gás para a superfície, transferência de massa externa e, quando forem modeladas membranas suportadas, o modelo do suporte.

O fluxo de hidrogênio predito pelo modelo de Sievert foi maior quando comparado com os dados experimentais de fluxo de hidrogênio em membranas de paládio suportadas para os mesmos valores de espessura de membrana. Devido ao fato do modelo de Sievert considerar apenas a difusão como etapa limitante, sendo que existem outras resistências além da etapa de difusão no processo de permeação em uma membrana real suportada.

Os valores de fluxo de hidrogênio simulado, utilizando-se o modelo de permeação em membranas de paládio proposto por Ward e Dao (1999), sem a resistência à transferência de massa externa, estiveram bem acima dos valores experimentais apresentados na literatura, pois o modelo negligencia a presença do suporte e a resistência a transferência de massa externa. Ao ser considerada a resistência do suporte e a resistência à transferência de massa externa nos dois lados do modelo da membrana o fluxo predito diminuiu para valores mais próximos do experimental com o aumento da temperatura.

As etapas de adsorção e transição de superfície para o seio do metal, e vice versa, não foram significativas no processo de permeação de hidrogênio em membranas de paládio, independentemente da espessura, quando se considerou apenas cada etapa individualmente. Estas etapas apresentaram valores de fluxo de hidrogênio mais elevados em relação a difusão, dessorção e transferência de massa externa e, por isso, não foram

etapas limitantes na faixa de temperatura de 400 a 1000 K, a $P_1=1$ e $P_2=0$ atm.

As etapas de difusão, dessorção e de transferência de massa externa revelaram-se determinantes no processo de permeação de hidrogênio em membranas de paládio auto-suportadas. À temperaturas de operação inferiores a 525, 460 e 410 K, para espessuras de membrana de 1, 10 e 100 μm , respectivamente, a difusão deixa de ser a etapa limitante e a dessorção passa a controlar o processo de permeação, na faixa de temperatura de 400 a 1000 K avaliada e $P_1=1$ e $P_2=0$ atm. À temperaturas mais elevadas, a difusão perde o posto de etapa controladora para a transferência de massa externa na faixa de 460 e 850 K, para espessuras de membrana de 1 e 10 μm , respectivamente. Para a espessura de 100 μm , a difusão permaneceu a etapa limitante até o limite superior para todo o intervalo de 400 a 1000 K.

O comportamento dos valores de cobertura de superfície (θ_i) e razão de H/Pd (X_i), sendo i o lado de maior pressão ou de menor pressão parcial de hidrogênio, foi influenciado pela temperatura, pressão parcial de hidrogênio e espessura da membrana. Sendo que este último somente foi relevante quando se considerou a presença da transferência de massa externa. De maneira geral, para todas as espessuras de membrana, considerando o lado de maior pressão parcial de hidrogênio, quando os valores θ_1 estavam próximos da unidade e o comportamento dos valores de X_1 divergiam, era indício de que dessorção era a etapa limitante, o que acontecia a temperaturas baixas. Por outro lado, quando os valores θ_1 e X_1 reduziam, era indício de que a difusão passava a dominar o processo. Ao considerar o lado de menor pressão parcial de hidrogênio, o mesmo comportamento para θ_2 e X_2 era observado, também indicando a mudança de dessorção para difusão como a etapa controladora.

A difusão foi a etapa limitante no modelo de membranas de paládio auto-suportadas para espessuras de membrana superiores a 30 μm , a temperatura de 573 K e $P_1=1$ e $P_2=0$ atm. No caso de espessuras menores do que 30 μm , os efeitos de transferência de massa externa passam a ser significativos no fluxo de hidrogênio para as mesmas condições operacionais.

A conversão de metano mostrou-se maior em um modelo de reator de membrana do que em um modelo de reator convencional de leito fixo sem membrana, a depender do tempo de residência e da área superficial da membrana. Estes dois parâmetros

foram de relevante importância no comportamento da conversão do metano. Quanto maior o tempo de residência, maior o tempo de contato da mistura com reator e, então, maior a conversão a depender da área superficial da membrana. Se a área superficial for alta, maior é o fluxo de hidrogênio através da membrana, então, maior é a remoção do gás do sistema de reação, e, conseqüentemente, ocorre um deslocamento do equilíbrio da reação de reforma no sentido dos produtos, o que aumenta a conversão. Todavia, um valor de área superficial de membrana alto resulta em uma conversão elevada se o tempo de residência for alto o bastante para que ocorra a reação. Para valores baixos de tempo de residência e a área superficial, a conversão se aproximou da conversão do reator convencional.

O modelo de reator com membrana obteve uma conversão de metano maior que reator convencional acima do equilíbrio termodinâmico inicial a depender da temperatura e pressão. Também, a depender das condições operacionais, o reator com membrana mais fina obteve conversão de metano sempre maior do que com membranas espessas.

Os modelos de membrana propostos comparados com o modelo da literatura, ao serem aplicados no mesmo modelo de reator, mostraram uma diferença significativa de conversão, para a pressão de reação menor (9 atm), entretanto, a diferença diminuiu em uma pressão mais alta (20 atm), na mesma temperatura de operação (773 K). Vale ressaltar que o modelo de membrana do reator da literatura foi ajustado para um suporte composto de um material diferente do material dos modelos de membranas colocados para comparação.

5.2 Sugestões para Próximos Trabalhos

- Considerar o efeito da variação do coeficiente de transferência de massa externa com a temperatura;
- Buscar na literatura modelos de diversas ligas de paládio ou mesmo outros tipos de membrana para comparação da permeação de hidrogênio com membranas de paládio;
- Utilizar outros métodos matemáticos para resolução das equações algébricas não lineares.

- Operar o modelo de reator não-isotérmico com diversos modelos de membrana.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. Hydrogen membrane separation techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 3, p. 875-881, 2006.

<https://doi.org/10.1021/ie050644l>

AGENCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. *Energia e mudanças climáticas*, 2015. Paris, França, p. 199.

ALI-KHAN, I. et al. The rate of hydrogen release out of clean metallic surfaces. *Journal of Nuclear Materials*, v. 76, p. 337-343, 1978.

[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90167-8)

ALVES, S. C. Reforma a vapor do metano para produção de hidrogênio: estudo termodinâmico e protótipo de modelo matemático de reator com membrana. 2005.

ARMOR, J. N. Catalysis and the hydrogen economy. *Catalysis letters*, v. 101, n. 3-4, p. 131-135, 2005.

<https://doi.org/10.1007/s10562-005-4877-3>

BASILE, A.; GALLUCCI, F.; TOSTI, S. Synthesis, characterization, and applications of palladium membranes. *Membrane science and technology*, v. 13, p. 255-323, 2008.

[https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(07\)13008-4](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(07)13008-4)

BENITEZ, J. *Principles and modern applications of mass transfer operations*. John Wiley & Sons, 2011, p.

BEHM, R. J.; CHRISTMANN, K.; ERTL, G. Adsorption of hydrogen on Pd (100). *Surface Science*, v. 99, n. 2, p. 320-340, 1980.

[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90396-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90396-9)

BEHM, R.;PENKA V.; CATTANIA M.G.; CHRISTMANN, K.; ERTL G.: Evidence for “subsurface” hydrogen on Pd (110): An intermediate between chemisorbed and dissolved species. The Journal of Chemical Physics, v. 78, n. 12, p. 7486-7490, 1983.

<https://doi.org/10.1063/1.444739>

BERNARDES, C. J. Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional. 2009.

BERNARDO, P.; DRIOLI, E.; GOLEMME, G. Membrane gas separation: a review/state of the art. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 48, n. 10, p. 4638-4663, 2009.

<https://doi.org/10.1021/ie8019032>

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Transport Phenomena . 2 ed. New York, John Wiley & Sons , 2002, p.

BRASIL, Empresa de Pesquisa Energética, Balanço energético nacional 2015. Rio de Janeiro, 2015. 61 p.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia, Roteiro para estruturação da economia do hidrogênio no Brasil. 2005. 115 p.

BRYDEN K. J.; YING J. Y. Nanostructured palladium iron membranes for hydrogen separation and membrane hydrogenation reactions, Journal of Membrane Science, v. 203,n. 12, p. 29-42, 2002.

[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00736-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00736-0)

CARAVELLA, A.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. Modelling and simulation of hydrogen permeation through supported Pd-alloy membranes with a multicomponent approach. Chemical Engineering Science, v. 63, n. 8, p. 2149-2160, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.01.009>

CARROLL, J. J.; SLUPSKY, J. D.; MATHER, A. E. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 20, n. 6, p. 1201-1209, 1991.

<https://doi.org/10.1063/1.555900>

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ENERGÉTICOS. Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade 2010-2025, Brasília, 2010. 72 p.

CHATTANATHAN S. A.; ADHIKAR S.; ABDOULMOUMINE N. A review on current status of hydrogen production from bio-oil, *Renewable and sustainable energy reviews*, v.16, n.5, p.2366 -2372, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.051>

CHEN, H.S.; STADTHERR, M. A. A modification of Powell's dogleg method for solving systems of nonlinear equations. *Computers & Chemical Engineering*, v. 5, n. 3, p.143 - 150, 1981.

[https://doi.org/10.1016/0098-1354\(81\)85003-X](https://doi.org/10.1016/0098-1354(81)85003-X)

CONRAD H.;ERTL G.; LATTA E.E.; Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces, *Surface Science*, v.41, n.2, p.435 - 446, 1974.

[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90060-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90060-0)

CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, 1979.

CUSSLER, Edward Lansing. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge university press, 2009.

<https://doi.org/10.1017/CBO9780511805134>

DANTAS, T. L. P, Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão. Santa Catarina, p.159, 2009.

DEROSSET, A. J. Diffusion of hydrogen through palladium membranes. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 52, n. 6, p. 525 - 528, 1960.

<https://doi.org/10.1021/ie50606a035>

DITTMAR B.; BEHRENS A.; SCHODEL N.; R UTTINGER M.; FRANCO T.; STRACZEWSKI G.; DITTMAYER R. Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.38, n.21, p.8759-8771, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.030>

DIXON, A. G. Recent research in catalytic inorganic membrane reactors. *International journal of chemical reactor engineering*, v. 1, n. 1, 2003.

<https://doi.org/10.2202/1542-6580.1123>

DODDS, P. E.; MCDOWALL, W. A review of hydrogen production technologies for energy system models. UKSHEC working paper, 2012.

FREEMAN, B. D. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules*, v. 32, n. 2, p. 375-380, 1999.

<https://doi.org/10.1021/ma9814548>

GALLUCCI F.; BASILE A. Pd-Ag membrane reactor for steam reforming reactions: A comparison between different fuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 6, p.1671-1687, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.010>

GALLUCCI, F.; FERNANDEZ E.; CORENGIA P.; ANNALAND M. S. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, v. 92, p. 40-66, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.008>

GALLUCCI F.; PATURZO L.; BASILE A. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, n. 6, p.611-617, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.08.003>

GIL A. G.; REIS M. H. M.; CHADWICK D.; WU Z.; LI K. A highly permeable hollow fibre substrate for Pd/Al₂O₃ composite membranes in hydrogen permeation, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 3249-3258, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.021>

GUAZZONE, F.; ENGWALL; E. E.; MA, Y. H. Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes. *Catalysis Today*, v. 118, n. 1, p. 24-31, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.12.010>

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.: Processos de separação por membranas. *E-papers*, v.3, 2006.

HATLEVIK OYVIND; GADE S. K.; KEELING M. K.; THOEN P. M.; DAVIDSON A. P.; WAY J. W. Palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: history, fabrication strategies, and current performance, separation and purification technology, v.73, n.1, p.59-64, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.10.020>

HENIS, J. M. S.; TRIPODI, M. K. Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach. *Journal of Membrane Science*, v. 8, n. 3, p. 233-246, 1981.

[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82312-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82312-1)

HOLLADAY, J. D.; Hu J., KING D. L., WANG Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>

HOLLECK, Gerhard L. Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 74, n. 3, p. 503-511, 1970.

<https://doi.org/10.1021/j100698a005>

HUNTER, J. B. A new hydrogen purification process. *Platinum Met. Rev*, v. 4, n. 4, p. 130-131, 1960.

HURLBERT, R. C.; KONECNY, J. O. Diffusion of hydrogen through palladium. *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 2, p. 655-658, 1961.

<https://doi.org/10.1063/1.1701003>

IWUCHUKWU, I. J., SHETH, A. Mathematical modeling of high temperature and high pressure dense membrane separation of hydrogen from gasification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 47, n. 8, p. 1292-1304, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.04.005>

KING, D. A.; WELLS, M. G. Reaction mechanism in chemisorption kinetics: nitrogen on the 100 plane of tungsten. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, 1974. p. 245-269.

<https://doi.org/10.1098/rspa.1974.0120>

KLUITERS, S. C. A. Status review on membrane systems for hydrogen separation. *Energy Research Centre of the Netherlands: Petten, The Netherlands*, p. 168, 2004.

KOROS, W. J.; MAHAJAN, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?. *Journal of Membrane Science*, v. 175, n. 2, p. 181-196, 2000.

[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00418-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00418-X)

KUMAR, S.; KUMAR, S.; Shah P. A comprehensive model for catalytic membrane reactor. International Journal of Chemical Reactor Engineering, v. 4, n. 1, 2006.

<https://doi.org/10.2202/1542-6580.1296>

LEWIS, F.A., The Palladium Hydrogen System, Academic Press, New York,1967.

LIN, Y. M.; LIU, S. L.; CHUANG, C. H.; CHU, Y. T. Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming: Experimental and modeling. Catalysis Today, v. 82, n 1, p. 127-139, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00212-8)

LISBOA, J. D. S.; SANTOS, D. C.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. Catalysis today, v. 101, n. 1, p.15-21, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.005>

LU, G. Q.; DA COSTA, J. D.; DUKE, M.; GIESSLER, S.; SOCOLOW, R.; WILLIAMS, R. H.; KREUTZ, T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective. Journal of colloid and interface science, v. 314, n. 2, p. 589-603, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.067>

MCLEOD, L. S. Hydrogen permeation through microfabricated palladium-silver alloy membranes. 2008.

OCKWIG, N. W.; NENOFF, T. M. Membranes for hydrogen separation. Chemical Reviews, v. 107, n. 10, p. 4078-4110, 2007.

<https://doi.org/10.1021/cr0501792>

OGDEN, J. M. Review of small stationary reformers for hydrogen production. Report to the international energy agency, n. 609, 2001.

PANDEY, P.; CHAUHAN, R. S. Membranes for gas separation. Progress in Polymer Science, v. 26, n. 6, p. 853-893, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00009-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00009-0)

PICK, M. A. Kinetics of hydrogen absorption-desorption by niobium. Physical Review B, v. 24, n. 8, p. 4287, 1981.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.4287>

PICK, M. A.; SONNENBERG, K. A model for atomic hydrogen-metal interactions application to recycling, recombination and permeation. Journal of Nuclear Materials, v. 131, n. 2, p. 208-220, 1985.

[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90459-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90459-3)

PINNAU, I. et al. Gas permeation through composite membranes. Journal of membrane science, v. 37, n. 1, p. 81-88, 1988.

[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85070-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85070-X)

ROBESON, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. Journal of Membrane Science, v. 62, n. 2, p. 165-185, 1991.

[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80060-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80060-J)

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic steam reforming. Springer, Capítulo 5, 1984.

https://doi.org/10.1007/978-3-642-93247-2_1

ROSSI, A., LAMONACA, G., SANTUCCI, A., TOSTI S. Validation of a dynamic model of hydrogen permeation through Pd-based membranes. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 5, n. 3, p. 521-530, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.11.009>

SCHOOTS, K.; FERIOLI, F.; KRAMER, G. J.; & VAN der ZWAAN, B. C. C. Learning curves for hydrogen production technology: an assessment of observed cost reductions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 11, p. 2630-2645, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.011>

SJARDIN, M.; DAMEN, K. J.; FAAIJ, A. P. C. Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future-fuelled transportation sector, *Energy*, v.31, n. 8, p. 2523-2555, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.12.004>

SHU, J.; GRANDJEAN, B. P.A.; KALIAGUINE, S.. Methane steam reforming in asymmetric Pd-and Pd-Ag/porous SS membrane reactors. *Applied Catalysis A: General*, v. 119, n. 2, p. 305-325, 1994.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85199-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85199-9)

SILVA, L. C. Otimização da produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano em reator com membrana laboratorial, Uberlândia, UFU, 151p., 2008.

SIRCAR, S. Pressure swing adsorption. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 41, n. 6, p. 1389-1392, 2002.
<https://doi.org/10.1021/ie0109758>

SIRKAR, K. K.; SHANBHAG, P. V.; KOVVALI, A. S. Membrane in a reactor: a functional perspective. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 38, n. 10, p. 3715-3737, 1999.
<https://doi.org/10.1021/ie990069j>

STANNETT, V. The transport of gases in synthetic polymeric membranes - an historic perspective. *Journal of Membrane Science*, v. 3, n. 2, p. 97-115, 1978.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83016-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83016-1)

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Multicomponent mass transfer. John Wiley & Sons, 1993.

UEMIYA S.;MATSUDA T.;KIKUCHI E. Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics, *Journal of Membrane Science*,v.56, n.3, p.315-325, 1991.

[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83041-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83041-0)

VASCONCELOS, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia, Rio de Janeiro, Universidade Federal Fluminense, 94 p., 2006.

XU, J.; FFROMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, v. 35, n. 1, p. 88-96, 1989.

<https://doi.org/10.1002/aic.690350109>

WARD, T. L.; DAO, T. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 153, n. 2, p. 211-231, 1999.

[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00256-7)

YUN, S.; OYAMA, S. T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review. *Journal of Membrane Science*, v. 375, n. 1, p. 28-45, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>

ZHANG, X.; XIONG, G.; YANG, W. A modified electroless plating technique for thin dense palladium composite membranes with enhanced stability. *Journal of Membrane Science*, v. 314, n. 1, p. 226-237, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.051>

Apêndice A

Rotinas em ScilabTM para a Resolução do Modelo Matemático de Permeação de Hidrogênio em Membranas de Paládio (Ward e Dao, 1999)

```
clear;
clc;
mode(-1);
So=1;
K=0.05;
h1=000;
h2=000;
W=2092;
esp=100d-6;
P1=1*101325;
P2=0*101325;
R=8.314;
MH2=2d-3;
kdo=4.8d17;
gama0=2.3d13;
Do=2.9d-7;
Ns=2.8d-5;
Nb=1.13d5;
Edes=41840;
Edif=22175;
Esb=55647;
Ebs=22175;
Tv=[400:1:1000];
x0=[0.99988,0.02430,0.003,0.99898,0.00887];
for i=1:length(Tv)
T=Tv(i);
function [f]=fun(x)
thetao1=1-x(1)-((2*x(1)*(1-x(1)))/(1+(1-4*x(1)*(1-x(1))*(1-exp(W/(R*T))))^(0.5)));
thetao2=1-x(4)-((2*x(4)*(1-x(4)))/(1+(1-4*x(4)*(1-x(4))*(1-exp(W/(R*T))))^(0.5)));
thetaHH1=x(1)-((2*x(1)*(1-x(1)))/(1+(1-4*x(1)*(1-x(1))*(1-exp(W/(R*T))))^(0.5)));
```

```

thetaHH2=x(4)-((2*x(4)*(1-x(4)))/(1+(1-4*x(4)*(1-x(4))*(1-exp(W/(R*T))))^(0.5)));
S1=So/(1+K*(1/thetaoo1-1));
S2=So/(1+K*(1/thetaoo2-1));
gama1=P1/(R*T*2*pi*MH2)^(0.5);
gama2=P2/(R*T*2*pi*MH2)^(0.5);
kd=(kdo*exp(-2*Edes/(R*T)));
Kbs01=gama0/(3*Nb*(1-x(1)));
Kbs1=Kbs01*exp(-Ebs/(R*T));
Kbs02=gama0/(3*Nb*(1-x(4)));
Kbs2=Kbs02*exp(-Ebs/(R*T));
D=Do*exp(-Edif/(R*T));
gtheta1=S1/So;
gtheta2=S2/So;
Ksb01=((Kbs01*T^(0.25))/10.154)*((1-x(1))/x(1))*((thetaHH1)/(gtheta1))^0.5;
Ksb1=Ksb01*exp(-Esb/(R*T));
Ksb02=((Kbs02*T^(0.25))/10.154)*((1-x(4))/x(4))*((thetaHH2)/(gtheta2))^0.5;
Ksb2=Ksb02*exp(-Esb/(R*T));
f(1)=(2*S1*gama1)-(2*kd*Ns^2*thetaHH1)-x(5);
f(2)=(Ksb1*Ns*Nb*x(1)*(1-x(2)))-(Kbs1*Nb*Ns*x(2)*(1-x(1)))-x(5);
f(3)=(D*Nb*(x(2)-x(3))/esp)-x(5);
f(4)=(Kbs2*Nb*Ns*x(3)*(1-x(4)))-(Ksb2*Ns*Nb*x(4)*(1-x(3)))-x(5);
f(5)=(2*kd*Ns^2*thetaHH2)-(2*S2*gama2)-x(5);
endfunction
lista=list(fun);
[sol,valorf,iflag]=fsolve(x0,lista);
disp(T)
disp(sol)
x0=[sol(1),sol(2),sol(3),sol(4),sol(5)];
end

```

Apêndice B

Rotinas em ScilabTM para a Resolução do Modelo Matemático de Membranas de Paládio acoplado ao Modelo Matemático do Reator

```
clear;
clc;
mode(-1);
lines(0);
LS=2
MCH4=16.04
WHSV=0.6
Taur=MCH4/WHSV
PP=1*1.01325
PR=9*1.01325
T=673.15
M=3
R=8.314
M0H2=1d-6
function dydz=teste(z,y)
XCH4=y(1)
XCO2=y(2)
XCO=y(3)
XH2O=y(4)
YH2=y(5)
XH2=y(6)
KC1=4.2248*10^15*exp((-240.1*10^3)/(R*T))
KC2=1.955*10^6*exp((-67.13*10^3)/(R*T))
KC3=1.0202*10^15*exp((-243.9*10^3)/(R*T))
KCH4=6.65*10^(-4)*exp((38.28*10^3)/(R*T))
KCO=8.23*10^(-5)*exp((70.65*10^3)/(R*T))
KH2O=1.77*10^(5)*exp((-88.68*10^3)/(R*T))
KH2=6.12*10^(-9)*exp((82.90*10^3)/(R*T))
K1=7.846*10^12*exp((-220.2*10^3)/(R*T))
K2=1.412*10^-2*exp((37.72*10^3)/(R*T))
```

```

K3=1.11*10^11*exp((-182.4*10^3)/(R*T))
SIGMA=PR/(1+M+M0H2+XH2-XCH4-XH2O+XCO+XCO2)
PCH4=(1-XCH4)*SIGMA
PCO2=XCO2*SIGMA
PCO=XCO*SIGMA
PH2O=(M-XH2O)*SIGMA
PH2=(M0H2+XH2)*SIGMA
DEN=1+KCO*PCO+KH2*PH2+KCH4*PCH4+(KH2O*PH2O)/PH2
r1=(KC1/PH2^2.5)*(PCH4*PH2O-PH2^3*PCO/K1)/DEN^2//reação 1
r2=(KC2/PH2)*(PCO*PH2O-PH2*PCO2/K2)/DEN^2//reação 2
r3=(KC3/PH2^3.5)*(PCH4*PH2O^2-PH2^4*PCO2/K3)/DEN^2 //reação 3
if PH2 < 1
PH2=1
else
PH2=PH2
end
exec Membrana de Ward e Dao 100 micrometros.sce
FluxoH=J*3600*(R*T)/(PR*1d5)
disp(FluxoH)
dydz(1)=(Taur)*(r1+r3)
dydz(2)=(Taur)*(r2+r3)
dydz(3)=(Taur)*(r1-r2)
dydz(4)=(Taur)*(r1+r2+2*r3)
dydz(5)=(1/LS)*FluxoH
dydz(6)=(Taur)*(3*r1+r2+4*r3)-dydz(5)
endfunction
XoCH4=0
XoCO2=0
XoCO=0
XoH2O=0
YoH2=0
XoH2=0
yo=[XoCH4;XoCO2;XoCO;XoH2O;YoH2;XoH2]
zo=0
z=0:0.001:1

```

```
dydz=ode(yo,zo,z,teste)
disp(dydz)
function graf(ind, espessura, tam)
xset("window",ind)
xset("thickness",espessura)
xset("font size",tam)
endfunction
```