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

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA REFORMA A VAPOR DO METANO EM REATOR COM MEMBRANA LABORATORIAL

Autor: Leandro Cardoso Silva

Uberlândia - MG

2008

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

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA REFORMA A VAPOR DO METANO EM REATOR COM MEMBRANA LABORATORIAL

Autor: Leandro Cardoso Silva

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

2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586o Silva, Leandro Cardoso, 1982-

Otimização da produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano em reator com membrana laboratorial / Leandro Cardoso Silva. -2008.

163 f. : il.

Orientador:. Adilson José de Assis.

Co-orientadora: carla Eponina Hori.

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

Inclui bibliografia.

1. Hidrogênio - Teses. 2. Metano - Teses. I.Assis, Adilson José de. II. Hori, Carla Eponina. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU. 66.074.36

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 29 DE OUTUBRO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Adilson José de Assis
Orientador - FEQUI/UFU

Profa. Dra. Carla Eponina Hori
Co-orientadora - FEQUI/UFU

Prof. Dr. Luís Cláudio Oliveira Lopes
FEQUI/UFU

Prof. Dr. Mohand Benachour
DEQ/UFPE

Agradecimentos

Aos professores Adilson José de Assis e Carla Eponina Hori pela orientação.

Às professoras Valéria Viana Murata e Lucienne Lobato Romanielo pelo apoio nas áreas de otimização e termodinâmica.

Aos colegas de trabalho Sandra Dantas, Cícero Naves, Fabiano Almeida, Tatiana Franco e Cristiane Junqueira.

À todos os meus amigos e aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo fornecimento da bolsa de estudos.

Conteúdo

Lista de Figuras iii

Lista de Tabelas vi

Lista de Abreviaturas e Siglas ix

Lista de Símbolos xi

Resumo xvii

Abstract xix

1 Introdução 1

2 Revisão bibliográfica 5

2.1 A intensificação de processos e o surgimento dos reatores com membrana . . . 5

2.2 Reatores com membrana . . . 6

2.3 A reforma a vapor do metano . . . 10

2.4 O processo convencional de reforma a vapor do metano . . . 11

2.4.1 O Reformador . . . 12

2.4.2 O reator de deslocamento . . . 15

2.4.3 Purificação do hidrogênio . . . 15

2.5 A reforma a vapor do metano em reatores com membrana . . . 15

2.5.1 A membrana . . . 17

2.6 Perspectivas técnico-econômicas para produção de hidrogênio em reatores com membrana . . . 20

2.7 A modelagem do reator com membrana . . . 21

2.8 A cinética intrínseca da reação de reforma a vapor do metano . . . 26

2.9 O transporte de hidrogênio através da membrana . . . 28

2.10 Conclusões . . . 31

3 Modelagem matemática proposta de um reformador com membrana **33**
3.1 Introdução 33
3.2 O modelo proposto 33
3.3 Solução numérica do modelo 49
3.4 Conclusões 49

4 Resultados e discussão **51**
4.1 Introdução 51
4.2 Validação do modelo 52
4.2.1 Modelo completo versus modelo com apenas balanço de massa 62
4.3 Otimização paramétrica 63
4.3.1 A escolha dos parâmetros para avaliação paramétrica 63
4.3.2 Estudo de efeitos 65
4.4 Otimização por superfície de respostas 75
4.5 Otimização indireta com a subrotina DIRCOL 82
4.6 Conclusões 86

5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros **89**
5.1 Conclusões 89
5.2 Sugestões para trabalhos futuros 91

Referências bibliográficas **93**

Apêndice A **99**

Apêndice B **101**

Apêndice C **105**

Apêndice D **131**

Lista de Figuras

2.1 Funções que uma membrana pode exercer no sistema reator-membrana (reproduzida de Sirkar et al. (1999)). 7
2.2 Esquema do processo convencional de reforma a vapor de metano para produção de hidrogênio. Traduzido de Petersen et al. (1998). 12
2.3 Esquema de um reformador tipo convencional. Traduzido de Ogden (2001). . . 13
2.4 Esquema de um reformador com leitos catalíticos anulares concêntricos. Traduzido de Ogden (2001). 14
2.5 Esquema de um processo para produção de hidrogênio em um reator com membrana. Traduzido de Petersen et al. (1998). 16
2.6 Exemplo de uma membrana de paládio suportada em substrato cerâmico poroso (Kleinert et al., 2005). 19
2.7 Esquema de um reator com membrana com catalisador empacotada na região anular com membrana densa de paládio. 23
2.8 Permeação de hidrogênio através de uma membrana metálica (Adaptado de Sjardin et al. (2006)). 29

3.1 Esquema do reator de membrana utilizado para modelagem. 34

4.1 Esquema do reator utilizado por Shu et al. (1994) em seus experimentos. 52
4.2 Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu et al. (1994), a diferentes pressões. . 55
4.3 Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu et al. (1994), a diferentes temperaturas. 56
4.4 Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu et al. (1994), a diferentes razões de alimentação de vapor d'água e metano. 57
4.5 Perfis de composição ao longo do reator utilizando a cinética de Froment. . . . 57
4.6 Perfis de composição ao longo do reator com a cinética de Hou. 58
4.7 Perfis de conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator. . 58

4.8 Perfis de composição de cada componente no meio reacional no reator com membrana de paládio. (Pressão de reação = 9 atm, pressão parcial de hidrogênio no permeado = 1 atm, vazão volumétrica de alimentação de metano por área de membrana = 1 m^3/hm^2 e WHSV = 0,3 h^{-1}). Adaptado de Lin et al. (2003). . . 59
4.9 Perfil de temperatura no meio reacional ao longo do reator. 59
4.10 Calor consumido e calor transferido para o meio reacional. (Adaptado de (Ohmori et al., 2005)). 60
4.11 Queda de pressão no leito catalítico ao longo do reator. 61
4.12 Influência dos parâmetros τ_m e τ_r na conversão do metano a temperatura de 683,15 K. (Retirado de Alves (2005)) 64
4.13 Efeito da temperatura na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio. 65
4.14 Influência da remoção de H_2 na conversão de equilíbrio do metano 66
4.15 Efeito da temperatura de alimentação na conversão e no rendimento da recuperação (Reproduzido de Patel; Sunol (2007)). Pressão de entrada do reator = 500 kPa, pressão do permeado = 100 kPa, temperatura de alimentação = 700 K, temperatura de alimentação do gás de arraste = 400 K, razão vapor d'água/metano = 3. 67
4.16 Conversão do metano influenciada pela pressão da reação a 500 °C. A pressão parcial do H_2 no lado do permeado a 1 atm. 68
4.17 Efeito da pressão na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio. . . . 69
4.18 Efeito da vazão de inerte na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio. 69
4.19 Efeito da vazão de alimentação do metano na conversão de metano e na recuperação de hidrogênio. 70
4.20 Efeito da razão de alimentação entre vapor d'água e metano, na conversão de metano e na recuperação de hidrogênio. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K e $F_{CH_4^0}\,FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s. 72
4.21 Efeito da razão de alimentação na função soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K e $F_{CH_4^0}\,FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s. 72
4.22 Efeito de m na conversão e na recuperação em diferentes condições 74
4.23 Influência do aumento da vazão molar de alimentação de metano no perfil de conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator. 74
4.24 Metodologia adotada na obtenção de um modelo simplificado por meio do ajuste de uma superfície de respostas. 75
4.25 Valores preditos pelo modelo e valores observados para a conversão de metano. 77
4.26 Estimativa dos efeitos das variáveis na conversão de metano. 77
4.27 Valores preditos e valores observados para a recuperação de hidrogênio. 78
4.28 Estimativa dos efeitos de cada parâmetro na recuperação do hidrogênio. 79

4.29 Perfil de conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator, nas condições ótimas de operação (P_r^0=506625 Pa, T_w=873,15 K, FI=$1,375 \cdot 10^{-4}$ mol/s e m=2,779. 85

B.1 Valores esperados pela distribuição normal vs resíduos para a conversão de metano 101
B.2 Valores preditos vs resíduos para a conversão de metano 102
B.3 Valores esperados pela distribuição normal vs resíduos para a recuperação de hidrogênio 102
B.4 Valores preditos vs resíduos para a recuperação de hidrogênio 103

Lista de Tabelas

2.1 Resumo dos principais modelos de reatores com membrana para produção de hidrogênio disponíveis na literatura. 24
2.2 Resumo de conversões encontradas em reatores com membranas de paládio disponíveis na literatura. 25

3.1 Constantes das taxas das reações, de adsorção e equilíbrio das cinéticas intrinsecas de Froment; Xu (1989a) e Hou; Hughes (2001). 38

4.1 Comparação entre o modelo completo e o modelo com balanço de massa 62
4.2 Níveis das variáveis utilizadas 76

A.1 Planejamento composto central 99

Lista de Abreviaturas e Siglas

GHG - *Greenhouse gas* = gases que causam o efeito estufa, por exemplo: vapor d'água, dióxido de carbono, metano, entre outros.

GHSV = (*gas hourly space velocity*) =(volume de gás alimentado nas CNTP/h)/ (volume do reator ou massa de catalisador).

FVC = *Fuel cell vehicles* - veículos movidos a células de combustível.

SCCM - *standard cubic centimeters per minute* = vazão em centímetros cúbicos por minuto dada nas condições normais de temperatura e pressão.

Shift reactor = reator de deslocamento. Outras formas possíveis são: reator "shift"; reator de "shift"; reator de deslocamento ou conversor de CO (formas usadas pelo Horácio Macedo na tradução de Indústrias de Processos Químicos, cap. 7); reator de deslocamento água-gás.

USGAMP = Unidade de separação gasosa por adsorção com modulação da pressão.

Water gas shift = deslocamento do gás d'água. Outras formas possíveis são: deslocamento água-gás (forma usada pelo Aznar na tradução do Felder - Princípios Elementares dos Processos Químicos, 3ª ed.); deslocamento do gás de água (forma usada pelo Horácio Macedo na tradução de Indústrias de Processos Químicos, cap. 7).

WHSV = *Weight Hourly Spacs velocity* = quilograma de gás alimentado por quilograma de catalisador por hora.

Lista de Símbolos

a - Constante da equação de Ergun $[-]$

A_0 - Fator pré-exponencial da equação da permeabilidade $\left[\frac{mol}{m^2 s\, Pa^{0,5}}\right]$

A_1 - Área de troca térmica entre o meio reacional e a superfície externa do reator $\left[m^2\right]$

A_2 - Área de troca térmica entre o meio reacional e o permeado $\left[m^2\right]$

$A(k_1), A(k_3)$ - Fatores pré-exponenciais dos coeficientes das taxas das reações 1 e 3 $\left[\frac{kmol\, bar^{1/2}}{kg_{cat} h}\right]$

$A(k_2)$ - Fator pré-exponencial do coeficiente da taxa da reação 2 $\left[\frac{kmol}{kg_{cat} h\, bar}\right]$

$A(K_1), A(K_3)$ - Fatores pré-exponenciais das constantes de equilíbrio das reações 1 e 3 $\left[bar^2\right]$

$A(K_2)$ - Fator pré-exponencial da constante de equilíbrio da reação 2 $[-]$

$A\left(K_{CH_4}\right), \left(K_{CO}\right), \left(K_{H_2}\right)$ - Fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção do CH_4, CO e do H_2 $\left[\frac{1}{bar}\right]$

$A(K_{H_2O})$ Fator pré-exponencial da constante de adsorção da H_2O $[-]$

A_m - Área superficial de permeância da membrana $\left[m^2\right]$

A_s - Área da secção transversal do ânulo do reator $\left[m^2\right]$

b - Constante da equação de Ergun $[-]$

B - Segundo coeficiente da equação de estado do Virial $\left[\frac{m^3}{mol}\right]$

Cp_j - Capacidade calorífica a pressão constante do componente j $\left[\frac{J}{mol\, K}\right]$

Cv_r e Cv_p - Capacidade calorífica a volume constante, da mistura j $\left[\frac{J}{mol\, K}\right]$

d_p - Diâmetro equivalente da partícula de catalisador $[m]$

E - Energia de ativação para a permeabilidade do hidrogênio $\left[\frac{J}{mol}\right]$

E_i - Energia de ativação da reação i $\left[\frac{J}{mol}\right]$

f - Fator de atrito $[-]$

f_{H_2p} - Vazão molar adimensional de hidrogênio no permeado $[-]$

f_j - Vazão molar adimensional do componente j no meio reacional $[-]$

$F_{CH_4^0}$ - Vazão molar de alimentação de metano $\left[\frac{mol}{s}\right]$

F_{H_2p} - Vazão molar de hidrogênio no permeado $\left[\frac{mol}{s}\right]$

F_j - Vazão molar do componente j no meio reacional $\left[\frac{mol}{s}\right]$

H_{H_2} - Entalpia do hidrogênio $\left[\frac{J}{mol}\right]$

$H^0_{H_2}(T_R)$ - Entalpia padrão do hidrogênio dada na temperatura de referência $\left[\frac{J}{mol}\right]$

J_{H_2} - Fluxo molar de hidrogênio que permeia a membrana $\left[\frac{mol}{m^2 s}\right]$

K_1, K_3 - Constante de equilíbrio das reações 1 e 3 $\left[bar^2\right]$

K_2 - Constante de equilíbrio da reação 2 $[-]$

k_1, k_3 - Coeficiente da taxa das reações 1 e 3 $\left[\frac{kmol\, bar^{1/2}}{kg_{cat} h}\right]$

k_2 - Coeficiente da taxa da reação 2 $\left[\frac{kmol}{kg_{cat} h\, bar}\right]$

$K_{CH_4}, K_{CO}, K_{H_2}$ - Constante de adsorção do CH_4, CO e H_2 $\left[\frac{1}{bar}\right]$

K_{H_2O} - Constante de adsorção dissociativa da H_2O $[-]$

L - Comprimento do reator $[m]$

m - Razão de alimentação entre H_2O e CH_4 $[-]$

Mo_j - Massa molecular do componente j $\left[\frac{kg}{kmol}\right]$

n - Expoente relativo a força motriz da permeabilidade $[-]$

p_{H_2p} - Pressão parcial de hidrogênio no permeado $[Pa]$

p_j - Pressão parcial do componente j no meio reacional $[Pa]$

P_r - Pressão adimensional do meio reacional $[-]$

$\mathbf{P_r}$ - Pressão do meio reacional $[Pa]$

P_r^0 - Pressão do meio reacional em z=0 (entrada do reator) $[Pa]$

P_p - Pressão adimensional do permeado $[-]$

$\mathbf{P_p}$ - Pressão do permeado $[Pa]$

Q_1 - Calor trocado entre o meio reacional e a superfície externa do reator $\left[\frac{J}{s}\right]$

Q_2 - Calor trocado entre o meio reacional e o permeado $\left[\frac{J}{s}\right]$

r_i - Taxa da reação i $\left[\frac{kmol}{kg_{cat}h}\right]$

r_j - Taxa de produção ou consumo do componente j $\left[\frac{kmol}{kg_{cat}h}\right]$

R - Constante universal dos gases $\left[\frac{J}{mol\,K}\right]$

Re - Número de Reynolds $[-]$

T_m - Temperatura média da membrana $[K]$

T_p - Temperatura adimensional do permeado $[-]$

$\mathbf{T_p}$ - Temperatura do permeado $[K]$

T_r - Temperatura adimensional do meio reacional $[-]$

$\mathbf{T_r}$ - Temperatura do meio reacional $[K]$

T_R - Temperatura de referência $[-]$

T_w - Temperatura da parede externa do reator $[-]$

u_s - Velocidade superficial da mistura gasosa no meio reacional $\left[\frac{m}{s}\right]$

U_1 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a superfície externa do reator $\left[\frac{W}{m^2K}\right]$

U_2 - Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e o permeado $\left[\frac{W}{m^2K}\right]$

$\underline{v_r}$ - velocidade média da mistura $\left[\frac{m}{s}\right]$

$\underline{V}$ - volume molar $\left[\frac{m^3}{mol}\right]$

V_{an} - volume da região anular $\left[m^3\right]$

W - Massa de catalisador $[kg]$

X_{CH_4} - conversão de metano $[-]$

y_j - Fração molar do componente j $[-]$

Y_{H_2} - Recuperação de hidrogênio $[-]$

z - Posição axial adimensional do reator $[-]$

$\mathbf{z}$ - Posição axial do reator $[m]$

Letras Gregas

β - Permeabilidade do hidrogênio $\left[\frac{mol}{m\,s\,Pa^{0,5}}\right]$

δ - Espessura da membrana $[\mu m]$

ΔCp_i - Variação da capacidade calorífica da reação i $\left[\frac{J}{mol\,K}\right]$

ΔH_k - Variação de entalpia de adsorção do componente k $\left[\frac{J}{mol}\right]$

ΔH_i - Variação de entalpia de reação da reação i $\left[\frac{J}{mol}\right]$

ΔH_{ri} - Variação de entalpia da reação i $\left[\frac{J}{mol}\right]$

$\Delta H^0_{ri}(T_R)$ - Variação de entalpia padrão da reação i em T_R $\left[\frac{J}{mol}\right]$

ε - Fração de vazios ou porosidade do leito catalítico $[-]$

ϕ_{ij} - Equação para o cálculo da viscosidade da mistura gasosa $[-]$

μ_j - Viscosidade dinâmica do componente j $\left[\frac{kg}{m\,s}\right]$

μ_m - Viscosidade dinâmica da mistura gasosa $\left[\frac{kg}{m\,s}\right]$

η - Fator de efetividade global $[-]$

ρ_r e ρ_p - Densidade da mistura gasosa $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

ω - Fator acêntrico $[-]$

Sub-indices

c = refere-se as propriedades críticas.

i = 1, 2, 3 (reações 2.1, 2.2, 2.3)

j = CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2.

k = CH_4, CO, H_2, H_2O.

p = permeado.

r = meio reacional.

Superindices

R = refere-se a propriedade residual.

Resumo

O hidrogênio é utilizado como combustível e como matéria-prima em importantes processos, como na produção de amônia e metanol e na síntese de Fischer-Tropsch, além do crescente uso em células a combustível. A reforma a vapor do metano é a principal rota para produção de hidrogênio, sendo que as reações predominantes são globalmente endotérmicas e reversíveis, o que leva o reator a operar a altas temperaturas, na tecnologia convencional, a fim de se atingir conversões satisfatórias. Os reatores com membrana que permitem a permeação seletiva de hidrogênio tem sido propostos como uma alternativa aos reatores convencionais, por ser possível obter altas conversões a temperaturas menores. Entretanto, a viabilidade econômica dos reatores com membrana para produção de hidrogênio dependem da eficiência de operação destes. Assim, a fim de consolidar esta tecnologia, é necessário encontrar as condições ótimas de operação de tais reatores. Neste trabalho foi modelado e otimizado um reator com membrana, em escala de laboratório, para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano. O modelo completo proposto, constituído por equações de balanço de massa, de energia e de quantidade de movimento, foi validado com dados experimentais da literatura. Duas cinéticas intrínsecas para a reforma a vapor do metano foram avaliadas durante a validação do modelo. O modelo completo foi comparado com um modelo constituído apenas por equações de balanço de massa (modelo isotérmico) e, em geral, obteve-se pouca discrepância entre ambos. Um outro modelo, referenciado como modelo simplificado, foi obtido por ajuste de superfície de resposta ao modelo completo. Cinco importantes parâmetros de operação, a saber, pressão de entrada do reator (P_r^0), vazão de alimentação de metano ($F_{CH_4^0}$), vazão de gás de arraste (FI), temperatura externa do reator (T_w) e razão de alimentação entre vapor d'água e metano (m), foram utilizados como variáveis de escolha na otimização da produção de hidrogênio. Três estratégias de otimização foram utilizadas: (1) análise paramétrica, usando o modelo completo; altas conversões de metano e recuperações de hidrogênio (99,99% e 99,01% respectivamente) foram encontradas, porém, desconsiderando as interações entre as variáveis; (2) otimização restrita usando o modelo simplificado e o código NPSOL; a função objetivo foi definida como a soma da conversão de metano e da recuperação de hidrogênio ($X_{CH_4} + Y_{H_2}$); as variáveis codificadas relativas à P_r^0 e FI alcançaram o valor máximo, enquanto m convergiu para o valor mínimo; como resultado, obteve-se: $X_{CH_4} = 93,85\%$ e $Y_{H_2} = 92,09\%$; (3) otimização restrita usando o modelo isotérmico e o código DIRCOL; foi usada a mesma função objetivo anterior, entretanto, não foi possível resolver o problema de otimização em toda a faixa operacional desejado; neste caso, alcançou-se uma conversão de metano de aproximadamente 96% e uma recuperação de hidrogênio de 91%.

Palavras-chave: Reforma a vapor do metano, reatores com membrana, modelagem, simulação e otimização.

Abstract

Hydrogen is used as fuel and as a feedstock in important processes such as ammonia and methanol production and Fischer-Tropsch synthesis, besides the increasing use in fuel cells. Methane steam reforming is the main route for hydrogen production and its predominant reactions are globally endothermic and reversible, which forces the reactor to operate at high temperatures, in conventional technology, in order to get reasonable conversions. Reactors with membranes that allows selective hydrogen permeation have been proposed as an alternative to conventional reactors, since with them it is possible to achieve high conversions at lower temperatures. Nevertheless, the economic viability of membrane reactors to hydrogen production depends on their operating efficiency. Therefore, to make this technology usable, it is necessary to find the best operating conditions to membrane reactors. In this work, a laboratory-scale membrane reactor to hydrogen production from methane steam reforming, was modeled and optimized. The full proposed model, constituted by mass, energy and momentum equations was validated with experimental date from the literature. Two intrinsic kinetics for methane steam reforming were evaluated during the model validation. The full model was compared with another model constituted by mass balance only (isothermic model) and, in general, their discrepancy were negligible. Another model, refereed as simplified model, was obtained though the response surface technique using the full model. Five important parameters, namely: inlet reactor pressure (P_r^0), methane feed flow rate ($F_{CH_4^0}$), sweep gas flow rate (FI), external reactor temperature (T_w) and steam to methane feed flow ratio (m) was used as decision variables in hydrogen production optimization. Three optimization strategies were used: (1) parametric analysis, using the full model; high methane conversions and hydrogen recoveries (99.99% and 99.01%) were reached, however, disdaing the interaction among the variables; (2) constrained optimization, using the simplified model and NPSOL code; the objective function was defined as the summation of both $X_{C_{H_4}}$ and Y_{H_2}; the optimized codified values related with P_r^0 and FI reached the maximum value while m reached the minimum value; the resulting X_{CH_4} and Y_{H_2} were 93.85% and 92.09% respectively; (3) constrained optimization, using the isothermic model and DIRCOL code; it was used the previous objective function, but, it was not possible to solve the optimization problem in all operating conditions desired. In this case, it was possible to reach a methane conversion around 96% and a hydrogen recovery of 91%.

Keywords: Methane steam reforming, membrane reactors, modeling, simulation and optimization.

Capítulo 1

Introdução

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante em nosso planeta e pode ser extraído da água, da biomassa e de hidrocarbonetos, como o gás natural. O hidrogênio é freqüentemente referenciado como *energia limpa*, pois o produto de sua combustão é apenas água. É o combustível que possui a maior quantidade de energia por unidade de massa (120,7 kJ por grama). O hidrogênio é atualmente produzido em quantidades significativas (por volta de 5 bilhões de metros cúbicos por ano) e utilizado principalmente para produção de fertilizantes de amônia ($\approx 50\%$), em refinarias de petróleo ($\approx 37\%$), para produção de metanol ($\approx 8\%$) e em indústrias químicas e metalúrgicas ($\approx 4\%$) (Lu et al., 2007). O hidrogênio, como um futuro combustível transportável se tornou um competidor para substituição da gasolina e do óleo diesel, é usado em células a combustível veicular com eficiência que pode ser 2 a 3 vezes maior que aquelas conseguidas nos atuais veículos a combustão interna e ainda emitindo somente vapor de água. O crescente interesse econômico no hidrogênio é devido, principalmente, ao potencial para resolver os dois maiores desafios enfrentados por muitas das economias mundiais: atingir uma independência energética e minimizar o impacto ambiental. De acordo com Lu et al. (2007), existem quatro tecnologias que precisam ser desenvolvidas antes que uma economia baseada no hidrogênio passe a ser uma realidade. São elas:

- Custo efetivo de produção de hidrogênio com segregação de carbono.
- Tecnologias para purificação do hidrogênio e armazenagem, que permitirão separar e purificar correntes de hidrogênio que requerem uma subseqüente armazenagem e utilização.
- Uma eficiente, largamente disponível e bem administrada infraestrutura de distribuição de hidrogênio.
- Células a combustível eficientes e outras tecnologias de conversão de energia que utilizem hidrogênio.

Segundo Lu et al. (2007), esforços consideráveis estão sendo dirigidos para o desenvolvimento de tecnologias que requerem a construção de uma infraestrutura que dê suporte a uma economia baseada no hidrogênio. Investimentos em hidrogênio têm aumentado dramaticamente nos últimos anos, e agora é da ordem de bilhões de dólares. Por exemplo, o governo Bush recentemente anunciou um programa de 1,7 bilhão de dólares dirigido aos avanços nas tecnologias relativas ao hidrogênio, particularmente a células a combustíveis. De acordo com o mesmos autores o Japão também anunciou planos de introduzir cerca de 4000 postos de abastecimento de hidrogênio até 2020.

A rota primária para produção de hidrogênio em escala industrial é, segundo Ohmori et al. (2005), a reforma a vapor do metano, devido à abundância de gás natural e vantagens econômicas sobre processos como oxidação parcial de hidrocarbonetos e eletrólise da água. Entretanto, a reforma a vapor do metano é altamente endotérmica e limitada pelo equilíbrio químico; conseqüentemente, altas temperaturas de operação devem ser empregadas para a obtenção de uma conversão satisfatória. Uma tecnologia alternativa que está sendo desenvolvida e, segundo Sjardin et al. (2006), promete uma econômica produção de hidrogênio em pequena escala, combinada com um meio de captura de CO_2, é a tecnologia dos reatores com membrana. Ao contrário do processo convencional de reforma a vapor do metano, que necessita de altas temperaturas de operação (700 a 900 °C) para atingir a conversão satisfatória, o processo em reatores com membrana permite o deslocamento do equilíbrio químico por meio da retirada contínua do produto hidrogênio, este fato permite a obtenção de altas conversões ou a operação a temperaturas mais amenas. Nesses tipos de reatores são comumente utilizadas membranas densas de paládio, as quais são consideradas permeáveis somente ao hidrogênio. A performance deste tipo de reator tem sido estudada em diferentes trabalhos como, por exemplo, nos trabalhos de Chen et al. (2008), De Falco et al. (2006), Gallucci et al. (2004a), Gallucci et al. (2004b), Gallucci et al. (2006) e Kleinert et al. (2005). Nos estudos experimentais e de simulação, têm-se ressaltado a importância dos parâmetros operacionais no desempenho do reator. Deste modo, a modelagem é ferramenta essencial para um estudo dinâmico desses reatores, permitindo uma análise do reator sem a necessidade de realizar inúmeros experimentos. Além do mais, a modelagem pode servir como base para um processo de otimização e que segundo Hangos; Cameron (2001) é uma atividade chave na engenharia de processos.

Assim sendo, o hidrogênio é um insumo importante para a economia mundial e a sua eficaz produção é dependente do desenvolvimento e aperfeiçoamento de algumas tecnologias como, por exemplo, os reatores com membrana. Ademais, a operação destes reatores em condições ótimas é um fator decisivo para o completo desenvolvimento dessa tecnologia.

Neste contexto, o objetivo geral desta dissertação é realizar a otimização de um reator com membrana densa de paládio para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano. Para tal, propõe-se como objetivos específicos: i) Modelar um reator com membrana em escala de laboratório, levando em consideração o balanço de massa, energia e quantidade de movimento; ii) Investigar a influência do balanço de energia e quantidade de movimento na

modelagem do reator; iii) Validar o modelo com dados experimentais da literatura; iv) Estudar o efeito de algumas variáveis importantes do processo na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio; v) Realizar a otimização do reator utilizando três estratégias de otimização.

Essa dissertação está organizada da seguinte forma:

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre reatores com membrana, suas funções, tipos de membrana e tipos de mecanismos. Também é apresentada uma breve revisão a respeito dos processos convencionais de reforma a vapor do metano. Neste capítulo ainda é feita uma revisão mais detalhada sobre a reforma a vapor em reatores com membrana e sua modelagem básica, além de apresentar algumas perspectivas tecnoeconômicas para estes reatores.

No Capítulo 3 é apresentado o modelo proposto que contempla o balanço de massa, energia e quantidade de movimento, além da cinética da reação e de outras equações constitutivas. Apresenta-se ainda o método utilizado para a integração das equações diferenciais resultantes da modelagem.

No Capítulo 4 faz-se a validação do modelo, bem como a comparação entre duas diferentes cinéticas intrínsicas propostas na literatura, além de uma comparação de performance entre um modelo com apenas balanço de massa e um modelo com balanço de massa, energia e quantidade de movimento. Nesse capítulo realiza-se ainda a otimização paramétrica do reator modelado; em seguida, faz-se a otimização usando um modelo reduzido do reator obtido pelo ajuste de uma superfície de resposta em substituição ao modelo fenomenológico; e, por último, efetua-se a otimização do reator por meio de um método indireto baseado no gradiente utilizando o código em FORTRAN DIRCOL.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 A intensificação de processos e o surgimento dos reatores com membrana

A tradicional Engenharia Química está sofrendo uma revolução com a chamada intensificação de processos. Mas o que é intensificação de processos e que relação ela tem com reatores com membrana?.

Por definição de Stankiewicz; Moulijn (2000) a intensificação de processos consiste no desenvolvimento de novos instrumentos e técnicas que, comparados com aqueles utilizados atualmente, promovem um melhoramento na manufatura e no processamento, reduzindo substancialmente: a razão tamanho de equipamento/capacidade de produção, o consumo de energia e a produção de resíduos; resultando em tecnologias mais baratas e sustentáveis.

A intensificação de processo pode ocorrer de duas formas:

1. Atuando-se nos equipamentos.

2. Atuando-se nos métodos.

Quando atua-se nos equipamentos, o interesse são novos reatores, misturas intensivas, dispositivos de transferência de massa e calor etc., que realizem a mesma tarefa dos equipamentos convencionais com uma maior eficiência, de acordo com a definição anterior de intensificação de processos.

Quando atua-se nos métodos, busca-se novas formas de realizar um processo, e que esta forma seja melhor que a antiga. Por exemplo, novos métodos de separação ou métodos híbridos de separação, integração de reação e separação (ou reação e troca de calor, ou reação e transição de fase, ou uma combinação destes), técnicas que utilizam fontes alternativas de energia e novos métodos de controle de um processo. É interessante notar que é possível intensificar um processo atuando nos equipamentos ou nos métodos ou em ambos.

Catalisadores monolíticos, micro reatores e dispositivos que utilizam a força centrífuga no lugar da gravitacional, com o objetivo de intensificar a transferência de calor, massa ou quantidade de movimento, são exemplos da intensificação de equipamentos de processo e são detalhados por Stankiewicz; Moulijn (2000) no artigo *Process Intensification: Transforming Chemical Engineering*. No entanto, o interesse aqui são os reatores com membrana, os quais são exemplos da intensificação dos métodos de um processo. A intensificação dos métodos de um processo geralmente ocorre por integração do sistema de reação com uma ou mais operações unitárias (são os chamados reatores multifuncionais), desenvolvimento de sistemas híbridos de separação e uso de formas e fontes alternativas de energia para processamento.

Reatores multifuncionais podem ser descritos como reatores que conseguem altas conversões e que possuem uma ou mais funções combinadas. Estas combinações são, geralmente, operações unitárias que normalmente seriam um equipamento separado do reator. A presença da membrana nesses reatores pode exercer varias funções, como separação seletiva dos produtos, promovendo um deslocamento em reações de equilíbrio. Neste caso está-se combinando o reator com a operação unitária separação e conseguindo uma vantagem adicional, o deslocamento do equilíbrio. A adição da membrana também pode ter por objetivo o controle distribuído da alimentação de algumas espécies de reagentes, aumentando o rendimento ou a seletividade global do processo.

2.2 Reatores com membrana

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.

Na Figura 2.1 estão exemplificadas algumas destas funções.

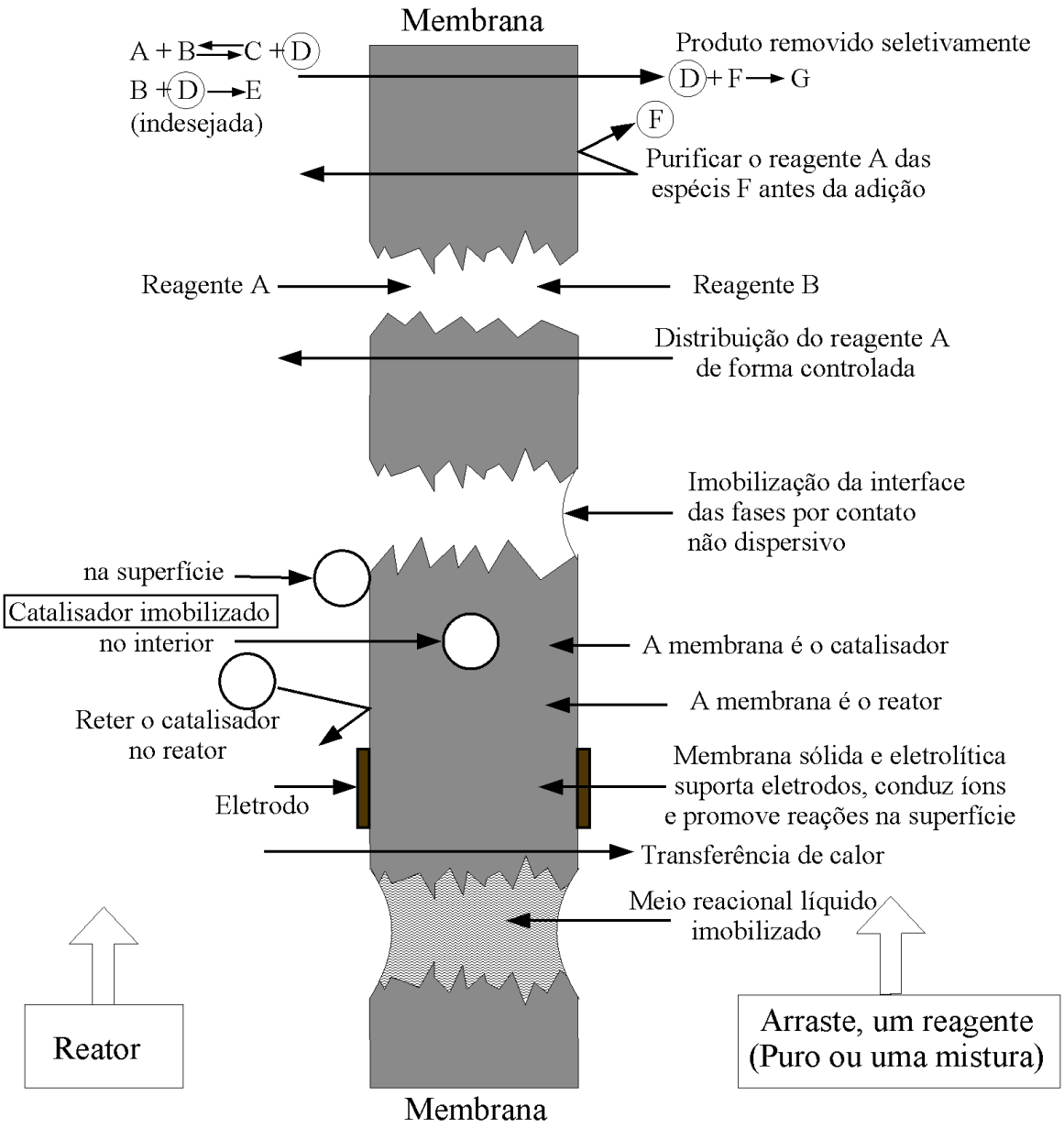

Figura 2.1: Funções que uma membrana pode exercer no sistema reator-membrana (reproduzida de Sirkar et al. (1999)).

Além das funções citadas, a membrana pode aumentar a seletividade, conversão e produtividade de uma unidade reator-membrana, por exemplo:

- Supondo que a reação que esteja ocorrendo seja a seguinte: $A+B \leftrightharpoons C+D$ 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 $B+D \leftrightharpoons E$, 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.

A separação de produtos de um meio reacional em reatores com membranas tem sido promovida por diversas tecnologias como: osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração, pervaporação, membranas com gás, eletrodiálise e membranas líquidas.

A Ultrafiltração (UF) é um processo com membrana capaz de reter solutos de peso molecular na faixa 10^3-10^6 daltons[1], enquanto o solvente e solutos menores passam pela membrana. Por convenção, UF é diferenciada da osmose inversa pelo fato de que UF não retém espécies em que a pressão osmótica da solução *bulk* é significativa, e diferenciada da microfiltração pelo fato de que a UF apresenta alguma retenção para macromoléculas solúveis. Exemplo: Hidrólise de proteínas para produção de proteínas modificadas (baixo peso molecular) que conseguem atravessar membranas de ultrafiltração.

A Osmose inversa (OI) [2] é um processo com membrana capaz de separar um solvente de uma solução pressionando o solvente através de uma membrana semi-permeável pela aplicação de uma pressão maior que a pressão osmótica do soluto. Exemplo: Segregação de células de *Saccharomyces cerevisae* entre membranas de ultrafiltração e osmose inversa.

A Nanofiltração (NF) é um processo de separação ou concentração no qual a força motriz é a diferença de pressão, e atua em espécies com peso molecular entre 100 e 500 daltons. Exemplo: Síntese de hidroxiesters em reatores com unidades de nanofiltração.

[1] Dalton (Da) é $\frac{1}{16}$ da massa do oxigênio atômico
[2] A Osmose inversa também é chamada de hiperfiltração

Membranas líquidas são construídas pela formação de uma emulsão de duas fases imiscíveis e então dispersada numa terceira fase, e em geral apresenta maior seletividade quando comparado com membranas poliméricas e são utilizadas para separação de produtos de um meio reacional líquido ou gasoso (Rousseau, 1987; Sirkar et al., 1999).

A pervaporação é um processo de separação que não é baseado na volatilidade relativa das soluções e sim nas diferenças das propriedades de solubilidade, difusividade e permeabilidade da membrana, e por este motivo a pervaporação remove produtos voláteis, mesmo com pontos de ebulição próximos, de um meio reacional. Reatores com membrana de pervaporação têm sido utilizados para separação de sistemas orgânicos como, por exemplo, na reação de esterificação entre um álcool e um ácido na presença de um catalisador altamente ácido.

Membranas de gás são membranas que possuem microporos hidrofóbicos ou poros preenchidos com gás. Este tipo de membrana pode ser utilizada para transferência de espécies voláteis entre duas soluções aquosas através da membrana. Reatores com este tipo de membrana têm sido utilizados para transferência (remoção) seletiva de espécies voláteis provindas de um meio reacional. Sirkar et al. (1999) reportam a utilização deste tipo de reator com membrana para transferência de ClO_2, provindo de um reator para uma solução aquosa do outro lado da membrana.

Eletrodiálise é um processo que utiliza corrente elétrica aplicada a membranas permeáveis para remoção de íons de uma solução. Como exemplo pode ser utilizado para separação de íons (Na^+ e Cl^-) da água com a conseqüente obtenção de soluções de HCl e NaOH puras.

A Difusão de Knudsen ocorre quando o raio dos poros da membrana é muito pequeno de modo que um dado tipo de molécula colide mais freqüentemente com a parede dos poros do que entre si. Este fenômeno é notado em certos tipos de membranas e permite a diferenciação de moléculas. As membranas que possuem microporos/mesoporos (ex: γ-alumina, vidro Vycor etc.) geralmente apresentam escoamento com difusão de Knudsen para espécies na fase gasosa como o hidrogênio. São utilizadas, por exemplo, na desidrogenação de alcanos. Neste tipo de membrana, o aumento da seletividade pode ser conseguido pela utilização de membranas densas (membranas de Pd, membranas de peneiramento molecular e membranas de sílica, entre outras).

O Mecanismo de solução-difusão é o modelo mais utilizado para explicar o transporte por permeação em membranas poliméricas. De acordo com Ismail et al. (2005) esse modelo permite a representação dos processos de separação em membranas para a diálise, osmose inversa, separação gasosa e pervaporação. O mecanismo fundamental de transporte de gás através de uma membrana polimérica foi proposto por Sir Thomas Graham. Este modelo mecanístico é

conhecido como modelo de solução-difusão no qual permeantes se dissolvem no material da membrana e então se difundem através da membrana em sentido do gradiente de concentração. A separação é conseguida entre diferentes permeantes devido a diferentes quantidades de material que se dissolvem na membrana e a taxa com que cada espécie difunde através da membrana. Este mecanismo será explicado mais detalhadamente para membranas de paládio posteriormente.

2.3 A reforma a vapor do metano

De acordo com Marigliano et al. (2001) a reforma a vapor é um processo consolidado para conversão de gás natural ou outros hidrocarbonetos a gás de síntese. O gás de síntese, que é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, é utilizado na produção de:

- alcoóis (metanol, etanol etc.);
- dimetil éter;
- olefinas;
- gás liquefeito de petróleo;
- nafta;
- querosene e diesel;
- gasolina;
- amônia;
- cetonas;
- lubrificantes e graxas;
- outros.

Muitas vezes o produto de interesse, proveniente da reforma a vapor, é o hidrogênio. Mas ele não é obtido apenas pela reforma a vapor. De acordo com Ogden (2001) e Song (2003), existe uma grande variedade de tecnologias com potencial para produção de hidrogênio, destacando[3]:

- A reforma a vapor do metano;

[3]O número entre parenteses refere-se as fontes de produção, que são: 1-carvão, 2-gás natural e propano, 3-frações do petróleo, 4-biomassa, 5-água.

- A oxidação parcial (2);
- A reforma autotérmica (2);
- A reforma do metanol;
- O craqueamento da amônia;
- O craqueamento catalítico do metano;
- A desidrogenação catalítica (3);
- A gaseificação (1,4);
- A carbonização (2);
- A eletrólise (5);
- Aromatização (3);
- Outras.

e tecnologias novas como:

- Reforma enriquecida pela adição de absorventes;
- Membranas de transporte iônico;
- Reformadores a plasma;
- Conversão fotocatalítica (5);
- Dehidrociclização (3);
- Outras.
  Observação: O número entre parenteses refere-se as fontes de produção, que são: 1- carvão, 2 - gás natural e propano, 3 - frações de petróleo, 4 - biomassa, 5 - água.

Neste capítulo serão exploradas a reforma a vapor do metano convencional e a reforma a vapor do metano nos reatores com membranas.

2.4 O 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, este é misturado a uma

corrente de vapor d'água e então alimentado ao reformador. A saída deste reformador segue para outro reator (reator de deslocamento) e por último segue para uma unidade de purificação.

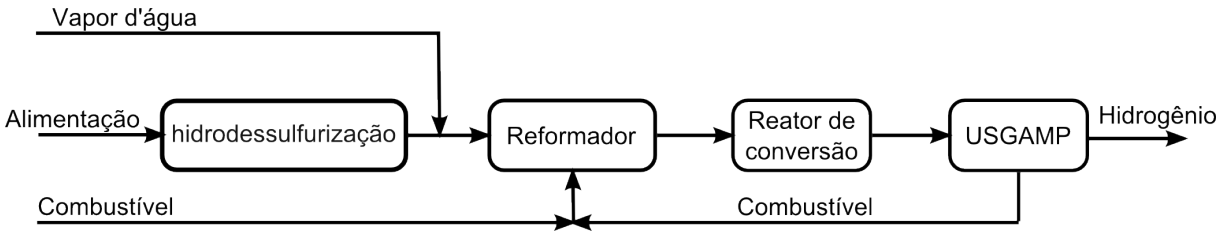

Figura 2.2: Esquema do processo convencional de reforma a vapor de metano para produção de hidrogênio. Traduzido de Petersen et al. (1998).

2.4.1 O Reformador

No reformador, ocorre a reação de reforma a vapor:

$$CH_4 + H_2O \leftrightharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta H = +206,16 \text{ kJ/mol de } CH_4$$

que é endotérmica e requer adição de calor. De acordo com Ogden (2001) esta reação é economicamente favorável a temperaturas entre 700 e 850 ºC 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 de 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 mols de vapor d'água por mol de metano.

O catalisador

Os catalisadores utilizados na reforma a vapor são, usualmente, derivados de um óxido de níquel, e devido às altas temperaturas (≈850 °C nos reformadores convencionais) e a natureza das reações de reforma, são expostos a condições extremas, o que torna o tempo de vida desses catalisadores limitado, tanto por quebras quanto por desativação. O enxofre é o principal veneno desses catalisadores. O envenenamento é, teoricamente, reversível (a recuperação é feita por meio de vapor d'água). Na prática, a desativação pode causar o superaquecimento e a formação de coque, requerendo a substituição completa do catalisador.

Segundo Lisboa et al. (2005), o catalisador mais utilizado na reforma a vapor de hidrocarbonetos é o catalisador de níquel suportado em $\alpha - Al_2O_3$. Este é freqüentemente modificado pela adição de promotores como Mg e Ca, com o objetivo de aumentar a estabilidade. Lisboa

et al. (2005) demonstraram experimentalmente que a adição de Ca e Mg favorece a reação de reforma a vapor do metano, sem alterar o mecanismo da reação. Este efeito é atribuído ao aumento da reação carbono-vapor d'água, e a neutralização da acidez do suporte, suprimindo reações de craqueamento e polimerização.

Tipos de reformadores

Existem algumas configurações de reformadores disponíveis no mercado, são elas:

1. Reformadores convencionais

   Existem diversos tamanhos de reformadores, para processos em grande escala como refinarias de petróleo. Nestes, os reformadores a vapor produzem de 0,7 a 2,8 milhões de metros cúbicos de hidrogênio por dia. Os reformadores são constituídos de longos tubos (cerca de 12 m) preenchidos com catalisador (ver Figura 2.3) e operam a temperaturas em torno de 850 °C e pressões na faixa de 15 a 25 atm, o que requer dispendiosas ligas de aço para construção. As desvantagens destes reformadores são: suas dimensões (12 m de comprimento) e o alto custo.

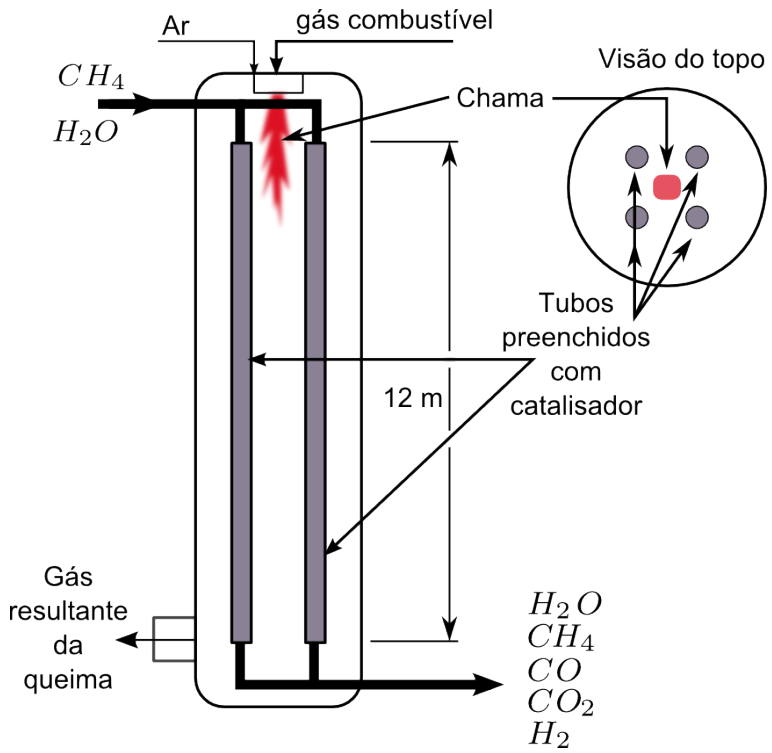

Figura 2.3: Esquema de um reformador tipo convencional. Traduzido de Ogden (2001).

2. Reformadores a vapor compactos ("tipo célula a combustível") com leitos catalíticos anulares concêntricos

   Dimensões menores e um custo efetivo menor são conseguidos com reformadores que operam a baixa pressão e baixa temperatura e conseqüentemente são constituídos de materiais menos dispendiosos. Reformadores para produção na faixa de 56 a 3400 metros

cúbicos de hidrogênio por dia têm sido desenvolvidos para uso em células de combustível e recentemente adaptados para produção de hidrgênio sem a necessidade de reatores subseqüentes (Ogden, 2001 apud Halvorson et al., 1997). Nestes sistemas a trajetória da transferência de calor é curvilínea (ver Figura 2.4) de modo que o sistema seja mais compacto e opere a temperaturas e pressões mais baixas (3 atm, 700 °C), o que exige menor qualidade do material de constituição. Nestes reformadores se consegue conversões na faixa de 70 a 80%.

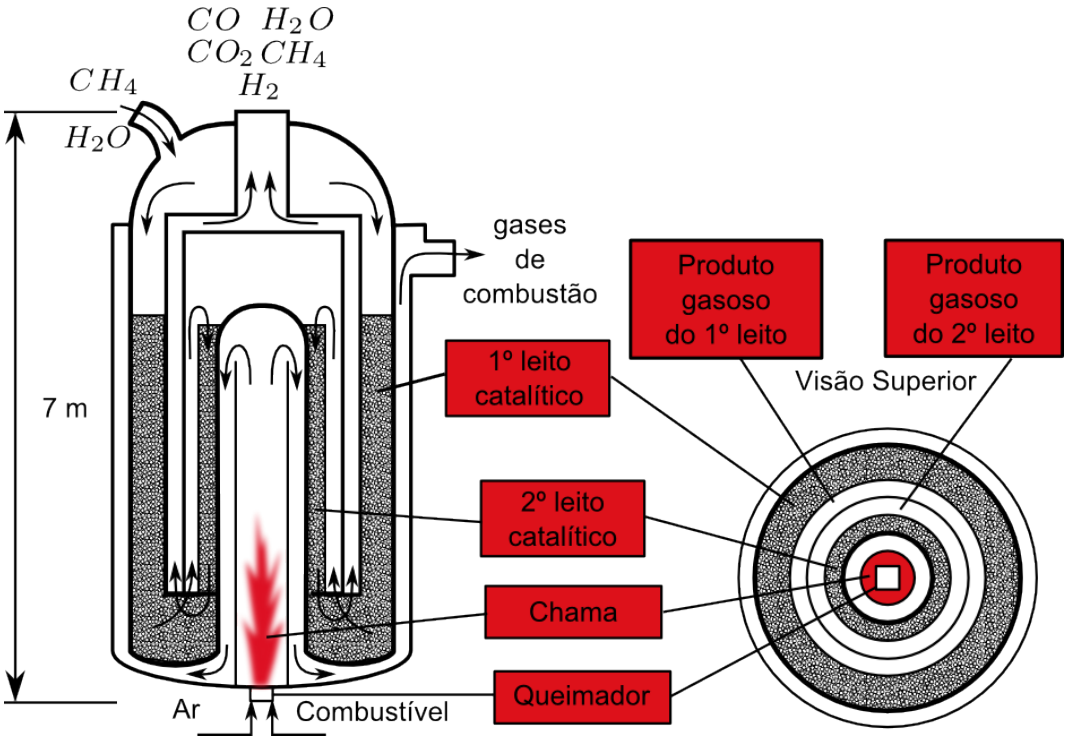

Figura 2.4: Esquema de um reformador com leitos catalíticos anulares concêntricos. Traduzido de Ogden (2001).

3. Reformadores a vapor tipo prato

Outra inovação de projeto de reformadores a vapor para sistemas de células de combustível são os reformadores tipo prato. Estes são mais compactos quando comparados com os reformadores convencionais e com reformadores com leitos catalíticos anulares concêntricos. Os reformadores tipo prato são arranjados em pilhas e um lado de cada prato é revestido com catalisador e alimentado com reagentes, no outro lado, gás de exaustão provindo do ânodo da célula de combustível (da combustão catalítica) provê o calor necessário para a reação endotérmica da reforma a vapor. Esses reformadores são mais compactos, possuem um projeto padronizado e de baixo custo, possuem melhor transferência de calor e portanto maior eficiência de conversão. Possuem ainda partida rápida, pois cada prato tem inércia térmica menor que um leito catalítico empacotado.

2.4.2 O reator de deslocamento

O objetivo deste reator é aumentar a quantidade de hidrogênio produzida, pois nele ocorre a reação de deslocamento de gás d'água:

$$CO + H_2O \leftrightharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41,15 \text{ kJ/mol de } CO$$

Esta reação é favorecida a temperaturas menores que 600 °C e pode ocorrer até mesmo a temperaturas inferiores a 200 °C se a quantidade de catalisador ativo for suficiente. A saída gasosa desse reator contém aproximadamente 70 a 80% de H_2 em volume, e o restante é CO_2, CH_4, H_2O e pequenas quantidades de CO. Para a produção específica de hidrogênio este estágio é freqüentemente dividido em dois: o primeiro é um reator de deslocamento operando a temperaturas na faixa de 350 a 475 °C seguido por outro operando a temperaturas menores (na faixa de 200 a 250 °C). Este último reduz a concentração de CO a poucos por cento em volume.

2.4.3 Purificação do hidrogênio

O grau de purificação necessário depende da aplicação. Unidades de separação de gases por adsorção com modulação da pressão (USGAMP) ou membranas de paládio são usadas para produzir hidrogênio com pureza acima de 99,999%. Para células de combustível com membrana de troca de prótons (do inglês PEM) ou células de combustível de ácido fosfórico (do inglês PAFC), diluentes como CO_2 e CH_4 são tolerados, embora CO deva ser reduzido para menos de 10 ppm. Para esta finalidade, um sistema de remoção de CO por oxidação é comumente utilizado. Neste tipo de sistema, o gás é passado sobre um leito catalítico com adição de ar. A uma dada temperatura e nas condições estequiométricas a reação de oxidação do CO a CO_2 é fortemente favorecida ao invés da oxidação do hidrogênio, e portanto a concentração de CO é reduzida a poucos ppm.

2.5 A reforma a vapor do metano em reatores com membrana

O esquema de um processo industrial hipotético de produção de hidrogênio que utilizaria reatores com membrana ao invés do processo convencional é mostrado na Figura 2.5.

No processo com membrana ocorre a substituição do reformador, do reator de conversão e da unidade de separação, por um reformador com membrana. Neste reformador com membrana ocorrem todas as reações que se desenvolvem no reator de conversão e no reformador, e ainda,

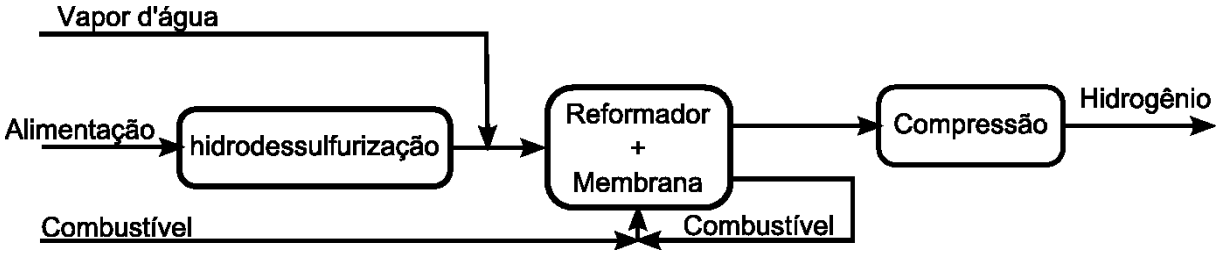

Figura 2.5: Esquema de um processo para produção de hidrogênio em um reator com membrana. Traduzido de Petersen et al. (1998).

o hidrogênio produzido é separado.

A baixa pressão parcial de hidrogênio no permeado conduz a um maior fluxo de permeação de hidrogênio na membrana e, por conseguinte, uma maior conversão (Ver seção 2.9 para maiores detalhes). Uma vez que o hidrogênio é produzido a baixa pressão, e este é requerido a altas pressões, torna-se necessária a presença de uma unidade de compressão como mostrado na Figura 2.5.

A reforma a vapor em reatores com membrana é vantajosa, quando comparada com a reforma a vapor em reatores convencionais, por dois motivos: o primeiro é a integração do sistema de separação (a membrana) ao reator, ou seja, é possível produzir hidrogênio puro[4] em apenas um equipamento. O segundo é a capacidade do deslocamento do equilíbrio químico que a membrana proporciona. Este deslocamento permite que a reação de reforma seja realizada a temperaturas inferiores a 500 °C, sem perda na conversão do metano (Lin et al., 2003).

Desde que a reação esteja em equilíbrio, a remoção do hidrogênio desloca o equilíbrio no sentido de formação dos produtos, de acordo com o princípio de Le Chatelier, o que resulta um aumento da conversão do metano. Na realidade está ocorrendo o chamado equilíbrio dinâmico, que é a relação entre a produção e remoção de hidrogênio.

Nos reatores com membrana, as reações de reforma a vapor do metano e deslocamento de gás d'água ocorrem simultaneamente. Neles, vapor d'água e metano são alimentados ao leito catalítico de níquel. Duas configurações têm sido reportadas: em uma o catalisador é empacotado na região anular e o hidrogênio produzido permeia através da membrana (tubo central) para a região central, denominada, então, de permeado. Na outra configuração o catalisador é empacotado na região central e o hidrogênio produzido permeia para a região anular.

Marigliano et al. (2001) estudaram a influência da configuração do empacotamento do catalisador (anular ou central) na transferência de calor. Concluíram que o catalisador empacotado na região anular é mais viável do que ser empacotado no centro, medindo a performance do reator em termos de conversão de metano. Marigliano et al. (2001) obtiveram coeficientes globais de troca térmica (U) maiores para o empacotamento na região anular e conseqüentemente maiores conversões para o metano, às vezes, mais que o dobro do que obtido na configuração "central".

[4]Segundo Uemiya (2004), com o uso de membranas densas de liga de paládio se consegue hidrogênio com pureza maior que 99,999999%

Independente do tipo da utilização de membranas cerâmicas porosas[5] ou de membranas metálicas densas, o fluxo de hidrogênio que permeia a membrana é dependente da diferença entre a pressão parcial do hidrogênio no meio reacional e no permeado. Para aumentar o fluxo de hidrogênio é comum a utilização de um gás de arraste, o que dilui, ou seja, reduz a pressão parcial do hidrogênio no permeado, o que infelizmente se contrapõe a produção de hidrogênio puro. Os gases de arraste comumente utilizados são: o nitrogênio e o vapor d'água. A utilização deste último é justificada pela facilidade de separação do hidrogênio (condensação). No entanto, outros compostos têm sido utilizados como gás de arraste. Por exemplo, Gallucci et al. (2004b) reportaram a utilização de oxigênio como gás de arraste. Segundo tais autores o oxigênio é um gás de arraste reativo, que reage com o hidrogênio na superfície da membrana de paládio-prata viabilizando a obtenção de uma conversão de metano mais alta.

A corrente de gás de arraste tem sido estudada de duas formas: concorrente com a vazão do meio reacional e contra-corrente. O reator com membrana no modo concorrente é conhecido por ter um limite menor de conversão, que pode ser, matematicamente, encontrado utilizando a condição de equilíbrio na reação e na permeação do hidrogênio no final do reator (Hara et al., 2006). No modo contra-corrente, o hidrogênio que permeia encontra o gás de arraste puro no final do reator. Portanto, se o reator tiver comprimento suficiente, a pressão parcial de hidrogênio no lado reacional poderá ser zero no final do reator, e a conversão completa do metano se mostra possível (na devida temperatura e vazão do gás de arraste). Hara et al. (2006) concluíram que o limite de conversão é sempre maior para o modo contra-corrente, assim como Ohmori et al. (2005) o fizeram também, e obtiveram conversão completa (teoricamente) para temperaturas maiores que 773 K com um comprimento de reator suficiente. Abaixo desta temperatura, mesmo com reatores de grande comprimento, a conversão completa não foi possível.

2.5.1 A membrana

As membranas para separação gasosa podem ser classificadas, segundo Lu et al. (2007), em: orgânicas, inorgânicas e híbridas. As membranas orgânicas, por sua vez, se subdividem em poliméricas e biológicas, enquanto as inorgânicas podem ser metálicas (fase densa) e cerâmicas (porosas e não porosas).

A separação de hidrogênio de gases como metano, monóxido de carbono e nitrogênio, é facilmente realizada em membranas poliméricas, devido ao alto coeficiente de difusão do hidrogênio, relativo às demais moléculas (exceto o hélio). Mesmo com fatores de solubilidade desfavoráveis, a contribuição da difusão é dominante e fornece seletividades globais altas para o hidrogênio. Por exemplo, de acordo com Lu et al. (2007), a seletividade de hidrogênio com relação ao metano em membranas de poliamida e poliaramida, é de aproximadamente 200.

[5] Os trabalhos de Ohmori et al. (2005) foram realizados com membranas cerâmicas porosas, estas membranas não apresentam 100% de seletividade ao hidrogênio, o que quer dizer que outras espécies também permeiam a membrana.

As membranas poliméricas são baratas, mas são estruturalmente fracas e não são estáveis. O grande empecilho para sua utilização em reatores de reforma é a falta de estabilidade a altas temperaturas.

As membranas inorgânicas podem ser classificadas em:

- i) membranas cerâmicas microporosas ou de peneiramento molecular;
- ii) membranas metálicas de fase densa;
- iii) membranas cerâmicas densas ("peroviskitas").

Membranas cerâmicas porosas apresentam alta permeabilidade ao hidrogênio mas perdem em seletividade, quando comparadas com as membranas densas. Além disso, apresentam problemas de estabilidade química e térmica (Ohmori et al.,2005).

Membranas metálicas densas são estáveis a altas temperaturas e são consideradas permeáveis apenas ao hidrogênio, ou seja, apresentam alta seletividade para o hidrogênio (Wieland et al., 2002). O paládio é o material mais utilizado nas membranas seletivas a hidrogênio, embora, seja ele um dos mais caros metais preciosos. O alto preço do paládio tem incentivado os pesquisadores a utilizarem suportes para membrana de modo que possa ser utilizada uma camada de cobertura de paládio tão fina quanto possível, ou mesmo buscar materiais mais baratos. A difusão do hidrogênio tem sido investigada numa variedade de metais, metais de estrutura cúbica de corpo centrado, materiais como vanádio e o nióbio têm apresentado maiores coeficientes de permeação de hidrogênio, do que metais de estrutura cúbica de face centrada como o níquel e o paládio. Recentemente este fato colocou os metais de estrutura cúbica de corpo centrado na mira da busca por materiais baratos para separação de hidrogênio.

Originalmente as membranas densas de paládio eram auto-suportadas e apresentavam espessuras entre 50 e 100 μm [6], o que as tornava muito caras e com baixa permeância e estabilidade química. As atuais membranas de paládio são formadas por uma fina camada (< 20 μm) de paládio ou liga de paládio, depositada sobre um substrato cerâmico poroso ou metálico. Estes suportes melhoram a resistência química e estrutural e proporcionam um aumento da permeância do hidrogênio, como exemplificado na Figura 2.6. Utilizando suportes de substratos cerâmicos porosos (por exemplo Al_2O_3), a espessura pode ser reduzida em vários micrômetros sem perda da estabilidade. Segundo Shu et al. (1994) membranas de Pd-/SS (Paládio suportado em aço inoxidável) são mais resistentes a ciclos térmicos, pois os coeficientes de expansão térmica do aço inoxidável e do paládio são mais próximos (aço inox. = 14,7 μm/mºC, Pd = 11,8 μm/mºC e alumina cerâmica = 5,4 μm/mºC, todos a 20 ºC). Segundo Sjardin et al. (2006) o suporte metálico poroso tem um valor mais elevado que o cerâmico, mas permite a identificação de rupturas na estrutura mais facilmente. Membranas metálicas com substrato cerâmico-poroso

[6] O diâmetro de um fio de cabelo é de aproximadamente 100 μm.

com espessura de 20-50 μm já estão disponíveis comercialmente e membranas finas (2-5 μm) estão sendo produzidas em escala de laboratório.

A presença da prata em ligas de paládio-prata aumenta a permeabilidade do hidrogênio e este aumento tem um limite máximo na composição de 23% de prata em peso. Embora esta liga diminua a difusividade do hidrogênio, a permeabilidade é aumentada devido ao aumento da solubilidade. Portanto, membranas de liga de paládio-prata apresentam boa estabilidade, são mais baratas que membranas de paládio puro, permitem altos fluxos de hidrogênio e apresentam propriedades mecânicas melhores que membranas metálicas espessas.

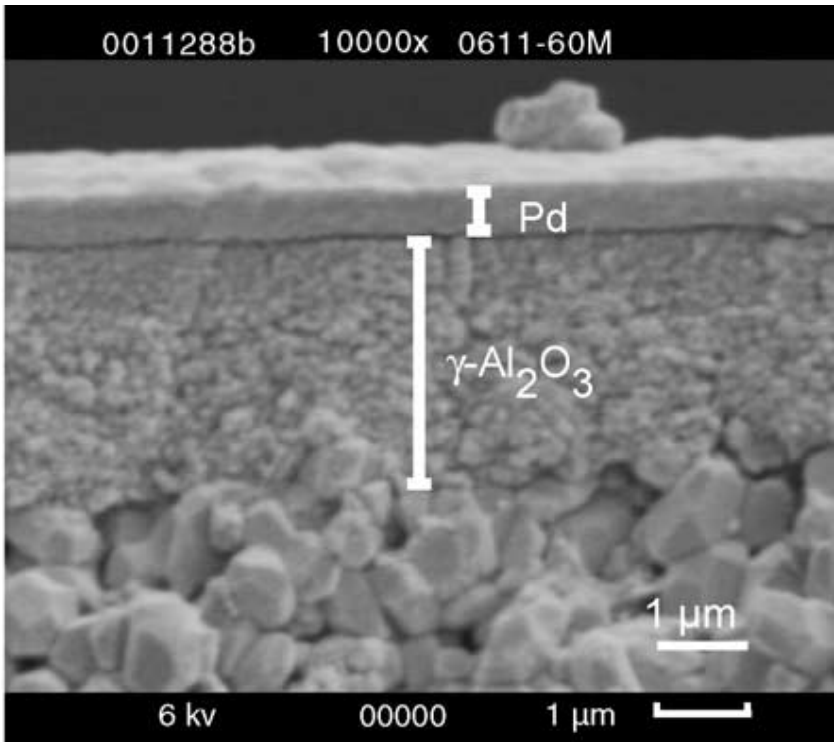

Figura 2.6: Exemplo de uma membrana de paládio suportada em substrato cerâmico poroso (Kleinert et al., 2005).

Paládio é também utilizado como catalisador da reação de reforma a vapor do metano e reforma seca do metano, geralmente suportado em óxido de cério, portanto existe a possibilidade de ocorrer a reação de reforma a vapor do metano na superfície da membrana. Unemoto et al. (2007) estudaram a influência da presença de H_2O, CO e CO_2 na permeação do hidrogênio através da membrana de paládio. Estes autores obtiveram redução no fluxo de hidrogênio devido à presença dessas espécies junto ao hidrogênio. Segundo eles, essa redução é devido à quimissorção de H_2O, CO e CO_2. Segundo os mesmos autores, o efeito de redução na permeação do hidrogênio é desprezível em temperaturas superiores à 873 K e membranas com espessuras superiores à 10 μm. No entanto, a verificação da ocorrência, de forma significativa, da reação de reforma a vapor do metano na superfície da membrana ainda não foi apresentada na literatura e a existência desta não será levada em consideração nesta dissertação.

2.6 Perspectivas técnico-econômicas para produção de hidrogênio em reatores com membrana

Impulsionado pela preocupação com a emissão de gases que contribuem para o efeito estufa, pela qualidade do ar e pela segurança do abastecimento energético, o hidrogênio se tornou um competidor para a substituição da gasolina e do óleo diesel, assim como um futuro combustível transportável. Ele pode ser usado em células a combustível veiculares (FCV) com eficiência que pode ser 2-3 vezes a eficiência dos veículos de combustão interna com emissão de apenas vapor de água. No entanto, existem barreiras para a implementação industrial da tecnologia de transporte de hidrogênio, como o custo de construção e infraestrutura para distribuição e a necessidade por uma demanda suficiente.

A permeabilidade de hidrogênio nas membranas convencionais de liga de paládio é baixa quando comparada com as altas taxas das reações catalíticas e as altas velocidades espaciais que são encontradas na indústria (Petersen et al., 1998). A produção de hidrogênio em reatores com membrana necessita de compressão do produto, pois Petersen et al. (1998) demonstraram que baixa pressão de hidrogênio na corrente do permeado representa alta força motriz para permeação na membrana e baixa a área de membrana requerida a uma dada temperatura, além de alta conversão de metano e baixo consumo de alimentação. Porém, grande quantidade de energia é necessária para a compressão.

Em 1998, Petersen et al. fizeram uma análise econômica da produção de hidrogênio em processos com membrana. Estes compararam hipotéticos processos de produção de hidrogênio em reformadores com membrana com o processo de maior desenvolvimento tecnológico de reforma a vapor (processo este, considerado o estado da arte). Os processos com membranas foram diferenciados pela temperatura mínima de operação — um operando a 750 ºC e o outro a 650 ºC —. Estes processos foram estudados para uma dada produção de hidrogênio (67000 Nm^3/h) e uma dada condição de alimentação (H_2O/carbono = 2,5 (mol)/(mol)), tendo como base econômica o custo do investimento e o custo operacional (matéria-prima, combustível e eletricidade).

Por meio da análise teórica das hipotéticas plantas para produção de hidrogênio utilizando reatores com membrana, Petersen et al. (1998) verificaram altos custos de operação com potência elétrica para esses reatores, cerca de 6% maiores que os custos estimados para os reformadores padrão de uma planta convencional, embora o capital de investimento seja menor. Levando em consideração que os reatores com membrana são capazes de operar numa temperatura mínima ente 650 e 750ºC, Petersen et al. (1998) concluíram que uma planta de produção de hidrogênio em reatores com membrana seria economicamente mais viável se fosse possível a operação a temperaturas inferiores a 650ºC ou se ocorresse uma redução no preço da energia elétrica.

Recentemente um estudo econômico mais detalhado foi realizado por Sjardin et al. (2006),

estes utilizaram, em suas simulações, um modelo simples, similar ao modelo de Lin et al. (2003) (apenas balanço de massa) e nas mesmas condições. Os aspectos econômicos foram avaliados em função da conversão do metano e da recuperação do hidrogênio.

Para um reformador de pequena escala (0,2 a 10 MW), Sjardin et al. (2006) estudaram quatro configurações:

1. Reator com membrana sem gás de arraste;
2. Reator com membrana com gás de arraste;
3. Reator com membrana sem gás de arraste e com separação criogênica;
4. Reator com membrana com gás de arraste e com segregação direta de CO_2.

Estas configurações foram analisadas quanto ao custo de investimento, operacional e de substituição (catalisadores, adsorventes, resinas etc.), operando nas condições ótimas, e comparadas com o processo convencional. Segundo os autores, o custo do reformador e do compressor determinam o custo total. Como resultado do estudo, Sjardin et al. (2006) concluíram que o custo de produção de hidrogênio em um reator com membrana é competitivo com o processo convencional para plantas de 0,2 MW, porém mais caro para capacidades maiores.

Com a produção de CO_2 e H_2 em percentagens maiores que 90% em mol, os reatores com membrana prometem uma forma barata de segregar o CO_2 que, em excesso, é um dos compostos causadores do aquecimento global.

Os custos de reatores com membrana podem ser menores no futuro devido ao aprendizado tecnológico, como resultado dos seguintes fatores: produção em massa, melhoramento no processo, redução do custo das matérias primas etc.

Para se obter uma conclusão definitiva serão necessários mais estudos. Deve-se esperar um controle total da tecnologia das membranas. Além disso, esta análise econômica foi baseada em um modelo simples (apenas balanço de massa) de Lin et al. (2003), o que pode ter interferido positiva ou negativamente na análise.

2.7 A modelagem do reator com membrana

A modelagem de processos é uma das atividades chave nos processos de engenharia, e sua importância é difundida em vários caminhos. É uma atividade com grande significância na maioria das grandes companhias do mundo para otimização, projeto e controle de processos, e uma parte importante na análise de riscos.

De acordo com Hangos; Cameron (2001), os modelos matemáticos podem ser classificados em: fenomenológicos (caixa-branca), empíricos (caixa-preta), de balanço populacional, entre outros. Na prática da engenharia é comum encontrar modelos tipo *caixa-cinza* que são uma mistura de modelos fenomenológicos e modelos empíricos.

Os modelos de reatores com membrana podem ser constituídos por balanços de massa, energia e quantidade de movimento, podem ser unidimensionais ou multidimensionais. A Tabela 2.1 apresenta as principais características dos modelos disponíveis na literatura, e na Tabela 2.2 é apresentado um resumo da literatura a respeito dos valores de conversão de metano obtidos em reatores com membrana tanto téorica quanto experimentalmente. Poucos desses modelos apresentam o balanço de energia e quantidade de movimento, e devido à natureza altamente endotérmica da reação e à cinética rápida, a hipótese de modelo isotérmico pode mascarar a predição da performance de um reator real. Ohmori et al. (2005) reportaram que, em reatores com membrana cerâmica porosa, a falta do balanço de energia no modelo superestima o desempenho do reator, tanto na temperatura, quanto na conversão do metano e recuperação do hidrogênio. Para reações na fase gasosa, como o caso da reforma a vapor do metano, a concentração da espécie reagente é proporcional à pressão total. Conseqüentemente, considerar os efeitos da perda de pressão no sistema pode, em muitos casos, ser o fator chave no sucesso ou fracasso da operação de um reator (Fogler, 2002). A Figura 2.7 mostra o esquema de um reator com membrana clássico utilizado na produção de hidrogênio. Nesse reator, a região anular é o leito catalítico e é onde ocorrem as reações de reforma produzindo monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio a partir de metano e água. A membrana é o tubo interno e é através dela que ocorre a permeação do hidrogênio para o permeado no qual passa o gás de arraste(neste esquema nitrogênio).

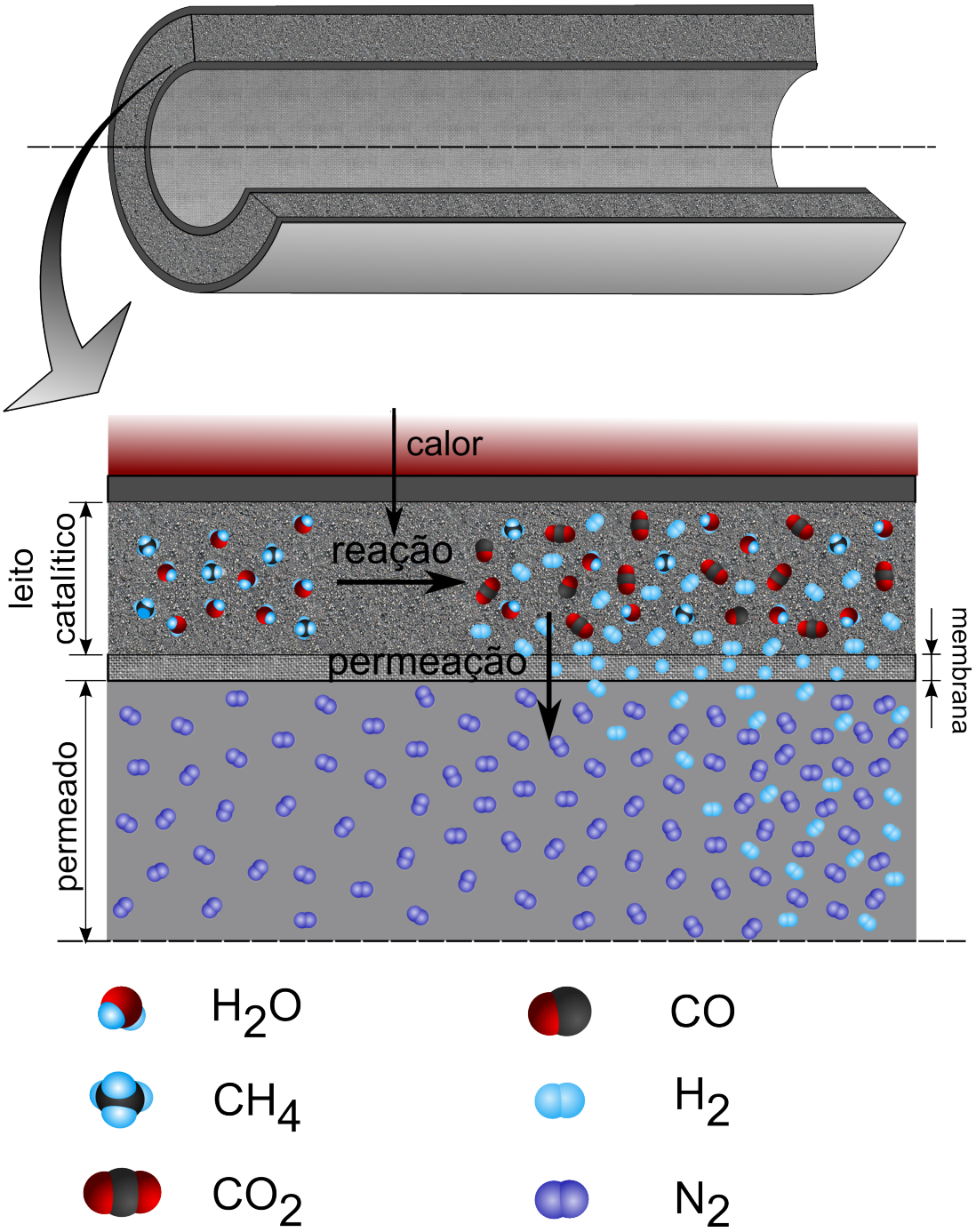

Figura 2.7: Esquema de um reator com membrana com catalisador empacotada na região anular com membrana densa de paládio.

Tabela 2.1: Resumo dos principais modelos de reatores com membrana para produção de hidrogênio disponíveis na literatura.

Modelo	Dimensões	Isotérmico	Isobárico	Cinética	η	Escala*	β é f(T)?
Shu et al. (1994)	Z	Sim	Sim	Froment e Xu	Não	Lab.	Sim
Lin et al. (2003)	Z	Sim	Sim	Froment e Xu	Não	-	Sim
De Falco et al. (2006)	Z e R	Não	Não	Froment e Xu	Sim	Ind.	Sim
Fernandes; Jr. (2006)	Z	Não	Sim	Froment e Xu	Não	Lab.	Sim
Gallucci et al. (2004a)	Z	Sim	Sim	Froment e Xu	Não	Lab.	Sim
Hou; Hughes (2001)	Z	Sim	Sim	Froment e Xu	Não	Lab.	Sim
Marigliano et al. (2001)	Z	Não	Sim	Froment e Xu	Não	Lab.	Sim
Ohmori et al. (2005)	Z	Sim	Sim	Froment e Xu	Não	Lab.	Não
Ohmori et al. (2005)	Z	Não	Sim	Froment e Xu	Não	Lab.	Não
Alves (2005)	Z	Não	Não	Froment e Xu	Sim	Ind.	Sim
Patel; Sunol (2007)	Z	Não	Não	Froment e Xu	Sim	Lab.	Sim

η é o fator de efetividade e β é a permeabilidade da membrana.

** Considera-se escala industrial e de laboratório os reatores com comprimento em torno de 12 m e < 2 m, respectivamente.*

Tabela 2.2: Resumo de conversões encontradas em reatores com membranas de paládio disponíveis na literatura.

Membrana	Propriedades da membrana	Condições operacionais	$X_{CH_4}(\%)$	Fonte
Pd/PG	ELP, $\delta = 20\,\mu m$	$T = 773\,K, P = 100\,kPa,\ Ni/Al_2O_3\ 13,0\,g$	88	Uemiya et al., (1991).
	Am=25,1 cm^2	$CH_4\ 25\,mL/min, m = 3,0; GA(Ar) 400\,mL/min$		
Pd/MPSS	ELP, $\delta = 19,8\,\mu m$	$T = 773\,K, P = 136\,kPa, Ni/Al_2O_3,\ 11,0\,g$	63	Uemiya et al., (1991).
	Am=10,7 cm^2	$CH_4\ 40\,mL/min,\ m = 3,0$; bomba de vácuo		
Pd-PdAg/MPSS	ELP, $\delta = 10,3\,\mu m$	$T = 773\,K, P = 136\,kPa,\ Ni/Al_2O_3\ 13,0\,g$	51	Uemiya et al., (1991).
	Am=10,7 cm^2	$CH_4\ 40\,mL/min,\ m = 3,0,\ GA(He)\ 40\,mL/min$		
Pd-Ag	Laminação, $\delta = 50\,\mu m$	$T = 723\,K, P = 122\,kPa,\ Ni/Al_2O_3\ 3,1\,g$	70	Shu et al. (1994)
	Am=46,1 cm^2	$CH_4\ 7,29 - 17,8\,mL/min, m = 3,0,\ GA(O_2) = 400\,mL/min$		
Pd-Ag	Laminação, $\delta = 50\,\mu m$	$T = 723\,K, P = 122\,kPa,\ Ni/Al_2O_3\ 3,1\,g$	61	Shu et al. (1994)
	Am=46,1 cm^2	$CH_4\ 7,29 - 17,8\,mL/min, m = 3,0;\ GA(H_2O) = 400\,mL/min$		
Pd/MPSS	ELP, $\delta 20 - 25\,\mu m$	$T = 773\,K, P = 300 - 600\,kPa, G56H$	≈45	Prokopiev et al., (1992)
	Am=70 cm^2	$GHSV\,1600\,L/(kgh), m = 3,0,\ GA = 0\,mL/min$		
Pd/Disco poroso	ELP, $\delta = 70 - 100\,\mu m$	$T = 1,023\,K, P = 2,200\,kPa,\ Ni/Al_2O_3$	55	Kikuchi (2000)
de Inconel	Am=70 cm^2	$m = 2,2;\ GA = 0\,mL/min$		
$Pd - Ag/Al_2O_3$	ELP, $\delta = 5,2 - 22,5\,\mu m$	$T = 773\,K, P = 100\,kPa,\ Ni/Al_2O_3$	60-80	Tong e Matsumura (2005)
	Am=12,6 cm^2	$GHSV = 672\,L/(kgh)$		
Pd/MPSS	MDELP, $\delta = 6\,\mu m$	$T = 723\,K,\ P = 300\,kPa,\ Ni/Al_2O_3\ 15\,g$	84	Tong et al. (2005)
	Am=20 cm^2	$CH_4\ 25\,mL/min, m = 3,0,\ GA = 500\,mL/min$		
Pd/MPSS	MDELP, $\delta = 6\,\mu m$	$T = 773\,K,\ P = 300\,kPa,\ Ni/Al_2O_3\ 15\,g$	98	Tong et al. (2005)
	Am=20 cm^2	$CH_4\ 25\,mL/min, m = 3,0;\ GA = 500\,mL/min$		
Pd/MPSS	MDELP, $\delta = 6\,\mu m$	$T = 823\,K, P = 500\,kPa,\ Ni/Al_2O_3\ 15\,g$	97	Tong et al. (2005)
	Am=20 cm^2	$CH_4\ 50\,mL/min,\ m = 3,0;\ GA = 500\,mL/min$		
Pd/$\alpha - Al_2O_3$	MELP, $\delta = 4\,\mu m$	$T = 723\,K,\ P = 900\,kPa,\ Ni - La/Mg - Al\ 5,0\,g$	64,8	Chen et al. (2008)
	A=15,7 cm^2	$GHSV = 4000\,L/(kgh),\ m = 3,0,\ GA = 220\,mL/min$		
Pd/$\alpha - Al_2O_3$	MELP, $\delta = 4\,\mu m$	$T = 773\,K, P = 900\,kPa,\ Ni - La/Mg - Al\ 5,0\,g$	91,1	Chen et al. (2008)
	A=15,7 cm^2	$GHSV = 4000\,L/(kgh), m = 3,0;\ GA = 220\,mL/min$		
Pd/$\alpha - Al_2O_3$	MELP, $\delta = 4\,\mu m$	$T = 823\,K,\ P = 900\,kPa,\ Ni - La/Mg - Al\ 5,0\,g$	98,8	Chen et al. (2008)
	A=15,7 cm^2	$GHSV = 4000\,L/(kgh),\ m = 3,0;\ GA = 220\,mL/min$		
Pd/$\alpha - Al_2O_3$	MELP, $\delta = 4\,\mu m$	$T = 823\,K, P = 900\,kPa,\ Ni - La/Mg - Al\ 5,0\,g$	99	Chen et al. (2008)
	A=15,7 cm^2	$GHSV = 4500\,L/(kgh),\ m = 3,5;\ GA = 220\,mL/min$		
Pd-Ag/SS	Laminação, $\delta = 50\,\mu m$	$T = 723\,K,\ P = 122\,kPa,\ Ni/Al_2O_3\ 3,1\,g$	69	Gallucci et al. (2004b)
	Am=24 cm^2	$CH_4\ 7,29\,mL/min,\ m = 3,0;\ GA(O_2) 2,17 \cdot 10^{-3}\,mol/min$		

ELP: electroless plating, MPSS: aço inoxidável macroporosol, PG: vidro poroso, MDLEP: multi-dimension electroless plating, MELP: modified electroless plating, GA: gás de arraste.

2.8 A cinética intrínseca da reação de reforma a vapor do metano

Uma parte importante do modelo de um reator com membrana para a reforma a vapor do metano é a cinética das reações. A cinética que tem sido largamente utilizada nos modelos atuais, por exemplo, De Falco et al. (2006), Fernandes; Jr. (2006), Gallucci et al. (2004a), Alves (2005) e Shu et al. (1994), é a reportada por Froment; Xu (1989a). Nesta abordagem apenas três reações são relevantes na reforma a vapor do metano:

$$CH_4 + H_2O \leftrightharpoons CO + 3H_2 \qquad -\Delta H_{298K} = -206,1\,kJ/mol \tag{2.1}$$

$$CO + H_2O \leftrightharpoons CO_2 + H_2 \qquad -\Delta H_{298K} = 41,15\,kJ/mol \tag{2.2}$$

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightharpoons CO_2 + 4H_2 \qquad -\Delta H_{298K} = -165,0\,kJ/mol \tag{2.3}$$

A reação (2.3) é a soma da reação (2.1) e (2.2), embora somente duas dessas reações sejam independentes, do ponto de vista cinético as três reações são necessárias para representação da reforma a vapor do metano, uma vez que Froment; Xu (1989a) e Hou; Hughes (2001) determinaram experimentalmente as taxas cinéticas de reação para cada uma dessas reações.

Segundo Kleinert et al. (2005), além dessas três reações ainda podem ocorrer a reação de Boudouard (2.4), reação de decomposição do metano (2.5) e a reação de reforma seca (2.6).

$$2CO \leftrightharpoons C + CO_2 \qquad -\Delta H_{298K} = 172\,kJ/mol \tag{2.4}$$

$$CH_4 \leftrightharpoons C + 2H_2 \qquad -\Delta H_{298K} = -75\,kJ/mol \tag{2.5}$$

$$CH_4 + CO_2 \leftrightharpoons 2CO + 2H_2 \qquad -\Delta H_{298K} = -274\,kJ/mol \tag{2.6}$$

A reação de deslocamento do gás d'água (2.2) domina apenas a baixas temperaturas (T < 400 °C). Em condições industriais, (T = 900-1100 °C) e pressão de 30 *bar*, a reação (2.2) torna-se menos importante. De acordo com Froment; Xu (1989a), as três primeiras reações (2.1,2.2 e

2.3) são as que predominantemente ocorrem na reforma a vapor do metano e são estas que serão adotadas neste trabalho.

De acordo com Hou; Hughes (2001), o mecanismo e os valores dos parâmetros são dependentes do catalisador. A cinética de Froment; Xu (1989a) foi determinada para um catalisador de Ni suportado em $MgAl_2O_4$. Baseando-se no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, as taxas das reações (2.1-2.3) obtidas por Froment; Xu (1989a) foram:

Para a reação (2.1)

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}}\left(p_{CH_4}p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1}\right)}{(DEN)^2} \tag{2.7}$$

Para a reação (2.2)

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}}\left(p_{CO}p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}p_{CO_2}}{K_2}\right)}{(DEN)^2} \tag{2.8}$$

Para a reação (2.3)

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}^{3,5}}\left(p_{CH_4}p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3}\right)}{(DEN)^2} \tag{2.9}$$

$$DEN = 1 + K_{CO}p_{CO} + K_{H_2}p_{H_2} + K_{CH_4}p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O}p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

Em 2001, Hou; Hughes determinaram a cinética intrínseca para a mesma reação de reforma a vapor de metano, porém para um catalisador de níquel suportado em alfa alumina ($Ni/\alpha - Al_2O_3$). As divergências entre os mecanismos de Froment; Xu (1989a) e Hou; Hughes (2001) são, basicamente, a forma de adsorção do metano e a adsorção dos produtos, as etapas controladoras são as mesmas. As taxas das reações (2.1-2.3) obtidas foram:

- Para a reação (2.1)

$$r_1 = \frac{k_1\left(\frac{p_{CH_4}p_{H_2O}^{0,5}}{p_{H_2}^{1,25}}\right)\left(1 - \left(\frac{p_{CO}p_{H_2}^3}{K_1 p_{CH_4}p_{H_2O}}\right)\right)}{(den)^2} \tag{2.10}$$

- Para a reação (2.2)

$$r_2 = \frac{k_2 \left(\frac{p_{CO} p_{H_2O}^{0,5}}{p_{H_2}^{0,5}} \right) \left(1 - \left(\frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_2 p_{CO} p_{H_2O}} \right) \right)}{(den)^2} \tag{2.11}$$

- Para a reação (2.3)

$$r_3 = \frac{k_3 \left(\frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{H_2}^{1,75}} \right) \left(1 - \left(\frac{p_{CO_2} p_{H_2}^4}{K_3 p_{CH_4} p_{H_2O}^2} \right) \right)}{(den)^2} \tag{2.12}$$

$$den = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

Em que K_1, K_2 e K_3 representam as constantes de equilíbrio das reações (2.1, 2.2) e (2.3) respectivamente. p_j é a pressão parcial do componente j, K_j é a constante de adsorção do componente j ($j = CO, CO_2, H_2O, CH_4, H_2$) e k_i é o coeficiente da taxa da reação i (i=2.1, 2.2, 2.3).

2.9 O transporte de hidrogênio através da membrana

De acordo com Lu et al. (2007), existem quatro tipos de mecanismo de transporte molecular através das membranas:

1. Escoamento viscoso (sem separação);
2. Difusão de Knudsen;
3. Peneiramento molecular por microporos (ou difusão ativada);
4. Regime de solução-difusão.

Apenas este último ocorre em membranas poliméricas não porosas e em membranas metálicas. Por questão de objetividade, esta dissertação ficará restrita a este último mecanismo. A permeação através de uma membrana densa de liga de paládio ocorre por solução-difusão "*solution-diffusion mechanism*", como mostrado na Figura 2.8. Baseado no modelo de permeação de Dao; Ward (1999) e nas explanações de Sjardin et al. (2006) as etapas deste processo são:

1) Transporte molecular do seio do fluido para a camada adjacente à superfície;

2) Adsorção das moléculas de hidrogênio na superfície da membrana;

3) Dissociação da molécula em átomos de hidrogênio;

4) Transição do hidrogênio atômico da superfície para o seio do metal;

5) Difusão dos átomos através do seio da membrana;

6) Transição do seio do metal para a superfície do lado de baixa pressão parcial de hidrogênio;

7) Recombinação dos átomos de hidrogênio e formação da molécula de hidrogênio adsorvida;

8) Dessorção da molécula de hidrogênio;

9) Transporte através da camada limite da superfície para o seio do fluido.

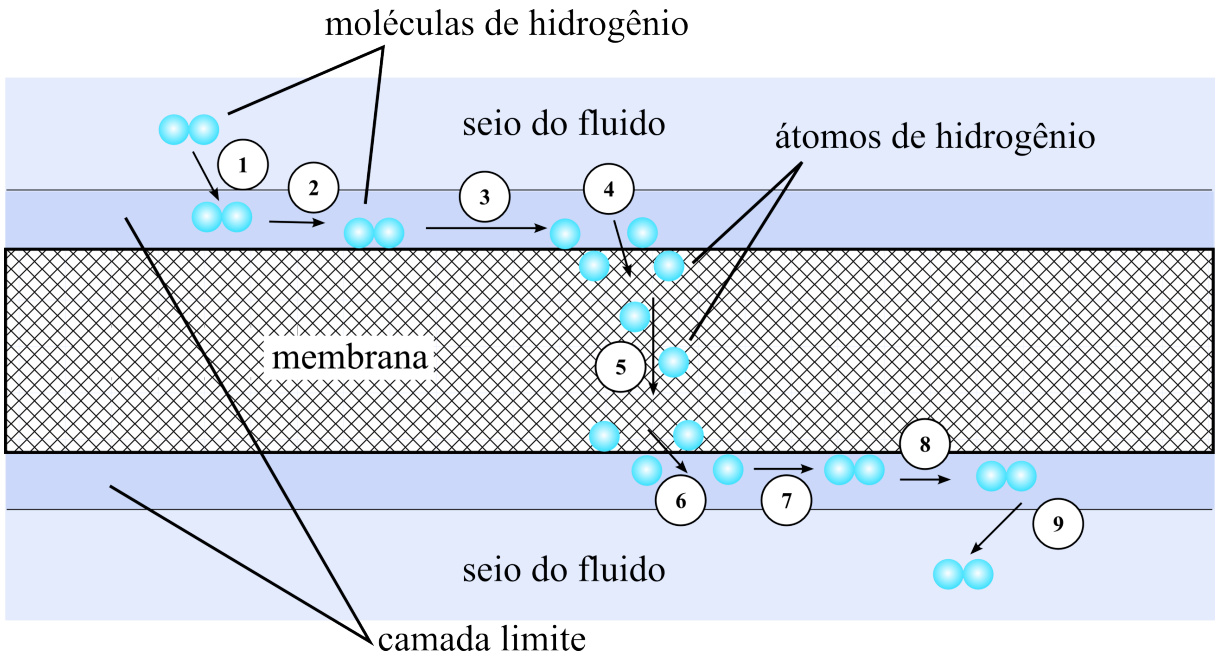

Figura 2.8: Permeação de hidrogênio através de uma membrana metálica (Adaptado de Sjardin et al. (2006)).

Segundo Ismail et al. (2005), o fluxo de hidrogênio através da membrana segue a lei de Fick, para o caso ideal em que o coeficiente de difusão é independente da distância, tempo e concentração, pode-se escrever:

$$J = -D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} \tag{2.13}$$

esta equação pode ser integrada para fornecer:

$$J = D\frac{(c_1 - c_2)}{\ell} \tag{2.14}$$

na qual J é fluxo de hidrogênio através da membrana, D é o coeficiente de difusão, ℓ é a espessura da membrana[7] e c é a concentração de hidrogênio. Nessas condições, o equilíbrio termodinâmico entre moléculas de hidrogênio na fase gasosa e átomos de hidrogênio dissolvidos na interface pode ser estabelecido pela seguinte equação:

$$c = S\,p^n \tag{2.15}$$

Em que S é a solubilidade do hidrogênio e p é a pressão parcial. Substituindo a Equação (2.15) na Equação (2.14), chega-se a:

$$J = \frac{D \times S}{\ell}\,(p_1^n - p_2^n) \tag{2.16}$$

O produto $D \times S$ é chamado de permeabilidade da membrana e, portanto, a permeação do hidrogênio através de uma membrana densa de paládio pode ser descrita por:

$$fluxo = \frac{permeabilidade}{\text{espessura}} \times (\text{Força motriz})$$

no qual a força motriz é baseada na diferença entre a pressão parcial do hidrogênio nas faces da membrana. Matematicamente, esta grandeza pode ser expressa pela Equação (2.17).

$$\text{força motriz} = ((p_{H_2})^n - (p_{H_2p})^n) \tag{2.17}$$

O expoente n é função da etapa controladora do processo de permeação do hidrogênio. Segundo Kay et al. (1986), se a taxa limitante é a quimissorção dissociativa do hidrogênio a taxa inicial de absorção é linearmente dependente da taxa de choques do H_2 com a superfície da membrana que é diretamente proporcional a pressão parcial de hidrogênio na fase gasosa. Em outras palavras, o valor do expoente n é 1. Caso seja a difusão atômica a etapa limitante, a taxa inicial tem dependência linear com a concentração de H na superfície da membrana. A concentração c de átomos de hidrogênio, dependendo do material (por exemplo $\alpha - Pd$), segue a lei de Sievert:

$$c = K\,P_{H_2}^{1/2}$$

Em que K é a constante de equilíbrio de dissociação ou constante de Sievert e P_{H_2} é a pressão parcial de H_2 na fase gasosa. Portanto, o valor do expoente n é 0,5.

Alguns autores têm reportado algumas condições nas quais se pode identificar a etapa controladora destes processos. Para Baker (2004), se o processo de adsorção e dissociação do hidrogênio é rápido (temperaturas superiores a 300 ºC) os átomos de hidrogênio na superfície da membrana estão em equilíbrio com a fase gasosa. Portanto, a etapa limitante é a difusão

[7] Vale a pena lembrar que a espessura utilizada para a permeação do hidrogênio é a da camada de paládio e não a espessura da membrana (Lu et al., 2007).

atômica. Segundo Sjardin et al. (2006), em condições normais esta é a etapa determinante, e é função das seguintes variáveis: permeabilidade, espessura da membrana, área da membrana e da força motriz (diferença da pressão parcial do hidrogênio entre os dois lados da membrana). De acordo com De Falco et al. (2006), quando a espessura da membrana é da ordem de dezenas de μm, a etapa limitante é a difusão do hidrogênio atômico na camada metálica densa da membrana e o fluxo de H_2 segue a lei de Sievert com $n = 0,5$. Quando a espessura da membrana é pequena (poucos μm), o mecanismo de transporte é controlado pela adsorção dissociativa de hidrogênio no Pd e o expoente n tem valor igual a 1, que tem sido confirmado por trabalhos como o de Chen et al. (2008) e Tong et al. (2005) que utilizaram membranas de paládio com espessuras de 5 e 4 μm respectivamente, e verificaram experimentalmente que o fluxo de hidrogênio é proporcional à diferença de pressão parcial do hidrogênio elevado ao expoente 1. Gielens et al. (2007) estudaram o mecanismo de transporte do hidrogênio através de membranas de Paládio teórica e experimentalmente. Utilizando membranas finas (0,5 μm e 0,9 μm), eles concluíram que a temperaturas baixas a etapa limitante é a quimissorção do hidrogênio na superfície da membrana no lado do retentado[8] e com o aumento da temperatura o fluxo de hidrogênio passa a ser limitado pela difusão do hidrogênio atômico através da membrana ou pela recombinação do hidrogênio no lado do permeado. O que é certo é que o mecanismo de transporte de hidrogênio através de membranas de paládio não é um mecanismo completamente compreendido e ainda são necessários mais estudos nesta área. O que tem sido adotado na modelagem destas membranas, é a influência apenas da espessura, ou seja, para membranas mais espessas adota-se o expoente 0,5 e para membranas finas adota-se o expoente 1, e determina-se a permeabilidade experimentalmente.

2.10 Conclusões

Os reatores com membrana, enfatizados no contexto da intensificação de processos, apresentam diversas finalidades, dentre elas, a separação de produtos do meio reacional. Um dos principais usos deste tipo de reator é na produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano. As membranas de liga de paládio e prata são as mais utilizadas nestes reatores, por apresentarem uma razoável permeabilidade e uma alta seletividade ao hidrogênio. A principal vantagem dos reatores com membrana, utilizados na reforma a vapor do metano, é o deslocamento do equilíbrio químico. Este deslocamento permite que a reação seja realizada à temperaturas mais amenas ou mesmo, que se obtenha altas conversões de metano. Portanto, estes reatores podem apresentar vantagens econômicas e operacionais quando comparados aos reatores convencionais. Deste modo, o interesse nestes reatores motivou diferentes pesquisas relacionadas ao reator propriamente dito, à membrana e às condições operacionais, resultando em reatores com membrana que podem ser economicamente mais viáveis que os reatores convencionais.

[8]Retentado refere-se ao lado da membrana no qual o hidrogênio é alimentado ou produzido, e este permeia do retentado para o permeado.

Capítulo 3

Modelagem matemática proposta de um reformador com membrana

3.1 Introdução

Neste capítulo, é apresentado o modelo matemático de um reator com membrana para produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano, o qual foi proposto nesta dissertação. Primeiramente, é apresentada a metodologia utilizada na adimensionalização do modelo, em seguida são apresentadas duas cinéticas intrínsicas da reação de reforma a vapor do metano, as quais são avalidas com a simulação no Capítulo 4. Em seguida, são apresentadas as equações do balanço de massa, energia e quantidade de movimento. As equações representativas das propriedades de gases reais são apresentadas durante a descrição das equações de balanço. Por último é apresentada a metodologia utilizada na resolução numérica do modelo.

3.2 O modelo proposto

Neste trabalho, foi modelado um reator em escala de laboratório reportado por Shu et al. (1994). Tal reator está esquematizado na Figura 3.1:

Como pode ser observado, este reator segue a linha de reatores nos quais os reagentes e o gás de arraste são alimentados na mesma posição, ou seja, são vazões concorrentes. Trabalhos como o de De Falco et al. (2008) e Hara et al. (2006) reportam o uso de reatores com membrana no modo contra-corrente. Ohmori et al. (2005) fazem uma comparação de performance entre dois modelos de reatores, um operando no modo concorrente e o outro no modo contra corrente, e reportaram que os rendimentos de conversão de metano e recuperação de hidrogênio são ligeiramente mais altos no modo contra-corrente. A justificativa é baseada no perfil da pressão parcial de hidrogênio ao longo do reator, uma vez que a permeação do hidrogênio é baseada

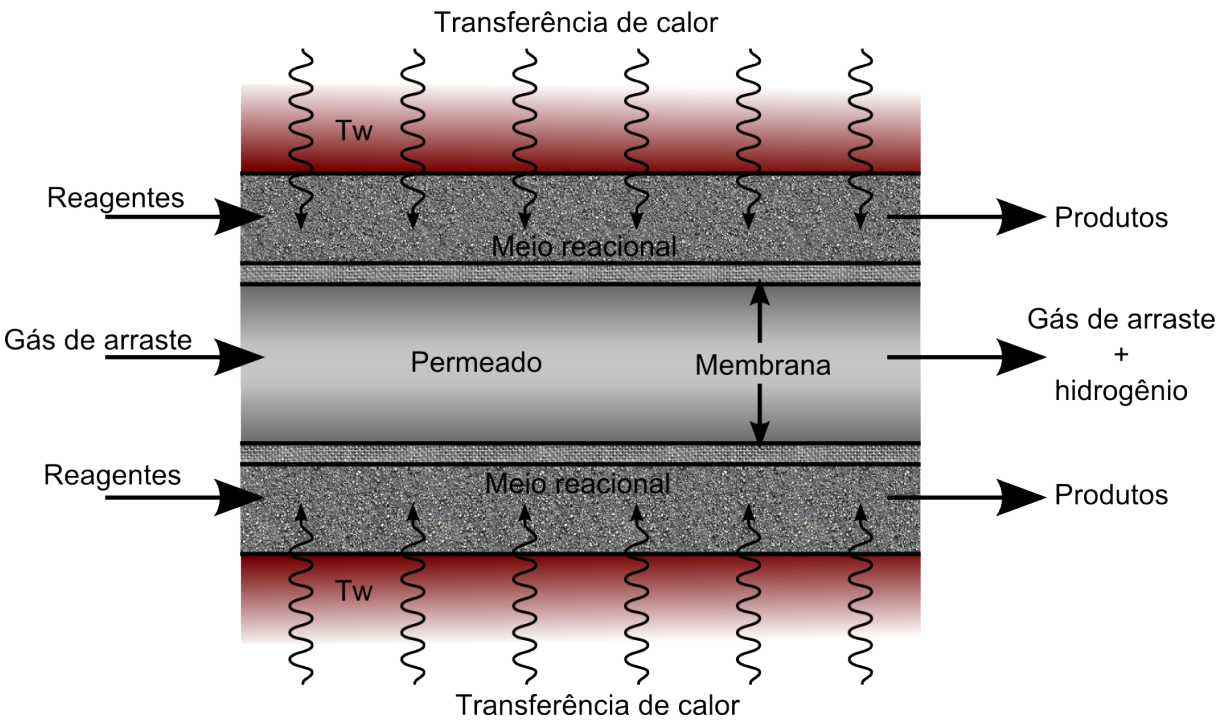

Figura 3.1: Esquema do reator de membrana utilizado para modelagem.

na diferença entre a pressão parcial deste no permeado e no meio reacional. Ohmori et al. (2005) obtiveram um perfil de força motriz mais uniforme para o modo contra-corrente, o que segundo eles leva a uma melhor performance do reator. É bom ressaltar que o trabalho de Ohmori et al. (2005) foi realizado para uma membrana cerâmica porosa, o que implica dizer que além do hidrogênio, os outros componentes também permeiam a membrana. A adoção do modo concorrente foi para adequar ao reator experimental, que foi utilizado para a validação do modelo.

Outra característica importante deste reator se refere ao empacotamento do catalisador, que no caso é na região anular, sendo o mais comum; por exemplo, De Falco et al. (2008); Marigliano et al. (2001); Ohmori et al. (2007); Shu et al. (1994) utilizam esta configuração. O empacotamento do catalisador na região central seria outra opção de configuração. Segundo Marigliano et al. (2001), o fluxo de calor nestes reatores é muito diferente nas duas configurações, e como conseqüência, a performance destes também é. A conversão obtida com o catalisador empacotado na região central só é equivalente ao empacotado na região *anular* quando o comprimento do reator é grande e o sistema atinge o equilíbrio.

Na maioria dos modelos reportados na literatura, foi adotado um modelo na forma pseudo-homogêneo com fator de efetividade igual a um ($\eta = 1$), como nos trabalhos de De Falco et al. (2006); Lin et al. (2003); Ohmori et al. (2007); Patel; Sunol (2007) etc.. Além desta hipótese, no modelo proposto neste trabalho, foi adotada a operação em estado estacionário, como a maioria dos trabalhos da literatura. Não foi levada em consideração a difusão, ou seja, foi adotado o perfil de fluxo empistonado para ambos os lados do reator. As equações do modelo são apresentadas a seguir.

Na obtenção do modelo, foram utilizadas as seguintes variáveis adimensionais:

Pressão do meio reacional

$$P_r = \frac{\mathbf{P_r}}{P_r^0} \quad \text{ou} \quad \mathbf{P_r} = P_r \times P_r^0 \tag{3.1}$$

Temperatura do meio reacional

$$T_r = \frac{\mathbf{T_r}}{T_w} \quad \text{ou} \quad \mathbf{T_r} = T_r \times T_w \tag{3.2}$$

Temperatura do permeado

$$T_p = \frac{\mathbf{T_p}}{T_w} \quad \text{ou} \quad \mathbf{T_p} = T_p \times T_w \tag{3.3}$$

Vazão molar de metano

$$f_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CH_4^0}} \quad \text{ou} \quad F_{CH_4} = f_{CH_4} \times F_{CH_4^0} \tag{3.4}$$

Vazão molar de água

$$f_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}}{m F_{CH_4^0}} \quad \text{ou} \quad F_{H_2O} = f_{H_2O} \times m F_{CH_4^0} \tag{3.5}$$

Vazão molar de monóxido de carbono

$$f_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4^0}} \quad \text{ou} \quad F_{CO} = f_{CO} \times F_{CH_4^0} \tag{3.6}$$

Vazão molar de dióxido de carbono

$$f_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CH_4^0}} \quad \text{ou} \quad F_{CO_2} = f_{CO_2} \times F_{CH_4^0} \tag{3.7}$$

Vazão molar de hidrogênio

$$f_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{4 F_{CH_4^0}} \quad \text{ou} \quad F_{H_2} = f_{H_2} \times 4 F_{CH_4^0} \tag{3.8}$$

Vazão molar de hidrogênio no permeado

$$f_{H_2p} = \frac{F_{H_2p}}{4 F_{CH_4^0}} \quad \text{ou} \quad F_{H_2p} = f_{H_2p} \times 4 F_{CH_4^0} \tag{3.9}$$

Comprimento adimensional do reator

$$z = \frac{\mathbf{z}}{L} \tag{3.10}$$

As reações de reforma a vapor do metano consideradas foram:

$$CH_4 + H_2O \leftrightharpoons CO + 3H_2; \qquad -\Delta H_{298K} = -206,1\,kJ/mol \tag{2.1}$$

$$CO + H_2O \leftrightharpoons CO_2 + H_2; \qquad -\Delta H_{298K} = 41,15\,kJ/mol \tag{2.2}$$

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightharpoons CO_2 + 4H_2; \qquad -\Delta H_{298K} = -165,0\,kJ/mol \tag{2.3}$$

Foram avaliadas as duas cinéticas disponíveis na literatura para a reforma a vapor do metano. A primeira foi a de Froment; Xu (1989a) e a segunda foi a de Hou; Hughes (2001), as quais são descritas a seguir:

1. Cinética de Froment; Xu (1989a)

   - Para a reação 1 (Equação 2.1)

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}}\left(p_{CH_4}p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1}\right)}{(DEN)^2}; \tag{3.11}$$

   - Para a reação 2 (Equação 2.2)

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}}\left(p_{CO}p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}p_{CO_2}}{K_2}\right)}{(DEN)^2}; \tag{3.12}$$

   - Para a reação 3 (Equação 2.3)

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}^{3,5}}\left(p_{CH_4}p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3}\right)}{(DEN)^2}; \tag{3.13}$$

$$DEN = 1 + K_{CO}p_{CO} + K_{H_2}p_{H_2} + K_{CH_4}p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O}p_{H_2O}}{p_{H_2}};$$

2. Cinética de Hou; Hughes (2001)

   - Para a reação 2.1

$$r_1 = \frac{k_1\left(\frac{p_{CH_4}p_{H_2O}^{0,5}}{p_{H_2}^{1,25}}\right)\left(1 - \left(\frac{p_{CO}p_{H_2}^3}{K_1 p_{CH_4}p_{H_2O}}\right)\right)}{(den)^2} \tag{3.14}$$

- Para a reação 2.2

$$r_2 = \frac{k_2 \left(\frac{p_{CO} p_{H_2O}^{0,5}}{p_{H_2}^{0,5}} \right) \left(1 - \left(\frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_2 p_{CO} p_{H_2O}} \right) \right)}{(den)^2} \tag{3.15}$$

- Para a reação 2.3

$$r_3 = \frac{k_3 \left(\frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{H_2}^{1,75}} \right) \left(1 - \left(\frac{p_{CO_2} p_{H_2}^4}{K_3 p_{CH_4} p_{H_2O}^2} \right) \right)}{(den)^2} \tag{3.16}$$

$$den = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

Nas quais K_1, K_2 e K_3 são as constantes de equilíbrio das reações (2.1, 2.2) e (2.3), $k_i (i = 1, 2, 3)$ são as constantes das taxas das reações (2.1, 2.2) e (2.3) em sentido direto e K_j ($j = CH_4$, CO, H_2, H_2O) representam as constantes de equilibrio de adsorção. Estes valores são relacionadas com a temperatura de acordo com as equações (3.17) e (3.18):

- Arrhenius

$$k_i = A(k_i) exp\left(\frac{-E_i}{R\mathbf{T_r}} \right) = A(k_i) exp\left(\frac{-E_i}{R T_w T_r} \right), \qquad i = 1,2,3 \tag{3.17}$$

- van't Hoff

$$K_i = A(K_i) exp\left(\frac{-\Delta H_i}{R\mathbf{T_r}} \right) = A(K_i) exp\left(\frac{-\Delta H_i}{R T_w T_r} \right), \qquad i = 1,2,3 \tag{3.18}$$

$$K_j = A(K_j) exp\left(\frac{-\Delta H_j}{R\mathbf{T_r}} \right) = A(K_j) exp\left(\frac{-\Delta H_j}{R T_w T_r} \right), \qquad j = CH_4,\ CO,\ H_2,\ H_2O \tag{3.19}$$

Os valores destes parâmetros são dados na Tabela 3.2.

O símbolo p_j representa a pressão parcial do componente j ($j = CH_4$, CO, H_2, H_2O, CO_2) no meio reacional.

O cálculo da pressão parcial de cada componente é dado por:

$$p_j = y_j \mathbf{P_r} = y_j P_r P_r^0 \tag{3.20}$$

na qual y_j é a fração molar do componente j ($j = CH_4$, CO, H_2, H_2O, CO_2), e é dado por:

$$y_j = \frac{F_j}{\sum_{\ell=1}^{5} F_\ell} \qquad j, \ell = CH_4,\ CO,\ H_2,\ H_2O,\ CO_2$$

Tabela 3.1: Constantes das taxas das reações, de adsorção e equilíbrio das cinéticas intrinsecas de Froment; Xu (1989a) e Hou; Hughes (2001).

Cinética de Froment; Xu (1989a)						
Cálculo de:	Constante	Valor	Unidade	Constante	Valor	Unidade
k_1	$A(k_1)$	$3,73 \cdot 10^{17}$	$mol\,Pa^{0,5}/(kg\,s)$	$-E_1$	-240,1	kJ/mol
k_2	$A(k_2)$	$5,36$	$mol/(kg\,s\,Pa)$	$-E_2$	-67,13	kJ/mol
k_3	$A(k_3)$	$9,02 \cdot 10^{16}$	$mol\,Pa^{0,5}/(kg\,s)$	$-E_3$	-243,9	kJ/mol
K_{CH_4}	$A(K_{CH_4})$	$6,56 \cdot 10^{-9}$	Pa^{-1}	$-\Delta H_{CH_4}$	-38,28	kJ/mol
K_{CO}	$A(K_{CO})$	$8,12 \cdot 10^{-10}$	Pa^{-1}	$-\Delta H_{CO}$	70,65	kJ/mol
K_{H_2}	$A(K_{H_2})$	$6,04 \cdot 10^{-14}$	Pa^{-1}	$-\Delta H_{H_2}$	88,68	kJ/mol
K_{H_2O}	$A(K_{H_2O})$	$1,77 \cdot 10^{5}$	$-$	$-\Delta H_{H_2O}$	-70,65	kJ/mol
Cinética de Hou; Hughes (2001)						
k_1	$A(k_1)$	$1,05 \cdot 10^{11}$	$mol/(kg\,s\,Pa^{0,25})$	$-E_1$	-209,2	kJ/mol
k_2	$A(k_2)$	$6,03 \cdot 10^{-4}$	$mol/(kg\,s\,Pa)$	$-E_2$	-15,4	kJ/mol
k_3	$A(k_3)$	$1,94 \cdot 10^{5}$	$mol/(kg\,s\,Pa^{0,25})$	$-E_3$	-109,4	kJ/mol
K_{CO}	$A(K_{CO})$	$5,13 \cdot 10^{-16}$	Pa^{-1}	$-\Delta H_{CO}$	-140	kJ/mol
K_{H_2}	$A(K_{H_2})$	$1,79 \cdot 10^{-11}$	$Pa^{-0,5}$	$-\Delta H_{H_2}$	-93,4	kJ/mol
K_{H_2O}	$A(K_{H_2O})$	$9,25$	$-$	$-\Delta H_{H_2O}$	+15,9	kJ/mol
Para ambas as cinéticas						
K_1	$A(K_1)$	$8,06 \cdot 10^{22}$	Pa^2	$-\Delta H_1$	220,2	kJ/mol
K_2	$A(K_2)$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$-$	$-\Delta H_2$	-37,72	kJ/mol
K_3	$A(K_3)$	$1,14 \cdot 10^{21}$	Pa^2	$-\Delta H_3$	182,4	kJ/mol

onde F_j é a vazão molar do componente j.

Nas variáveis adimensionais:

$$\sum_{\ell=1}^{5} F_\ell = F_{CH_4^0}\,(f_{CH_4} + m\,f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4\,f_{H_2})$$

$$y_{CH_4} = \frac{f_{CH_4}}{(f_{CH_4} + m\,f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4\,f_{H_2})} \tag{3.21}$$

$$y_{CO} = \frac{f_{CO}}{(f_{CH_4} + m\,f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4\,f_{H_2})} \tag{3.22}$$

$$y_{CO_2} = \frac{f_{CO_2}}{(f_{CH_4} + m\,f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4\,f_{H_2})} \tag{3.23}$$

$$y_{H_2} = 4\frac{f_{H_2}}{(f_{CH_4} + m\,f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4\,f_{H_2})} \tag{3.24}$$

$$y_{H_2O} = m\frac{f_{H_2O}}{(f_{CH_4} + m\,f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4\,f_{H_2})} \tag{3.25}$$

em que m é a razão molar de alimentação entre H_2O e CH_4.

As taxas de produção e consumo de cada componente são:

CH_4**:**

$$r_{CH_4} = -r_1 - r_3 \tag{3.26}$$

H_2O**:**

$$r_{H_2O} = -r_1 - r_2 - 2r_3 \tag{3.27}$$

CO**:**

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \tag{3.28}$$

CO_2**:**

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \tag{3.29}$$

H_2**:**

$$r_{H_2} = 3r_1 + r_2 + 4r_3 \tag{3.30}$$

Balanço de massa

Para os componentes que não permeiam, e em função das variáveis adimensionais têm-se:

CH_4**:**

$$\frac{df_{CH_4}}{dz} = \frac{r_{CH_4}W}{F_{CH_4^0}} \tag{3.31}$$

H_2O**:**

$$\frac{df_{H_2O}}{dz} = \frac{r_{H_2O}W}{mF_{CH_4^0}} \tag{3.32}$$

CO:

$$\frac{df_{CO}}{dz} = \frac{r_{CO}W}{F_{CH_4^0}} \tag{3.33}$$

CO_2:

$$\frac{df_{CO_2}}{dz} = \frac{r_{CO_2}W}{F_{CH_4^0}} \tag{3.34}$$

Para o caso do hidrogênio, é acrescentado um termo para a permeação pela membrana.

H_2:

$$\frac{df_{H_2}}{dz} = \frac{r_{H_2}W}{4F_{CH_4^0}} - \frac{J_{H_2}A_m}{4F_{CH_4^0}} \tag{3.35}$$

Na qual J_{H_2} é o fluxo molar e A_m é a área de permeação, o fluxo molar do hidrogênio é dado por:

$$J_{H_2} = \frac{\beta}{\delta}\left((p_{H_2})^n - (p_{H_2p})^n)\right) \tag{3.36}$$

na qual p_{H_2} é a pressão parcial de hidrogênio no meio reacional, p_{H_2p} é a pressão parcial de hidrogênio no permeado, δ é a espessura da membrana e β é a permeabilidade da membrana e sua unidade depende do expoente n. A permeabilidade é relacionada à temperatura pela expressão seguinte:

$$\beta = A_0 exp\left(\frac{E}{RT_m}\right) \tag{3.37}$$

O valor da permeabilidade da membrana foi retirado do trabalho do Shu et al. (1994) devido à utilização de seus dados experimentais para a validação do modelo. O valor de β é $2,19 \times 10^{-5} exp\left(\frac{-29730\,J}{8,314 \times T_m}\right) \frac{mol}{m\,s\,Pa^{0,5}}$ e com uma espessura de membrana δ de $20\,\mu m$. Na Equação 3.37 T_m é a temperatura média da membrana e aqui foi considerada a própria temperatura do reator. O valor do expoente n da equação da permeação é função da etapa controladora deste processo, como discutido anteriormente. O valor de n que tem sido reportado pela literatura é de 0,5 como, por exemplo, nos trabalhos de Alves (2005); De Falco et al. (2006); Fernandes; Jr. (2006); Gallucci et al. (2004a); Jørgensen et al. (1995); Lin et al. (2003); Marigliano et al. (2001); Patel; Sunol (2007) entre outros, o que implica dizer que a etapa controladora deste processo é a difusão do hidrogênio atômico através da camada de paládio. Entretanto, existem estudos experimentais nos quais são reportados fluxos de hidrogênio através de membrana de paládio proporcionais a diferença de pressão parcial de hidrogênio elevado a um (n=1), como, por

exemplo, o estudo de Tong et al. (2005). Neste trabalho foi utilizado o valor de n=0,5 em função do trabalho experimental de Shu et al. (1994) utilizado para validação do modelo, no qual foi determinado experimentalmente a etapa controladora.

Balanço no permeado

Do mesmo modo para o hidrogênio no permeado

$$\frac{dF_{H_2p}}{dz} = J_{H_2}A_m \tag{3.38}$$

$$\frac{df_{H_2p}}{dz} = \frac{J_{H_2}A_m}{4F^0_{CH_4}} \tag{3.39}$$

O Balanço de energia

- Balanço de energia no meio reacional:

A partir da equação da energia, Eq: 10.1-20 de Bird et al. (1982), desprezando o termo da dissipação viscosa e adicionando os termos de geração por reação e de perda através da membrana, pela permeação do hidrogênio obtêm-se:

$$\rho_r C_{v_r} \underline{v_r} \cdot \frac{d\mathbf{T_r}}{d\mathbf{z}} = \mathbf{T_r} \left.\frac{\partial \mathbf{P_r}}{\partial \mathbf{T_r}}\right|_V \frac{d\underline{v_r}}{d\mathbf{z}} + \frac{1}{V_{an}}\left(Q_1 - Q_2 + W\sum_{i=1}^{3}\left(-\Delta H_i(\mathbf{T_r})\right) r_i - H_{H_2}(\mathbf{T_r}) J_{H_2}A_m\right) \tag{3.40}$$

Com relação ao termo de perda de calor devido a permeação do hidrogênio, de acordo com Marigliano et al. (2001), a entalpia global da corrente reacional diminui devido à permeação de hidrogênio, enquanto que a entalpia da corrente do permeado aumenta e essas variações são levadas em consideração para ambos os lados através do fluxo de hidrogênio. Aqui, foi utilizada uma expressão semelhante àquelas usadas por Marigliano et al. (2001) e Ohmori et al. (2007).

Na Equação 3.40, o termo de condutividade foi substituído pelos termos de troca térmica Q_1 e Q_2, que representam a energia trocada entre a parede do reator e o meio reacional; e entre o meio reacional e o permeado. São calculados da seguinte forma:

$$Q_1 = U_1A_1(T_w - \mathbf{T_r})$$

$$Q_2 = U_2A_2(\mathbf{T_r} - \mathbf{T_p})$$

Os valores dos coeficientes globais de troca térmica foram retirados de Ohmori et al. (2005). Voltando à Equação do balanço (Eq: 3.40), ρ_r é a densidade da mistura gasosa e é calculada utilizando a equação de estado do Virial, da seguinte maneira:

$$\rho_r = \frac{\sum_{i=1}^{5} F_j Mo_j}{(R\mathbf{T_r}/\mathbf{P_r} + B)\sum_{i=1}^{5} F_i} \tag{3.41}$$

Na qual Mo_j é a massa molecular do componente j. C_{v_r} é a capacidade calorífica a volume constante. De acordo com Sandler (1977), o cálculo da capacidade calorífica a volume constante pode ser dada por:

$$C_v(\underline{V}, \mathbf{T_r}) = C_P^*(\mathbf{T_r}) - \mathbf{T_r}\int_{\mathbf{P_r}=0,\mathbf{T_r}}^{\mathbf{P_r},\mathbf{T_r}} \left(\frac{\partial^2 \underline{V}}{\partial \mathbf{T_r}^2}\right)_{\mathbf{P_r}} d\mathbf{P_r} - \mathbf{T_r}\left(\frac{\partial \mathbf{P_r}}{\partial \mathbf{T_r}}\right)_{\underline{V}}\left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial \mathbf{T_r}}\right)_{\mathbf{P_r}} \tag{3.42}$$

Na qual * denota propriedade de gás ideal. As propriedades de gases não ideais foram calculadas a partir da equação de estado do Virial.

$$\underline{V} = \frac{R\mathbf{T}}{\mathbf{P_r}} + B \tag{3.43}$$

ou

$$\mathbf{P_r} = \frac{R\mathbf{T_r}}{\underline{V} - B} \tag{3.44}$$

A partir destas equações obtêm-se:

$$\left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial \mathbf{T_r}}\right)_{\mathbf{P_r}} = \frac{R}{\mathbf{P_r}} + \frac{dB}{d\mathbf{T_r}} \tag{3.45}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \underline{V}}{\partial \mathbf{T_r}^2}\right)_{\mathbf{P_r}} = \frac{d^2B}{d\mathbf{T_r}^2} \tag{3.46}$$

e

$$\left(\frac{\partial \mathbf{P_r}}{\partial \mathbf{T_r}}\right)_{\underline{V}} = \frac{R}{\underline{V} - B} + \frac{R\mathbf{T_r}}{(\underline{V} - B)^2}\frac{dB}{d\mathbf{T_r}} \tag{3.47}$$

B é o segundo coeficiente da equação do Virial, e aqui foi estimado pela correlação de Pitzer:

$$B = \frac{RT_c}{P_c}\left(B^0 + \omega B^1\right) \tag{3.48}$$

em que:

$$B^0 = 0,083 - 0,422\frac{T_c^{1,6}}{\mathbf{T_r}^{1,6}} \tag{3.49}$$

e

$$B^1 = 0,139 - 0,172\frac{T_c^{4,2}}{\mathbf{T_r}^{4,2}} \tag{3.50}$$

Derivando B com relação a $\mathbf{T_r}$ obtém-se:

$$\frac{dB}{d\mathbf{T_r}} = \frac{RT_c}{P_c}\left(0,6752\frac{T_c^{1,6}}{\mathbf{T_r}^{2,6}} + 0,7224\,\omega\frac{T_c^{4,2}}{\mathbf{T_r}^{5,2}}\right) \tag{3.51}$$

e

$$\frac{d^2B}{d\mathbf{T_r}^2} = \frac{RT_c}{P_c}\left(-\frac{1,75552T_c^{3,6}}{\mathbf{T_r}^{3,6}} - \frac{3,75648\,\omega T_c^{6,2}}{\mathbf{T_r}^{6,2}}\right) \tag{3.52}$$

e que foram aplicados para a mistura utilizando as regras de mistura de van der Waals. Assim sendo:

$$B_m = \sum_{k=1}^{n}\sum_{\ell=1}^{n}(y_\ell y_k B_{k\ell}) \tag{3.53}$$

$$\frac{dB_m}{d\mathbf{T_r}} = \sum_{k=1}^{n}\sum_{\ell=1}^{n}\left(y_\ell y_k \frac{dB_{k\ell}}{d\mathbf{T_r}}\right) \tag{3.54}$$

e

$$\frac{d^2B_m}{d\mathbf{T_r}^2} = \sum_{k=1}^{n}\sum_{\ell=1}^{n}\left(y_\ell y_k \frac{d^2B_{k\ell}}{d\mathbf{T_r}^2}\right) \tag{3.55}$$

Sendo $\frac{dB_{k\ell}}{d\mathbf{T_r}}$ e $\frac{d^2B_{k\ell}}{d\mathbf{T_r}^2}$ calculados pelas Equações 3.51 e 3.52 substituindo as propriedades críticas e o fator acêntrico de componente puro pelos de interação binária, os quais foram calculados pelas regras de mistura de van der Waals.

Voltando a Equação de balanço 3.40, $\underline{v_r}$ é a velocidade média da mistura em (m/s). Esta velocidade foi calculada da seguinte maneira:

$$\underline{v_r} = \frac{\left((R\mathbf{T_r}/\mathbf{P_r} + B_m)\sum_{i=1}^{5} F_i\right)}{A_s} \tag{3.56}$$

$$\frac{d\underline{v_r}}{d\mathbf{z}} = \frac{1}{A_s}\left(\frac{d\underline{V}}{d\mathbf{z}}\sum_{i=1}^{5}F_i + \underline{V}\sum_{i=1}^{5}\frac{dF_i}{d\mathbf{z}}\right) \tag{3.57}$$

na qual:

$$\frac{d\underline{V}}{d\mathbf{z}} = \frac{d}{d\mathbf{z}}\left(\frac{R\mathbf{T_r}}{\mathbf{P_r}} + B\right) \tag{3.58}$$

ou seja:

$$\frac{d\underline{V}}{d\mathbf{z}} = \frac{d\mathbf{T_r}}{d\mathbf{z}}\left(\frac{R}{\mathbf{P_r}} + \frac{dB}{d\mathbf{T_r}}\right) - \frac{R\mathbf{T_r}}{\mathbf{P_r}^2}\frac{d\mathbf{P_r}}{d\mathbf{z}} \tag{3.59}$$

e por conseguinte:

$$\frac{d\underline{v_r}}{d\mathbf{z}} = \frac{1}{A_s}\frac{d\mathbf{T_r}}{d\mathbf{z}}\left(\frac{R}{\mathbf{P_r}} + \frac{dB}{d\mathbf{T_r}}\right)\sum_{i=1}^{5}F_i - \frac{R\mathbf{T_r}}{\mathbf{P_r}^2 A_s}\frac{d\mathbf{P_r}}{d\mathbf{z}}\sum_{i=1}^{5}F_i + \underline{V}\sum_{i=1}^{5}\frac{F_i}{d\mathbf{z}} \tag{3.60}$$

Na equação da energia, a expressão ΔH_{ri} é a entalpia de reação para gases reais. A entalpia de gás real pode ser calculada através da entalpia de gás ideal somada à entalpia residual, $\Delta H_{ri} = \Delta H^*_{ri} + \Delta H^R_{ri}$. [1] A entalpia de reação para gases ideais foi calculada da seguinte maneira: ΔH_{ri} é dada na temperatura da reação, e sua relação com a temperatura é:

$$\Delta H^*_{r_i} = \Delta H^o_{r_i}(T_R) + \int_{T_R}^{\mathbf{T_r}} \Delta Cp_i d\mathbf{T_r} = \Delta H^o_{r_i}(T_R) + \int_{T_R}^{T_w T_r} \Delta Cp_i d\mathbf{T_r} \tag{3.61}$$

em que T_R é a temperatura de referência. ΔCp_i (i se refere à reação i, i=1,2,3) é dado por

$$\Delta Cp_1 = -Cp_{CH_4} - Cp_{H_2O} + Cp_{CO} + 3Cp_{H_2} \tag{3.62}$$

$$\Delta Cp_2 = -Cp_{CO} - Cp_{H_2O} + Cp_{CO_2} + Cp_{H_2} \tag{3.63}$$

$$\Delta Cp_3 = -Cp_{CH_4} - 2Cp_{H_2O} + Cp_{CO_2} + 4Cp_{H_2} \tag{3.64}$$

e a relação de Cp_j com a temperatura geralmente é dada por:

$$Cp_j/R = A_j + B_j\mathbf{T_r} + C_j\mathbf{T_r}^2 + D_j\mathbf{T_r}^{-2} \tag{3.65}$$

[1] O símbolo * representa a propriedade de gás ideal.

na qual R é a constante universal dos gases, $\mathbf{T_r}$ é a temperatura em kelvin e $j = CH_4$, CO, H_2, H_2O, CO_2. Os valore das constantes A_j, B_j, C_j e D_j foram retirados de Smith et al. (2000). Do mesmo modo $H^*_{H_2}$ é dado na temperatura da reação e sua relação com a temperatura é:

$$H^*_{H_2} = H^o_{H_2}(T_R) + \int_{T_R}^{\mathbf{T_r}} Cp_{H_2} d\mathbf{T_r} = H^o_{H_2}(T_R) + \int_{T_R}^{T_w T_r} Cp_{H_2} d\mathbf{T_r} \tag{3.66}$$

A entalpia residual de reação foi calculada da seguinte maneira:

$$H^R_i = B\mathbf{P_r} - \mathbf{P_r}\,\mathbf{T_r}\frac{dB_i}{d\mathbf{T_r}}$$

logo

$$\Delta H^R_1 = \mathbf{P_r}\,\mathbf{T_r}\left(\frac{dB_{CH_4}}{d\mathbf{T_r}} + \frac{dB_{H_2O}}{d\mathbf{T_r}} - \frac{dB_{CO}}{d\mathbf{T_r}} - 3\frac{dB_{H_2}}{d\mathbf{T_r}}\right) + \mathbf{P_r}\left(B_{CO} + 3B_{H_2} - B_{CH_4} - B_{H_2O}\right)$$

$$\Delta H^R_2 = \mathbf{P_r}\,\mathbf{T_r}\left(\frac{dB_{H_2O}}{d\mathbf{T_r}} + \frac{dB_{CO}}{d\mathbf{T_r}} - \frac{dB_{H_2}}{d\mathbf{T_r}} - \frac{dB_{CO_2}}{d\mathbf{T_r}}\right) + \mathbf{P_r}\left(B_{H_2} + B_{CO_2} - B_{H_2O} - B_{CO}\right)$$

$$\Delta H^R_3 = \mathbf{P_r}\,\mathbf{T_r}\left(\frac{dB_{CH_4}}{d\mathbf{T_r}} + 2\frac{dB_{H_2O}}{d\mathbf{T_r}} - 4\frac{dB_{H_2}}{d\mathbf{T_r}} - \frac{dB_{CO_2}}{d\mathbf{T_r}}\right) + \mathbf{P_r}\left(B_{CO_2} + 4B_{H_2} - 2B_{H_2O} - B_{CH_4}\right)$$

De forma semelhante para o permeado:

$$\rho_p C_{v_p} \underline{v_p} \cdot \frac{d\mathbf{T_p}}{d\mathbf{z}} = \mathbf{T_p}\left.\frac{\partial \mathbf{P_p}}{\partial \mathbf{T_p}}\right|_V \frac{d\underline{v_p}}{d\mathbf{z}} + \frac{1}{V_{pe}}\left(Q_2 + H_{H_2}J_{H_2}A_m\right) \tag{3.67}$$

Queda de pressão no leito catalítico

De acordo com Froment (1990), a queda de pressão num leito de recheio pode ser dada por:

$$-\frac{d\mathbf{P_r}}{d\mathbf{z}} = f\frac{\rho_r v_r^2}{d_p} \tag{3.68}$$

$$-\frac{dP_r}{dz} = \frac{L}{P_r^0} f\frac{\rho_r v_r^2}{d_p} \tag{3.69}$$

na qual ρ_r é a massa específica da mistura gasosa, v_r é a velocidade superficial da mistura gasosa e d_p é o diâmetro equivalente de partícula do catalisador. O valor de f pode ser calculado pela

expressão proposta por Ergun:

$$f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\left[a + \frac{b(1-\varepsilon)}{Re}\right] \tag{3.70}$$

Na equação de Ergun, ε é a porosidade do leito, Re é o número de Reynolds e a e b são constantes que dependem do sistema.

Recentemente, Caravella et al. (2008), reportaram a utilização de uma equação específica para queda de pressão em leitos catalíticos anulares. Esta equação foi citada como uma modificação na equação de Ergun, porém não apresentaram valores da queda de pressão obtida com a utilização desta equação. Aqui foi utilizada a equação de Ergun, sem modificações, assim como De Falco et al. (2006) e Kleinert et al. (2005) o fizeram. O valor de d_p foi adotado como o valor médio do diâmetro de peneira reportado por Shu et al. (1994) –18-30 mesh –, ou seja, $d_p = 7,9 \cdot 10^{-4} m$ (diâmetro médio).

$$Re = \frac{d_p v_r \rho_r}{\mu_m} \tag{3.71}$$

$$\rho_r = \frac{1}{R\mathbf{T_r}}\sum_{j=1}^{5} p_j M_j = \frac{1}{RT_r T_w}\sum_{j=1}^{5} p_j M_j \tag{3.72}$$

em que p_j é pressão parcial do componente i e M_j é a massa molecular do componente i. A velocidade superficial do gás, v_r, pode ser dada por:

$$v_r = \frac{R\mathbf{T_r}}{\mathbf{P_r} A_s}\sum_{j=1}^{5} F_j = \frac{RT_r}{P_r A_s}\frac{T_w}{P_r^0} F_{CH_4}^0 \left(f_{CH_4} + m f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4 f_{H_2}\right) \tag{3.73}$$

μ_m é a viscosidade da mistura gasosa e pode ser calculada pelo método de Wilke (Poling, 2004):

$$\mu_m = \sum_{j=1}^{5} \frac{y_j \mu_j}{\sum_{j=1}^{5} y_j \phi_{ij}} \tag{3.74}$$

em que

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\mu_i/\mu_j\right)^{1/2}\left(M_j/M_i\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8\left(1 + M_i/M_j\right)\right]^{1/2}} \tag{3.75}$$

na qual ϕ_{ij} é a viscosidade de i na mistura j; M_i e M_j são as massas molares dos componentes i e j, respectivamente; μ_i e μ_j são as viscosidades do componente i e j, respectivamente. Estas grandezas foram estimadas pelo método de Chung (Poling, 2004).

Em suma, o modelo completo é dado pelas seguintes equações e suas respectivas condições iniciais:

$$\frac{df_{CH_4}}{dz} = \frac{r_{CH_4}W}{F_{CH_4^0}} \tag{3.76}$$

$$f_{CH_4}(0) = 1 \tag{3.77}$$

$$\frac{df_{H_2O}}{dz} = \frac{r_{H_2O}W}{mF_{CH_4^0}} \tag{3.78}$$

$$f_{H_2O}(0) = 1 \tag{3.79}$$

$$\frac{df_{CO}}{dz} = \frac{r_{CO}W}{F_{CH_4^0}} \tag{3.80}$$

$$f_{CO}(0) = 1 \times 10^{-5} \tag{3.81}$$

$$\frac{df_{CO_2}}{dz} = \frac{r_{CO_2}W}{F_{CH_4^0}} \tag{3.82}$$

$$f_{CO_2}(0) = 0 \tag{3.83}$$

$$\frac{df_{H_2}}{dz} = \frac{r_{H_2}W}{4F_{CH_4^0}} - \frac{J_{H_2}A_m}{4F_{CH_4^0}} \tag{3.84}$$

$$f_{H_2}(0) = 1 \times 10^{-4} \tag{3.85}$$

$$\frac{df_{H_2p}}{dz} = \frac{J_{H_2}A_m}{4F_{CH_4^0}} \tag{3.86}$$

$$f_{H_{2p}}(0) = 0 \tag{3.87}$$

$$\frac{dPr}{dz} = -\frac{L}{P_r^0} f \frac{\rho_r v_r^2}{d_p} \tag{3.88}$$

$$P_r(0) = 1 \tag{3.89}$$

$$\begin{aligned}\frac{dT_r}{dz} =& \frac{L}{Tw\rho_r C_{v_r}\underline{v_r}}\left(\frac{1}{V_{an}}\left(Q_1 - Q_2 + W\sum_{i=1}^{3}\left(-\Delta H_i(\mathbf{T_r})\right)r_i - H_{H_2}(\mathbf{T_r})J_{H_2}A_m + \right)\right. \\ &\left. + \mathbf{T_r}\left.\frac{\partial \mathbf{P_r}}{\partial \mathbf{T_r}}\right|_V \frac{d\underline{v_r}}{d\mathbf{z}}\right)\end{aligned} \tag{3.90}$$

$$T_r(0) = 1 \tag{3.91}$$

$$\frac{dT_p}{dz} = \left(\mathbf{T_p}\left.\frac{\partial \mathbf{P_r}}{\partial \mathbf{T_r}}\right|_V \frac{d\underline{v_p}}{Ldz} + \frac{1}{V_{pe}}\left(Q_2 + H_{H_2}J_{H_2}A_m\right)\right)\frac{L}{Tw\rho_p C_{v_p}\underline{v_p}} \tag{3.92}$$

$$T_p(0) = 1 \tag{3.93}$$

A conversão de metano foi definida por:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4^0} - F_{CH_4}}{F_{CH_4^0}} = 1 - f_{CH_4} \tag{3.94}$$

A recuperação de hidrogênio foi definida por:

$$Y_{H_2} = \frac{f_{H_{2p}}}{f_{H_{2p}} + f_{H_2} - f_{H_2}(0)} \tag{3.95}$$

3.3 Solução numérica do modelo

O modelo formulado é constituído por nove equações diferenciais ordinárias não lineares e acopladas, de valor inicial. Estas equações foram integradas com o integrador DLSODE, em Fortran, disponível para domínio público em https://computation.llnl.gov/casc/software.html, utilizando as condições iniciais supracitadas.

O DLSODE (*Livemore Solver for Ordinary Differential Equations*) integra sistemas de equações diferencias com ou sem rigidez. No caso de sistema rígido, a matriz Jacobiana é tratada tanto como densa, quanto bandada, e pode ser fornecida pelo usuário ou aproximada por diferenças finitas. O DLSODE faz uso do método de Adams (preditor-corretor) no caso de sistemas sem rigidez, e usa o método de diferenciação a ré (BDF) em caso de sistemas com rigidez. Neste caso, foi utilizado o método BDF, devido ao problema apresentar rigidez ou mal condicionamento.

O modelo foi implementado em sub-rotinas em Fortran de modo que a sub-rotina principal (sub-rotina FMBR) ou do modelo chama a sub-rotina para o cálculo das taxas das reações (sub-rotina CALCTAXAS), a sub-rotina para o cálculo do segundo coeficiente do Virial (sub-rotina BIJ), a sub-rotina para o cálculo da derivada do segundo coeficiente do virial (sub-rotina DBDTS), a sub-rotina para o cálculo das viscosidades (sub-rotina CALCVISCOS), a sub-rotina para o cálculo das entalpias de reação (sub-rotina CALCDELTAH) e a sub-rotina para o cálculo da permeabilidade da membrana (sub–rotina CALCPERM). Estas sub-rotinas são apresentadas no Apêndice D.

3.4 Conclusões

Neste capítulo, foi apresentado o modelo proposto de um reator com membrana em escala de laboratório para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano. A permeabilidade da membrana foi definida de acordo com o trabalho experimental utilizado na modelagem. A equação de estado do Virial foi utilizada na determinação das propriedades dos gases e a queda de pressão no leito catalítico foi calculada pela equação de Ergun. Portanto, o modelo proposto leva em consideração o balanço de massa, de energia e de quantidade de movimento. As equações do modelo formam um conjunto de nove equações diferenciais ordinárias, não lineares e acopladas. Estas equações foram integradas por meio do método de diferenciação à ré do código DLSODE em FORTRAN.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Introdução

Neste capítulo é apresentada a validação do modelo e em seguida são apresentadas três estratégias de otimização. Primeiramente é apresentada a comparação de dados de conversão de metano obtidos por meio da simulação utilizando o modelo proposto e com dados experimentais reportados na literatura. Ao mesmo tempo, é feito um paralelo entre duas cinéticas intrínsecas para a reforma a vapor do metano, reportadas na literatura. Em seguida, o modelo descrito por balanços de massa, energia e quantidade de movimento é confrontado com um modelo descrito apenas pelo balanço de massa. A comparação é feita em termos de conversão de metano e recuperação de hidrogênio. A primeira estratégia de otimização é uma otimização paramétrica. Por meio desta, são apresentados os efeitos de cinco importantes variáveis de operação na conversão de metano e na recuperação de hidrogênio e, desconsiderando as interações entre as variáveis, é proposta a melhor condição de operação para o reator modelado. A segunda estratégia de otimização é utilizar um modelo estatístico, obtido por meio de um ajuste de superfícies de resposta ao modelo original, de modo que o modelo complexo seja representado por um modelo mais simples. A otimização então é realizada utilizando o modelo simplificado como restrição. Neste caso, é utilizado um otimizador que utiliza informações do gradiente, para efetuar a otimização. Em seguida, é apresentada a melhor condição de operação obtida por meio desta metodologia. Por último, é apresentada uma otimização indireta com a subrotina DIRCOL, a qual utiliza as equações diferenciais como restrição. São apresentadas algumas limitações do modelo ao uso desta sub-rotina. Logo após, são apresentadas as condições ótimas de operação que maximizam a conversão do metano e a recuperação do hidrogênio.

4.2 Validação do modelo

A validação do modelo proposto foi realizada utilizando dados experimentais reportados por Shu et al. (1994), assim como outros trabalhos que o utilizaram, por exemplo, Gallucci et al. (2004a), Gallucci et al. (2006) e Sjardin et al. (2006). Para melhor entendimento, será feita uma breve descrição do trabalho de Shu et al. (1994).

Os objetivos do trabalho de Shu et al. (1994) foram: preparação da membrana de liga de paládio e prata suportada em aço inoxidável e realização de alguns testes de reação, como, por exemplo, o estudo de efeitos de algumas variáveis como: temperatura do reator, pressão do reator e razão de alimentação entre vapor d'água e metano na conversão do reator. O reator utilizado no trabalho de Shu et al. (1994) está esquematicamente representado na Figura 4.1.

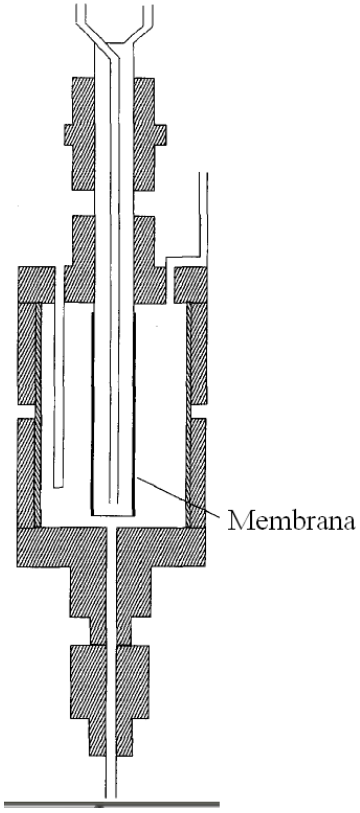

Figura 4.1: Esquema do reator utilizado por Shu et al. (1994) em seus experimentos.

Foi utilizado no trabalho de Shu et al. (1994) um catalisador de 12% de Ni/Al_2O_3 o qual se aproxima bastante da composição de níquel utilizada na determinação da cinética de reação por Froment; Xu (1989a) e Hou; Hughes (2001), que foi de 15% de $Ni/MgAl_2O_4$ e 15-17% de Ni/Al_2O_3 respectivamente. A massa de catalisador utilizada foi de 11 g, com tamanho de partícula de 18-30 mesh. A corrente de reagentes, contendo metano e 5% de hélio, foi pré-aquecida e misturada a uma corrente de vapor e alimentada ao leito catalítico. No permeado, foi utilizado gás hélio a 40 SCCM (*centímetros cúbicos por minuto nas condições normais de*

temperatura e pressão), passando em modo concorrente com a mistura reacional. A reforma a vapor do metano foi conduzida numa faixa de temperatura de 300-550 °C, a pressão típica de 136 kPa. A mistura metano e hélio, a uma vazão de 42 SCCM, foi usada e correspondendo a uma velocidade espacial de aproximadamente 1067 h^{-1}. As características geométricas do reator são as seguintes:

- Área de permeação da membrana (A_m): $10,4 \cdot 10^{-4}\, m^2$;
- Espessura da camada de paládio (δ): $20 \cdot 10^{-6} m$;
- Área de seção transversal (A_s): $2,32 \cdot 10^{-4} m$;

Outros parâmetros utilizados no modelo são:

- Pressão do permeado (P_p): $101325,0\, Pa$
- Área de troca térmica entre o meio externo e o meio reacional (A_1): $62,83 \cdot 10^{-4}\, m^2$
- Área de troca térmica entre o meio reacional e o permeado é equivalente a área da membrana (A_m): $10,4 \cdot 10^{-4}\, m^2$
- Coeficiente global de troca térmica entre o exterior e o meio reacional (U_1): $227,0\, \frac{J}{s m^2 K}$
- Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e o permeado (U_2): $2,4\, \frac{J}{s m^2 K}$
- Diâmetro equivalente da partícula de catalisador (d_p): $7,9 \cdot 10^{-4}\, m$
- Comprimento do reator (L): $3,6 \cdot 10^{-2}\, m$
- Porosidade do leito catalítico (ε): $0,2$[1]
- Constante da equação de Ergun (a): $1,75$
- Constante da equação de Ergun (b): 150
- Permeabilidade da membrana (β): $2,19 \times 10^{-5} exp\left(\frac{-29730\, J}{8,314 \times T_m}\right) \frac{mol}{m\, s\, Pa^{0,5}}$

Foram considerados, de acordo com Shu et al. (1994), valores padrões de operação dos reatores com membrana:

- Pressão de operação do reator ou no caso deste trabalho pressão de alimentação (P_r^0): $136000,0\, Pa$

[1] Valor retirado de Kleinert et al. (2005).

- Vazão molar de alimentação de metano ($F_{CH_4^0}$): $2,75 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{s}$[2]
- Vazão de gás de arraste ou inerte (FI): $2,75 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{s}$
- Temperatura do reator ou neste caso temperatura externa ao reator (T_w): $773,15\,K$
- Razão molar de alimentação entre vapor d'água e metano: (m): 3,0

Os dados de conversão de metano em função das outras variáveis foram retirados dos gráficos do artigo de Shu et al. (1994), com o auxílio do software *ScanIt*, disponível no site http://www.amsterchem.com.

Os resultados obtidos após a integração do modelo são mostrados nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4. Na validação do modelo foram desprezados os 5% de gás hélio contidos na alimentação do reator experimental de Shu et al. (1994). Pois, o modelo proposto não permite a adição de inerte, sem que sejam realizadas alterações nas equações. Na Figura, 4.2 é mostrada a conversão de metano obtida neste trabalho e a conversão experimental obtida por Shu et al. (1994). Observa-se que as conversões são mais próximas (simulada e experimentalmente) para valores mais baixos de pressão e com aumento da pressão os valores simulados apresentam um ligeiro aumento, ao passo que os valores experimentais apresentam uma pequena redução. Também é possível notar que as simulações utilizando a cinética de Froment; Xu (1989a) e de Hou; Hughes (2001) levaram a valores de conversões muito próximas. O modelo matemático proposto é um modelo não isobárico, ou seja, existe variação da pressão ao longo do reator. Para efeito de comparação com o reator isobárico experimental de Shu et al. (1994), a pressão do reator experimental foi tomada, neste trabalho, como sendo a pressão na entrada do reator.

Na Figura 4.3, são mostrados os valores de conversão de metano a diferentes temperaturas para as duas cinéticas utilizadas na modelagem, além dos valores experimentais reportados por Shu et al. (1994). Os valores experimentais reportados por Shu et al. (1994) foram obtidos em dois tipos de reatores, o primeiro reator utilizava uma membrana de paládio e o segundo utilizava uma membrana de liga de paládio e prata. Como discutido no Capítulo 2, as membranas de liga de paládio e prata apresentam uma maior permeabilidade para o hidrogênio, o que pode ser notado na maior conversão de metano obtida para o reator com membrana de liga de paládio e prata. Os valores de conversão de metano obtidos pela simulação ficaram intermediários aos valores obtidos experimentalmente nos reatores com os dois tipos diferentes de membrana. As duas cinéticas implementadas no modelo levaram a valores bastante próximos e para o caso da temperatura de 300 °C, a conversão obtida com a cinética de Hou; Hughes (2001) foi bem mais próxima do valor obtido com o reator com membrana de paládio e prata. A discrepância entre os valores de conversão de metano no valor de 300 °C provavelmente está ligado aos limites de temperatura utilizados por Froment; Xu (1989a) e Hou; Hughes (2001) na determinação

[2] A vazão volumétrica utilizada no trabalho de Shu et al. (1994) foi convertida para vazão molar utilizando-se volume molar de gás ideal.

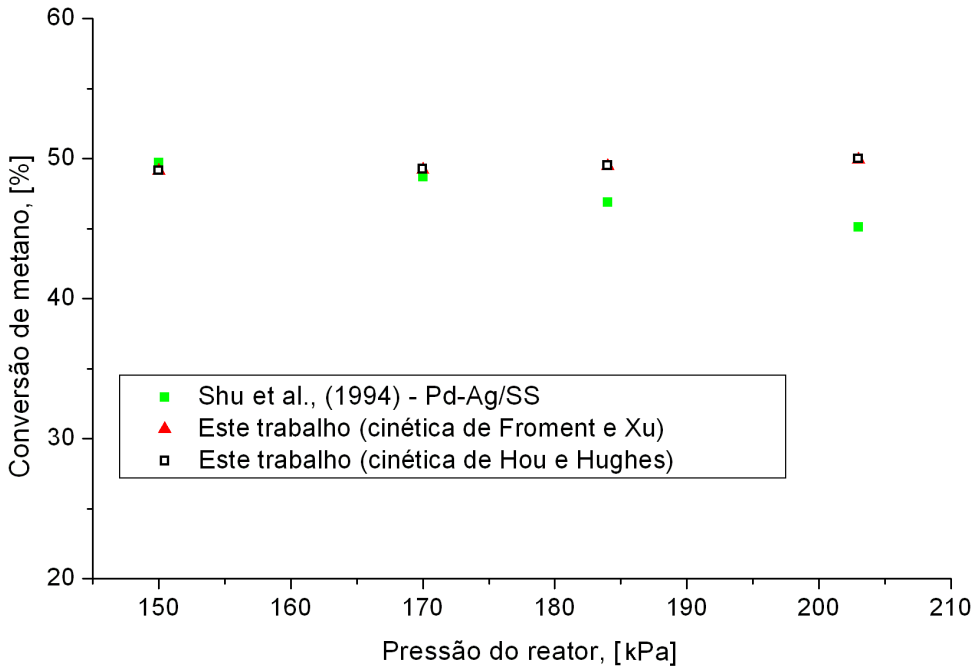

Figura 4.2: Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu et al. (1994), a diferentes pressões. P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K, $F_{CH_4^0}$= $FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e $m = 3$.

das constantes cinéticas e de adsorção das respectivas cinéticas intrínsecas[3]. A temperatura do reator, considerada constante no trabalho experimental de Shu et al. (1994), foi considerada a temperatura externa ao reator (T_w) neste trabalho. Este fato é, posteriormente, justificado com base na Figura 4.9 que mostra que a temperatura, em geral, varia pouco ao longo do reator.

Quanto à razão de alimentação de vapor d'água metano, observa-se na Figura 4.4, que o uso das duas cinéticas na modelagem leva a resultados semelhantes. Os valores de conversão de metano obtidos pelo modelo são mais próximos dos valores experimentais nas razões de alimentação de vapor/metano próximas ao valor de 3.

Nas condições consideradas padrão, foram obtidos os perfis de composição, temperatura, pressão, conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator (Figuras 4.5 e 4.6). Ao se observar as Figuras 4.5 e 4.6, a composição da mistura varia bastante no início do reator. No entanto, são efetivamente utilizados na reação apenas os 20% iniciais do reator, tanto quando se usa a cinética de Froment quanto com a cinética de Hou. Esta última leva a perfis um pouco menos acentuados. Resultados semelhantes foram obtidos por De Falco et al. (2006), Gallucci et al. (2004a) e Lin et al. (2003). No caso de Lin et al. (2003), foi obtido um perfil mais acentuado, como mostrado na Figura 4.8. Este comportamento pode ser relacionado a dois fatores, um é a presença de uma baixa pressão parcial de hidrogênio e monóxido de carbono no denominador das taxas das reações, fazendo estas atingirem valores muito altos no início.

[3]Froment; Xu (1989a) utilizaram um intervalo de temperatura de 300 a 550 °C ao passo que Hou; Hughes (2001) utilizaram um intervalo de 325 a 550 °C

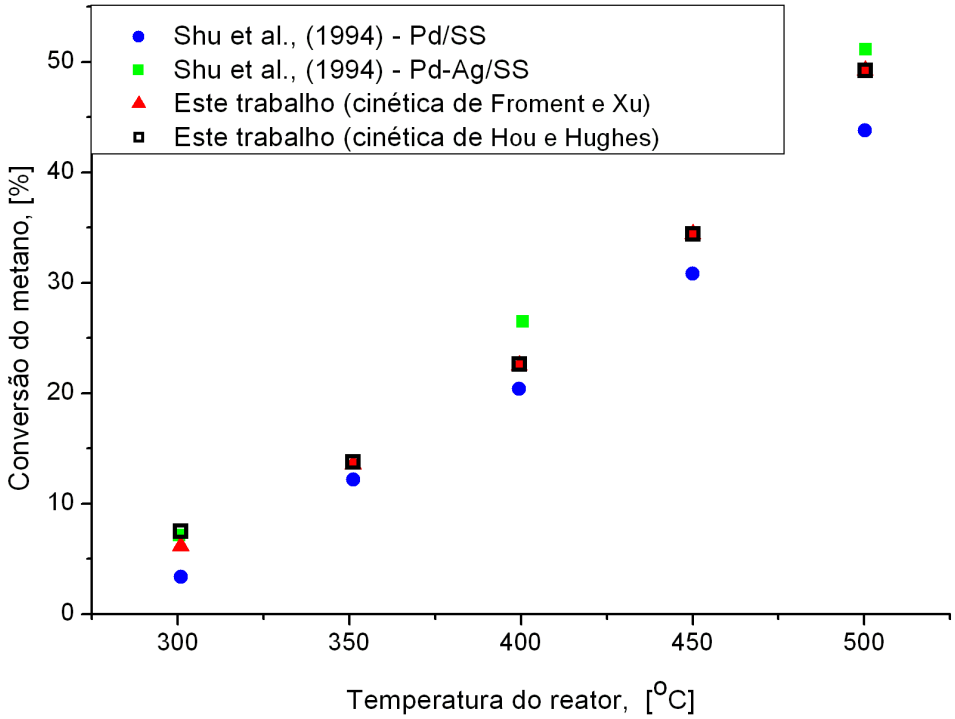

Figura 4.3: Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu et al. (1994), a diferentes temperaturas. $P_r^0 = 136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $F_{CH_4^0} = FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e $m = 3$.

Outro, é a remoção eficiente do hidrogênio que desloca as reações no sentido de formação de produto. Outro ponto importante é que a produção de CO ficou restrita a valores baixos, cerca de 0,05% ou $1,375 \cdot 10^{-6} mol/s$, pois de acordo com Kleinert et al. (2005) a presença de monóxido de carbono reduz a permeação de hidrogênio através da membrana de paládio devido ao bloqueio de sua superfície.

Os perfis de conversão e recuperação de hidrogênio são mostrados na Figura 4.7. Enfatiza-se que tanto a conversão de metano quanto a recuperação de hidrogênio apresentaram um comportamento semelhante aos perfis de composição evidenciados anteriormente. A conversão de metano e a recuperação de hidrogênio ficaram restritas a um valor próximo de 50% e 33%, respectivamente, no final do reator. Nota-se que a partir de cerca de 20% do reator não há mais mudança nestes valores, o que quer dizer que o sistema entrou no chamado equilíbrio dinâmico, no qual as pressões parciais do hidrogênio no permeado e no meio reacional se equivalem.

O perfil de temperatura ao longo do reator é mostrado na Figura 4.9. Observa-se que a utilização da cinética de Hou; Hughes (2001) leva a uma queda de temperatura mais amena no início do reator, quando comparada com o perfil obtido com a cinética de Froment; Xu (1989a). Uma queda de aproximadamente 100 °C logo no início do reator é obtida com a utilização da cinética de Froment; Xu (1989a). A causa dessa queda brusca de temperatura está no comportamento das taxas das reações, que são altas no início do reator. Ohmori et al. (2005)

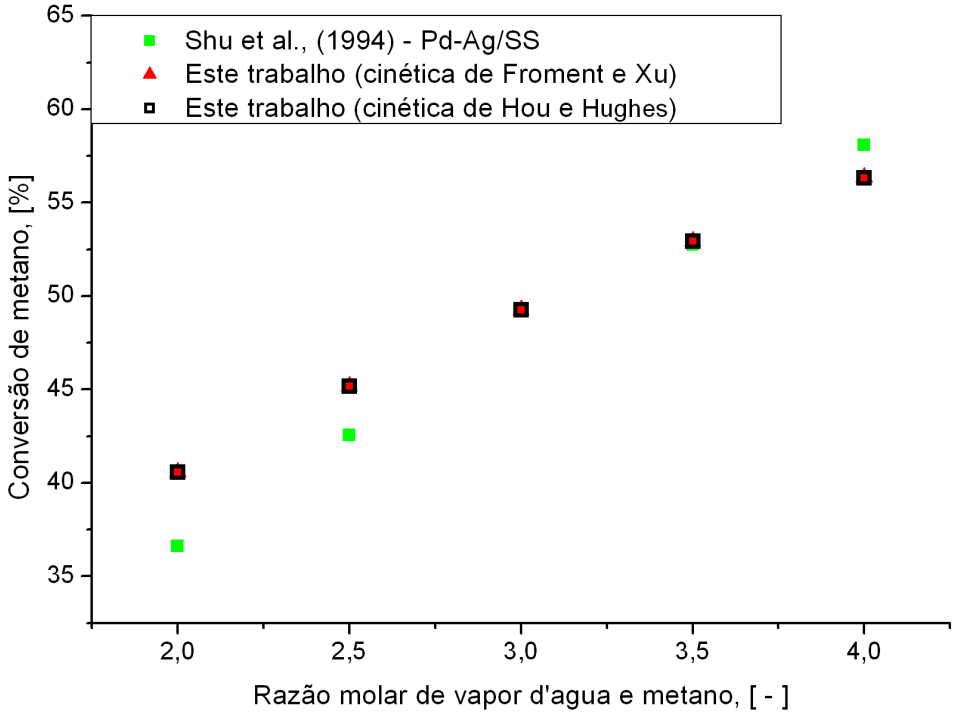

Figura 4.4: Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu et al. (1994), a diferentes razões de alimentação de vapor d'água e metano.$P_r^0 = 136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $T_w = 773{,}15$ K e $F_{CH_4^0} = FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s.

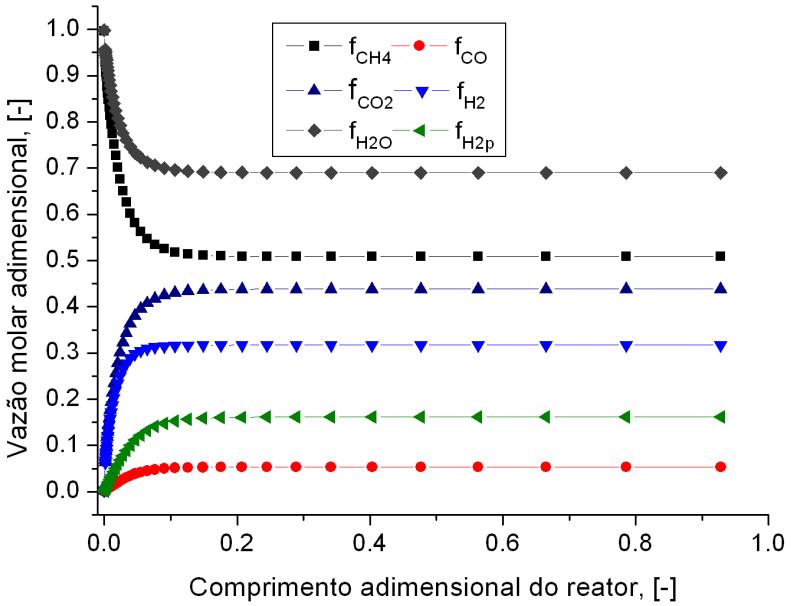

Figura 4.5: Perfis de composição ao longo do reator utilizando a cinética de Froment. $P_r^0 = 136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $T_w = 773{,}15$ K, $F_{CH_4^0} = FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e $m = 3$.

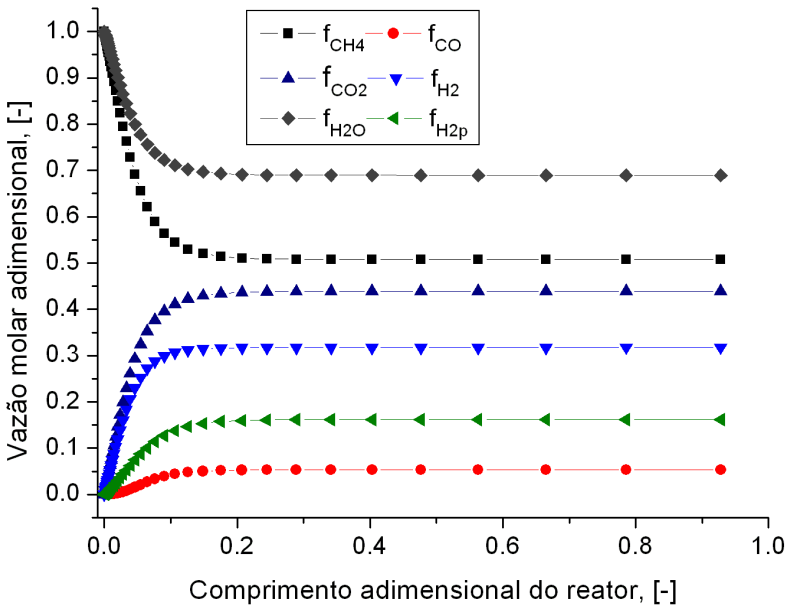

Figura 4.6: Perfis de composição ao longo do reator com a cinética de Hou. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K, $F_{CH_4^0}$= $FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e m = 3.

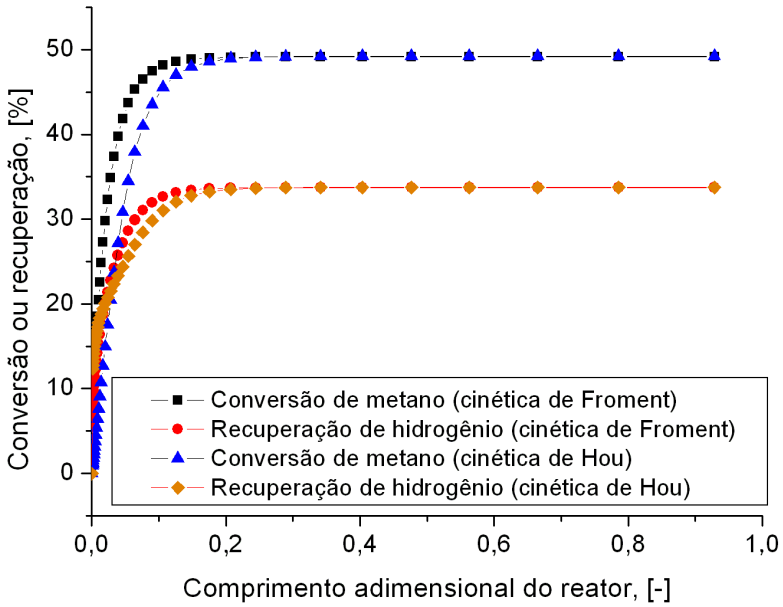

Figura 4.7: Perfis de conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K, $F_{CH_4^0}$= $FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e m = 3.

colocaram em um gráfico, aqui reproduzido na Figura 4.10, o calor consumido pelas reações, com o calor transferido para o meio reacional. Destaca-se que o calor consumido pelas reações

é muito maior do que o calor transferido para o meio reacional. Como foram utilizados os mesmos valores para os coeficientes de troca térmica e as mesmas equações cinéticas, a mesma explicação pode ser dada para o coportamento apresentado neste trabalho.

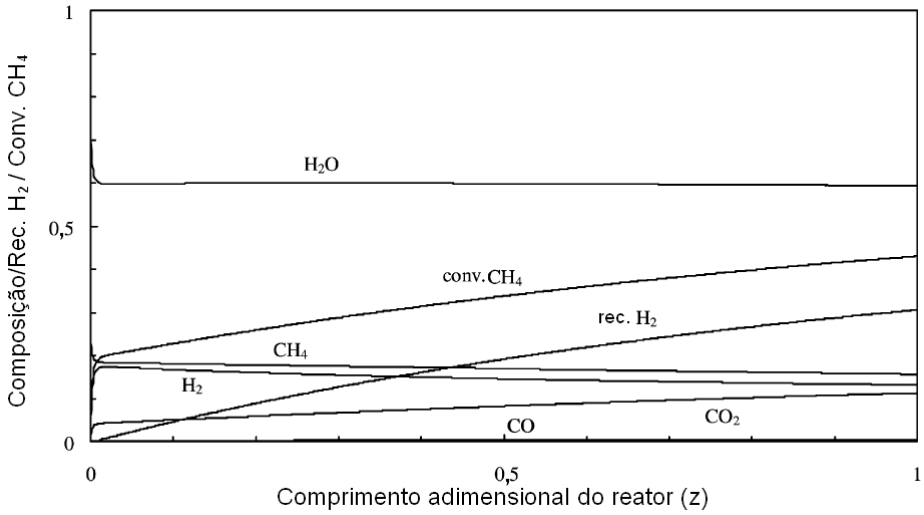

Figura 4.8: Perfis de composição de cada componente no meio reacional no reator com membrana de paládio. (Pressão de reação = 9 atm, pressão parcial de hidrogênio no permeado = 1 atm, vazão volumétrica de alimentação de metano por área de membrana = 1 m^3/hm^2 e WHSV = 0,3 h^{-1}). Adaptado de Lin et al. (2003).

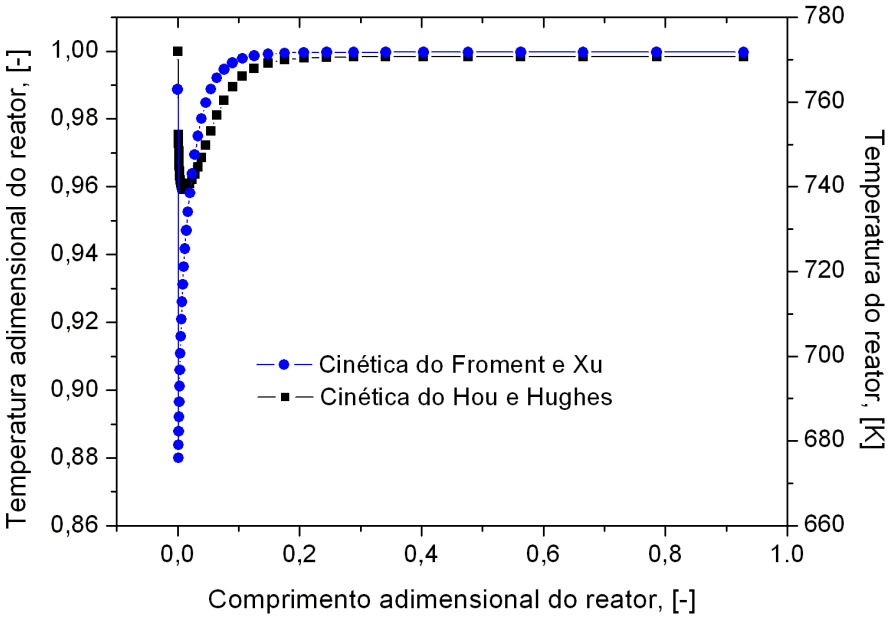

Figura 4.9: Perfil de temperatura no meio reacional ao longo do reator. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K, $F_{CH_4^0}$= $FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e m = 3.

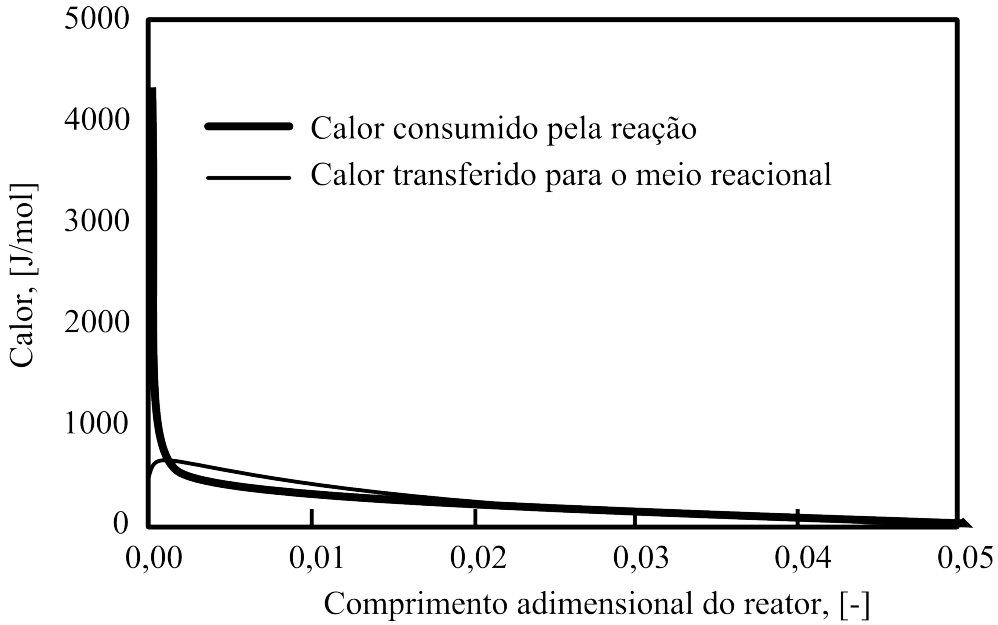

Figura 4.10: Calor consumido e calor transferido para o meio reacional. (Adaptado de (Ohmori et al., 2005)).

A queda de pressão no leito catalítico pode ser considerada desprezível em um reator de escala de laboratório. Na Figura 4.11 é mostrado o perfil de pressão no meio reacional ao longo do reator. Houve uma queda de pressão de aproximadamente 60 Pa ao longo dos 3,6 centímetros de reator. A literatura tem reportado quedas de pressão da mesma ordem. Por exemplo, no trabalho de Hou; Hughes (2001) foi reportada uma queda de pressão de 20 Pa para um reator de 20,5 cm a uma pressão total de alimentação de 120000 Pa. Esse fato não tira o crédito do modelo, uma vez que se tenha em mente um aumento de escala ou mesmo a adaptação do modelo para um reator industrial.

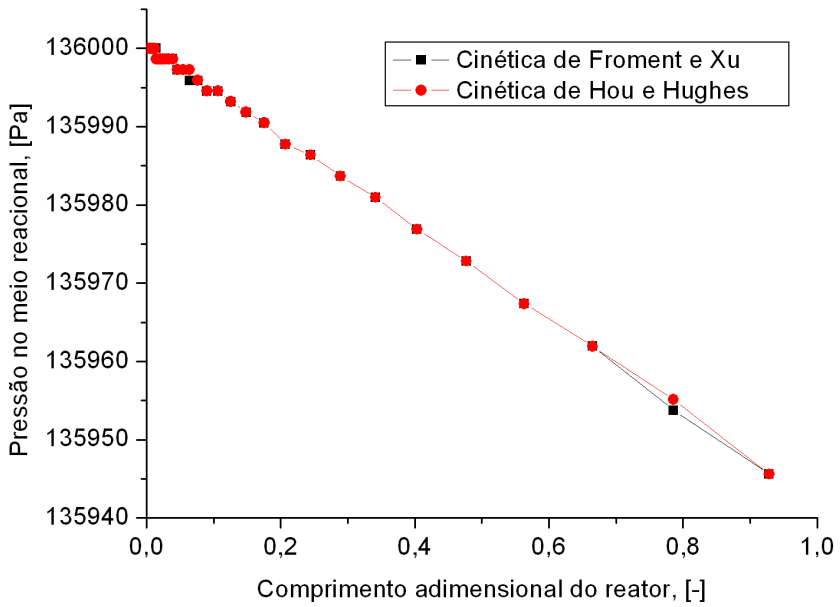

Figura 4.11: Queda de pressão no leito catalítico ao longo do reator. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K, $F_{CH_4^0}$= $FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e $m = 3$.

4.2.1 Modelo completo versus modelo com apenas balanço de massa

Grande parte dos modelos matemáticos de reator com membrana para reforma, apresentados na literatura, desconsideram os efeitos de queda de pressão ao longo do leito e as variações de temperatura. Estas simplificações podem ser razoáveis em reatores de micro-escala. Entretanto, quando se tem em mente reatores em escala piloto ou a utilização do modelo matemático para realizar o *scale-up* da unidade experimental, os efeitos de temperatura e pressão não podem ser desconsiderados. De acordo com Ohmori et al. (2005), o modelo isotérmico superestima a performance do reator. Realmente, baseando-se no princípio de que a reação é altamente endotérmica e que altas temperaturas favorecem altas conversões, pode-se deduzir que o fato de a reação consumir calor aliado a uma transferência de calor não suficientemente rápida para suprir este consumo, implica que haverá locais no reator nos quais a temperatura é inferior à temperatura externa e, conseqüentemente, a conversão será menor, quando comparada a um modelo isotérmico. Ohmori et al. (2005) obtiveram uma conversão de metano e uma recuperação de hidrogênio cerca de 2% menores que no caso isotérmico. Nesta dissertação, foram comparados o modelo completo (não isotérmico e não isobárico) com o modelo simplificado (apenas balanço de massa). Os resultados são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Comparação entre o modelo completo e o modelo com balanço de massa

P	T	Modelo completo		Apenas BM		Erro em %	Erro em %
(kPa)	(K)	X_{CH_4}	Y_{H_2}	X_{CH_4}	Y_{H_2}	X_{CH_4}	Y_{H_2}
101,3	773,15	50,53	24,58	51,08	24,64	1,08	0,25
253,3	773,15	51,84	58,85	51,98	58,91	0,27	0,10
506,6	773,15	65,22	83,29	65,33	83,32	0,17	0,04
136,0	573,15	6,16	25,94	6,22	25,96	0,96	0,08
136,0	673,15	22,54	28,69	22,66	28,72	0,53	0,10
136,0	773,15	49,26	33,75	49,56	33,82	0,61	0,21
136,0	873,15	82,56	40,40	82,97	40,48	0,49	0,20
					Média	0,59	0,14

A presença do balanço de energia e quantidade de movimento contribuem com menos de 1% em média para os valores de conversão de metano e recuperação de hidrogênio. No entanto, esta contribuição pode ser relevante para reatores de escala piloto ou industriais, ou mesmo, em outras condições operacionais como enfatizado por Ohmori et al. (2005). Nas condições operacionais da simulação, embora haja uma queda brusca na temperatura do reator no início, o comprimento do reator é suficiente para que o sistema entre em equilíbrio, porém, a utilização de um tempo de residência diferente pode afetar tanto a temperatura do reator quanto a pressão, e até mesmo impedir que o sistema entre em equilíbrio dinâmico.

4.3 Otimização paramétrica

Muitos trabalhos apresentam o estudo da influência de certas variáveis, principalmente, na conversão de metano. A título de exemplo, podem-se citar: Gallucci et al. (2004a); Lin et al. (2003); Ohmori et al. (2005) dentre outros. As principais variáveis que afetam o desempenho de um reator de membrana para produção de hidrogênio, a partir da reforma a vapor do metano, são:

- Pressão do meio reacional;
- Vazão de alimentação do metano;
- Temperatura de operação;
- Relação entre a alimentação de metano e a massa de catalisador;
- Massa de catalisador;
- Relação entre a alimentação de metano e a área de permeação da membrana;
- Área de permeação da membrana;
- Vazão de gás de arraste;
- Relação entre a alimentação de vapor d'água e metano.

Embora alguns autores, como Lin et al. (2003), tenham utilizado em seus estudos o agrupamento de variáveis, como a relação entre a alimentação de metano e a massa de catalisador e a relação entre a alimentação de metano e a área de permeação da membrana, em suas análises, via de regra, o que tem sido reportado é a análise de cada variável separadamente.

4.3.1 A escolha dos parâmetros para avaliação paramétrica

A temperatura de operação, a pressão, a vazão de gás de arraste e a razão de alimentação entre vapor d'água e metano são parâmetros de grande importância na performance de um reator com membrana. Outros parâmetros de grande importância de acordo com Lin et al. (2003) são a relação entre a alimentação de metano e a massa de catalisador e a relação entre a alimentação de metano e a área de permeação da membrana. Alves (2005) analisou a sensibilidade absoluta da conversão de metano aos dois parâmetros supracitados (relação entre a alimentação de metano e a massa de catalisador e a relação entre a alimentação de metano e a área de permeação da membrana). Como resposta a uma perturbação de 10% nos parâmetros razão entre a área

de permeação da membrana e o fluxo molar de metano τ_M e relação entre massa de catalisador e fluxo molar de metano τ_R, Alves (2005) verificou a sensibibilidade da conversão de metano, como mostrado na Figura 4.12. A partir do comportamento apresentado na Figura 4.12 pode-

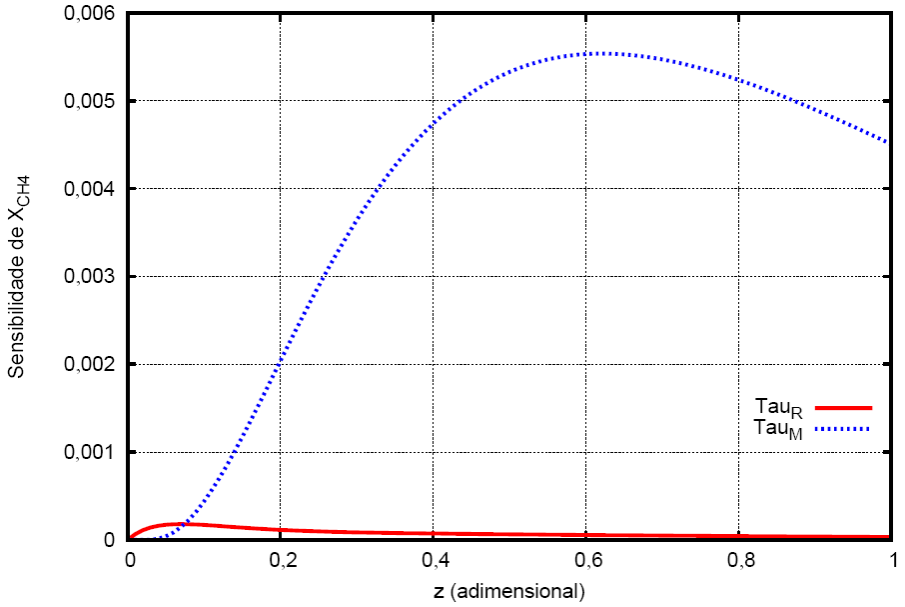

Figura 4.12: Influência dos parâmetros τ_m e τ_r na conversão do metano a temperatura de 683,15 K. (Retirado de Alves (2005))

se concluir que a razão entre a área de permeação da membrana e o fluxo molar de metano é mais importante do ponto de vista de performance do reator (conversão de metano). Kleinert et al. (2005) estudaram a compatibilidade entre a produção de hidrogênio e sua retirada. Eles disponibilizaram um gráfico por meio do qual é possível estimar a área de membrana necessária para uma permeação eficiente de uma determinada quantidade de hidrogênio produzida, conhecendo-se a permeabilidade e a quantidade de hidrogênio produzida a uma dada velocidade espacial. No entanto, no presente trabalho, a escolha dos parâmetros para a realização da otimização ficará restrita aos parâmetros operacionais, deixando de fora parâmetros como a massa de catalisador e a área da membrana. Portanto, as variáveis investigadas neste trabalho (utilizando a cinética de Froment; Xu (1989a)) são:

- Pressão de alimentação do meio reacional (P_r^0);
- Temperatura externa ao reator (T_w);
- Vazão molar de gás de arraste (FI);
- Vazão molar de alimentação de metano ($F_{CH_4^0}$);
- Razão de alimentação vapor d'água metano (m).

Os valores considerados padrão foram aqueles destacados por Shu et al. (1994) e reportados no capítulo de validação do modelo. Os limites de estudo destes parâmetros foram adotados com

base no trabalho de Shu et al. (1994) e em limites de operação dos reatores evidenciados na literatura. Os resultados são mostrados nas Figuras 4.13-4.20:

4.3.2 Estudo de efeitos

O efeito da temperatura

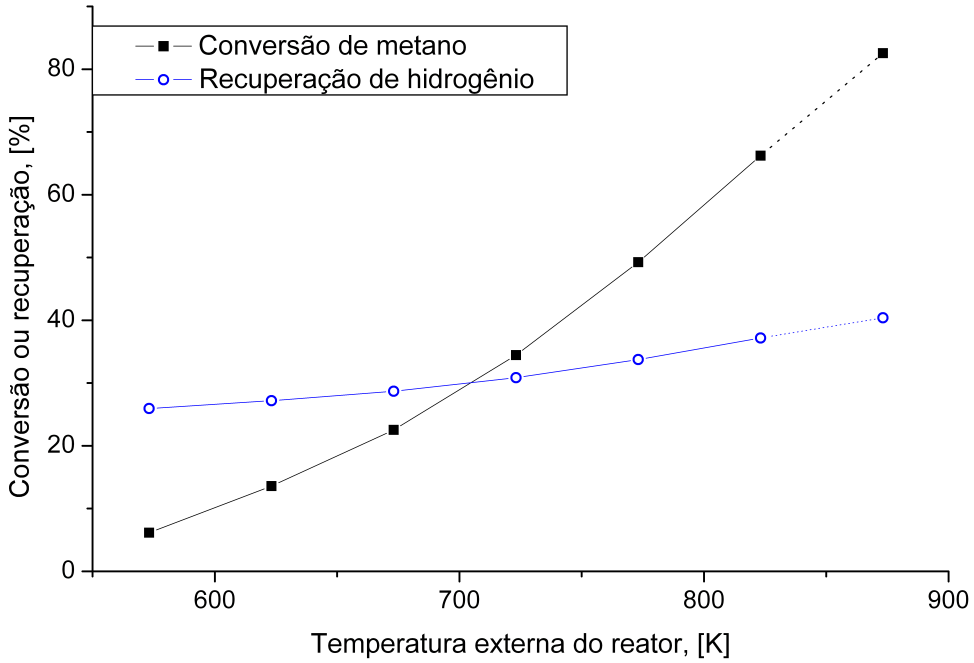

Figura 4.13: Efeito da temperatura na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, $F_{CH_4^0}$= $FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e $m = 3$.

No presente trabalho, utilizando a temperatura de entrada do reator igual a temperatura externa, variou-se a temperatura externa ao reator entre 573,15 e 873,15 K, a fim de verificar a influência desta variável tanto na conversão de metano, quanto na recuperação de hidrogênio (Figura 4.13). Quanto maior a temperatura, maiores serão a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio. De acordo com Sjardin et al. (2006), a faixa de temperatura de operação de reatores com membrana fica limitada ao valor máximo de 600 °C (ou 873,15 K), e a temperaturas por volta de 573,15 K ocorre uma alteração entre duas fases metálicas do paládio, o que pode gerar microrupturas na membrana. Na Figura 4.13 as linhas pontilhadas referem-se a extrapolação da temperatura com relação ao limite de temperatura utilizado por Froment; Xu (1989a) na determinação da cinética intrínseca. Na temperatura de 873,15 K, de acordo com a Figura 4.13, a conversão de metano obtida chega a 82%, com uma recuperação de hidrogênio de aproximadamente 40%.

O comportamento encontrado, no presente trabalho, também é apresentado na literatura.

O aumento da temperatura do meio reacional tem efeito positivo na conversão do metano de acordo com Gallucci et al. (2004a) e Shu et al. (1994), baseado-se no equilíbrio termodinâmico da conversão do metano. Além disso, o equilíbrio termodinâmico é função da remoção de hidrogênio do meio reacional. Shu et al. (1994) reportaram como a conversão de metano é afetada pela temperatura e pela porcentagem de remoção de hidrogênio. Na Figura 4.14, a conversão de metano é total quando a remoção de hidrogênio é 100% independente da temperatura. Patel;

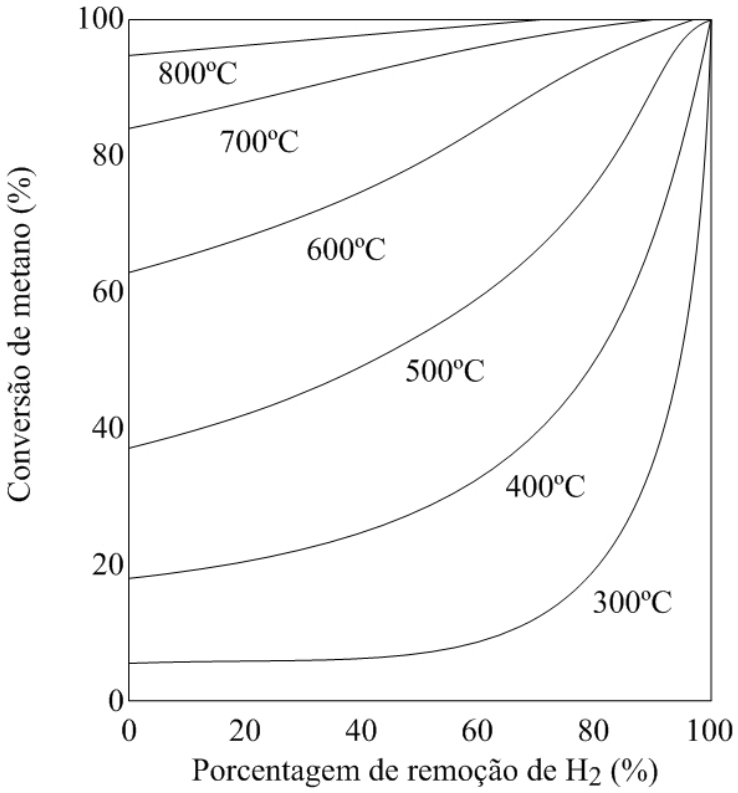

Figura 4.14: Influência da remoção de H_2 na conversão de equilíbrio do metano (condições: Pr=136 kPa, Pp=101 kPa, H_2O/CH_4=3, F_{CH_4}= 40 SCCM, F_{He}= 40 SCCM)
Reproduzido de Shu et al. (1994)

Sunol (2007), com um modelo não isotérmico, reportaram o efeito da temperatura de alimentação na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio. Observando a Figura 4.15, é possível notar que a conversão e recuperação[4] reagem com mesma tendência ao aumento da temperatura de alimentação.

O efeito da pressão do meio reacional

No presente trabalho, foi utilizada a faixa de pressão entre 101,325 e 506,625 kPa, no estudo do efeito da pressão na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio. Ao contrário

[4]Recuperação definida como a razão entre a vazão molar de hidrogênio no permeado e a vazão molar de metano na alimentação.

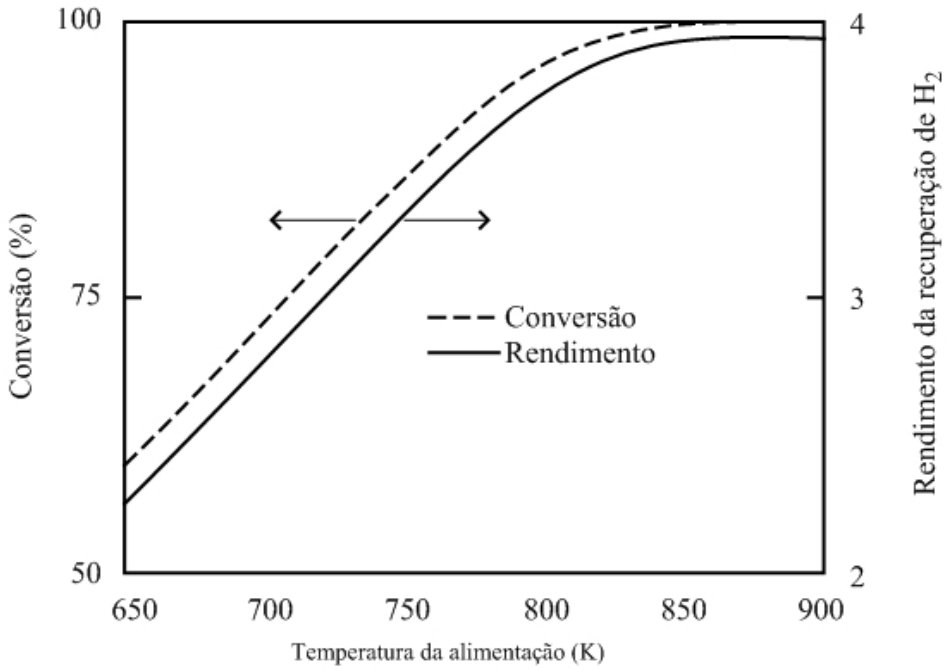

Figura 4.15: Efeito da temperatura de alimentação na conversão e no rendimento da recuperação (Reproduzido de Patel; Sunol (2007)). Pressão de entrada do reator = 500 kPa, pressão do permeado = 100 kPa, temperatura de alimentação = 700 K, temperatura de alimentação do gás de arraste = 400 K, razão vapor d'água/metano = 3.

dos reatores convencionais, a pressão do meio reacional tem efeito positivo na conversão de metano e na recuperação de hidrogênio (Figura 4.17). Na pressão de entrada de 506,625 kPa e demais condições padrão, obteve-se uma conversão de metano de 65,23% e uma recuperação de hidrogênio de 83,24%.

Tong et al. (2005) estudaram experimentalmente o efeito da pressão do meio reacional na conversão de metano de 101,325 a 506,625 kPa, faixa esta que é relativamente superior no limite máximo, quando comparado com outros trabalhos, por exemplo, Gallucci et al. (2004b) e Shu et al. (1994). Por ser um trabalho experimental, o trabalho de Tong et al. (2005) foi utilizado como base na delimitação da pressão de operação do reator com membrana.

Em um reator de reforma a vapor de metano convencional o aumento da pressão implica um decréscimo na conversão de metano. Nos reatores com membrana, em geral, um aumento da pressão reacional implica em um aumento da conversão. É possível notar que o aumento da conversão depende da remoção de hidrogênio ser eficiente ou não, conforme o trabalho de Shu et al. (1994).

A reação global de reforma a vapor do metano Equação (2.3) ocorre com o aumento do número de moles totais sem a retirada de hidrogênio e com redução do número de moles totais com a retirada de hidrogênio. Portanto, o aumento da pressão do meio reacional favorecerá a conversão de metano somente se a remoção for mais rápida que a produção de hidrogênio. Este efeito é claramente observado no trabalho de Lin et al. (2003), Figura 4.16, e mostra que pode

ocorrer inversão no efeito do aumento da pressão do meio reacional dependendo da relação (vazão volumétrica de alimentação de metano)/(área da membrana). O trabalho de Gallucci et al. (2004a) reporta esta mesma tendência, e ainda acrescenta que este efeito (o aumento da pressão do meio reacional aumenta a conversão de CH_4) é mais intenso a temperaturas mais altas.

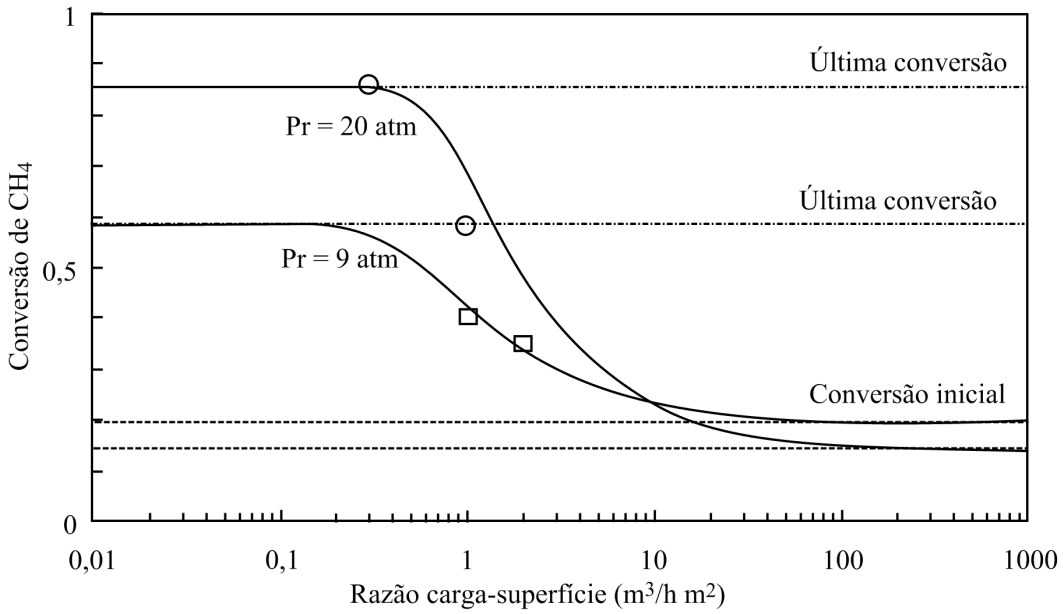

Figura 4.16: Conversão do metano influenciada pela pressão da reação a 500ºC. A pressão parcial do H_2 no lado do permeado a 1 atm. Com WHSV = $1h^{-1}$. [○]=20 atm e [□]=9 atm são valores experimentais. (Adaptado de Lin et al. (2003).)

Além da conversão, outra resposta de interesse é a recuperação de hidrogênio, Patel; Sunol (2007) estudaram o efeito da pressão de alimentação na conversão do metano e na recuperação de hidrogênio. O resultado foi que a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio diminuem com aumento da pressão de alimentação. Segundo Patel; Sunol (2007), se a pressão de entrada do reator aumenta, a quantidade de energia necessária às reações de reforma também aumentam e, portanto, obtém-se uma menor conversão e uma menor recuperação. É importante ressaltar que este modelo é um modelo não isobárico (ver Tabela 2.1) e portanto ocorre uma queda de pressão ao longo do reator.

Efeito da vazão de gás de arraste

A Figura 4.18 mostra o efeito da vazão molar de inerte sobre a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio. À medida que a vazão molar de inerte aumenta, a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio também aumentam, e estas tendem para um mesmo valor, 74%, para uma vazão molar de inerte de $1,4 \cdot 10^{-4} mol/s$. Devido ao fato de que o reator experimental disponível, bem como o modelo proposto, foram desenvolvidos para a operação no

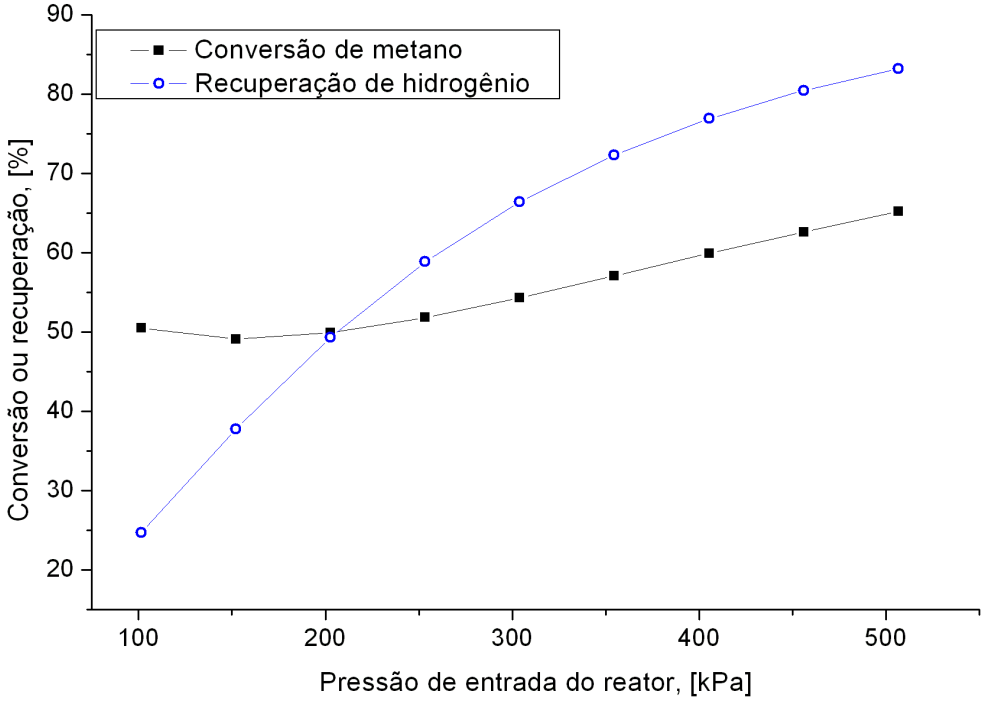

Figura 4.17: Efeito da pressão na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio. P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K, $F_{CH_4^0}$= $FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e $m = 3$.

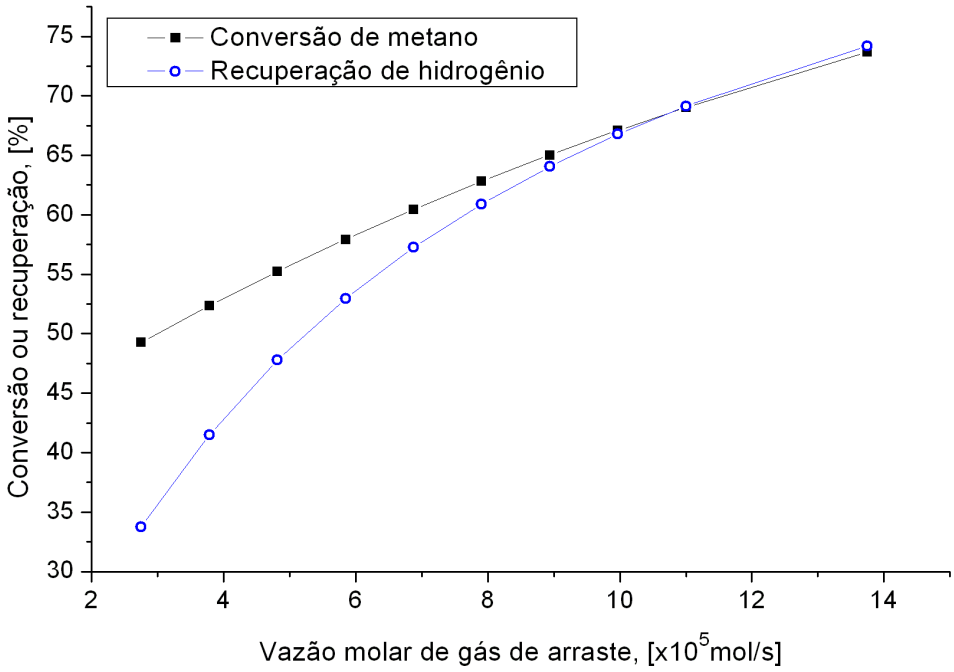

Figura 4.18: Efeito da vazão de inerte na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K, $F_{CH_4^0}$= $2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e $m = 3$.

modo concorrente (mistura reacional e injeção de inerte têm mesmo sentido), uma recuperação de hidrogênio de 100% não é possível, pois no final do reator a pressão parcial de hidrogênio

no permeado será a maior possível e igual à pressão parcial de hidrogênio no meio reacional devido ao equilíbrio químico resultante do equilíbrio dinâmico entre as pressões parciais do hidrogênio no meio reacional e no permeado. No entanto, se fosse adotado o modo contra-corrente, a pressão parcial do hidrogênio no final do reator seria zero (apenas inerte entrando), o que geraria a maior força motriz possível e, conseqüentemente, a recuperação téorica de hidrogênio seria de 100% para um comprimento de reator suficiente.

O efeito da vazão de gás de arraste, em geral, analisado em termos de conversão de metano no final do reator, é favorável de acordo com Patel; Sunol (2007). Segundo estes, à medida que a vazão de gás de arraste aumenta, a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio sofrem um acréscimo. Com o aumento da vazão de gás de arraste, a pressão parcial do hidrogênio no permeado diminui, levando a um acréscimo da força motriz de permeação do hidrogênio através da membrana. Como resultado, a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio também aumentam. Entretanto, após um incremento suficiente na vazão de gás de arraste, um aumento extra não afeta a recuperação de hidrogênio nem mesmo a conversão de metano. Do mesmo modo Shu et al. (1994) chegaram a resultados semelhantes, no entanto, obtendo, experimentalmente, um efeito menor do que o previsto pelo modelo.

Efeito da vazão de alimentação de metano

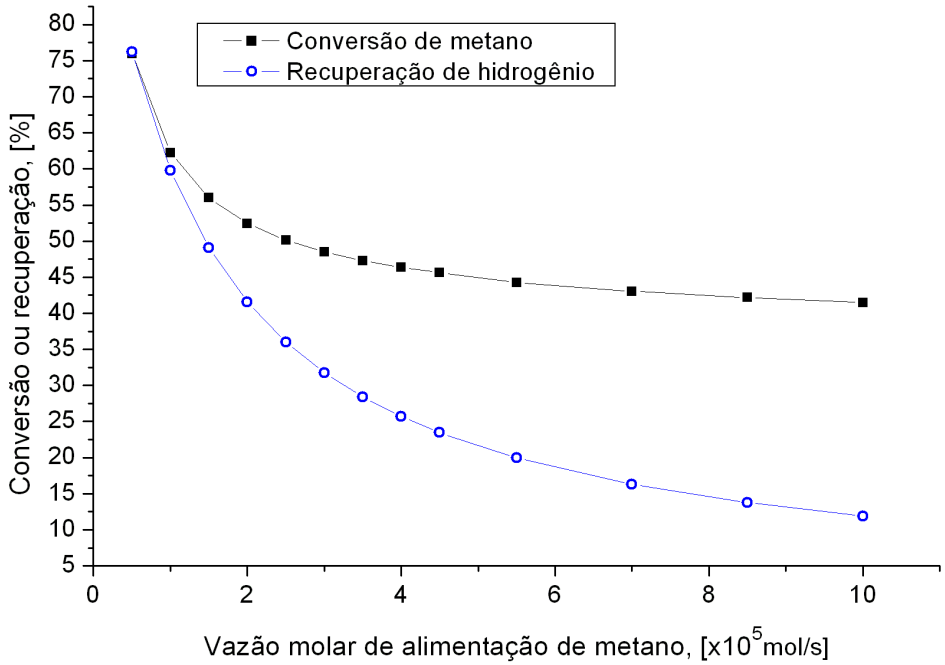

Figura 4.19: Efeito da vazão de alimentação do metano na conversão de metano e na recuperação de hidrogênio. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K, $FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s e $m = 3$.

O aumento da vazão molar de alimentação de metano resulta em uma redução tanto na conversão de metano, quanto da recuperação de hidrogênio, e este efeito é mais acentuado na recuperação de hidrogênio (Figura 4.19). Para maiores valores da vazão de alimentação de metano, nota-se uma tendência de decréscimo menos acentuada. No entanto, um valor de vazão molar de alimentação de metano baixa, da ordem de $0,5 \cdot 10^{-5} mol/s$, resulta uma conversão e recuperação mais alta, por volta de 75%.

Efeito da razão vapor d'água/metano de alimentação

No estudo do efeito da razão de alimentação do vapor d'água para o metano (m) sobre a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio, utilizou-se uma faixa de busca de 2-6, um valor intermediário entre aqueles utilizados por Gallucci et al. (2004b) e Shu et al. (1994). Os resultados são mostrados na Figura 4.20. À medida que a razão H_2O/CH_4 aumenta, a conversão de metano também aumenta, porém a recuperação de hidrogênio é reduzida. Este fato deve-se à diluição do hidrogênio no meio reacional, o que reduz a sua pressão parcial e, conseqüentemente, a permeação. Este efeito se torna difícil de ser analisado parametricamente, uma vez que se deseja obter a máxima conversão e ao mesmo tempo a máxima recuperação. No entanto, valores de operação de m menores que 2,5; na prática, implicam a formação de CO e seus conseqüentes problemas causados à membrana e ao catalisador. O aumento da vazão de inerte no permeado pode contrabalancear a redução na recuperação. Entretanto, analisando a soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio, Figura 4.21, observa-se que a função soma, em geral, aumenta com o aumento da razão de alimentação vapor/metano.

De Falco et al. (2006), Gallucci et al. (2004a), Patel; Sunol (2007), Shu et al. (1994), entre outros, têm evidenciado que um aumento na razão H_2O/CH_4 da alimentação promove um aumento na conversão de metano. De acordo com Gallucci et al. (2004a) este aumento de conversão é independente de como a razão H_2O/CH_4 é aumentada, quer seja pelo aumento da vazão molar de vapor d'água com a vazão molar de metano constante, quer seja pelo aumento da vazão molar de vapor d'água e redução da vazão molar de metano com vazão molar total ($CH_4 + H_2O$) constante. Conforme Jørgensen et al. (1995) uma razão H_2O/CH_4 de alimentação maior que 2,5 é suficiente para eliminar completamente a possibilidade de formação de carbono. Para Petersen et al. (1998), um aumento na razão H_2O/CH_4 além de 2,5 aumenta a produção de hidrogênio, mas também ocorre a diluição do mesmo devido à grande quantidade de H_2O presente, e portanto a força motriz de remoção de hidrogênio é reduzida. Patel; Sunol (2007) estudaram uma faixa de H_2O/CH_4 entre 2 e 6, e mostraram que tanto a conversão de metano quanto a recuperação de hidrogênio aumentam quando se aumenta a razão de vapor d'água/metano na alimentação.

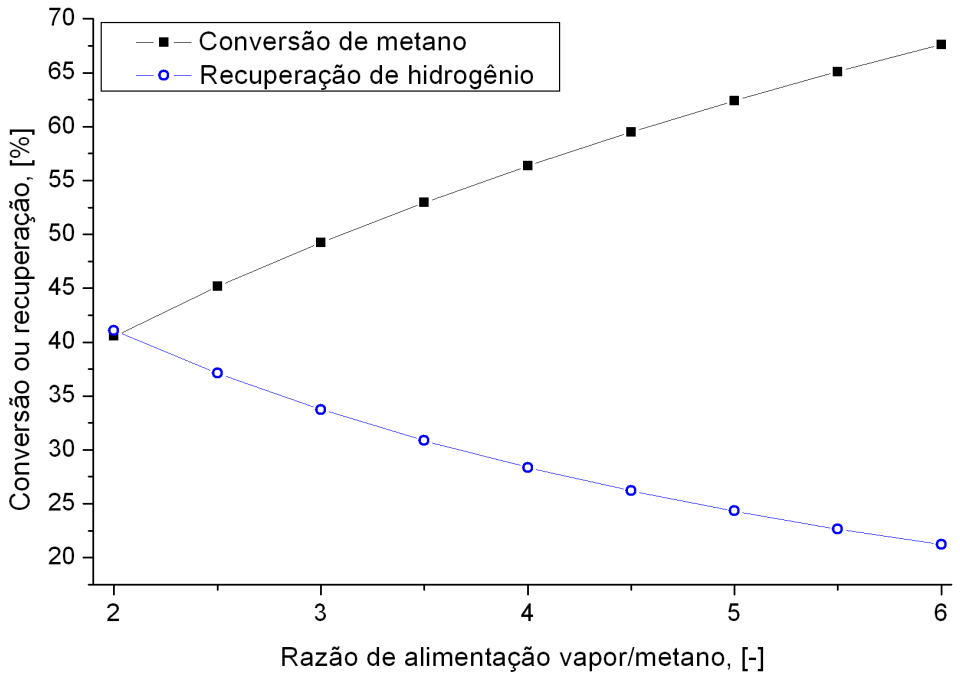

Figura 4.20: Efeito da razão de alimentação entre vapor d'água e metano, na conversão de metano e na recuperação de hidrogênio. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K e $F_{CH_4^0}\ FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s.

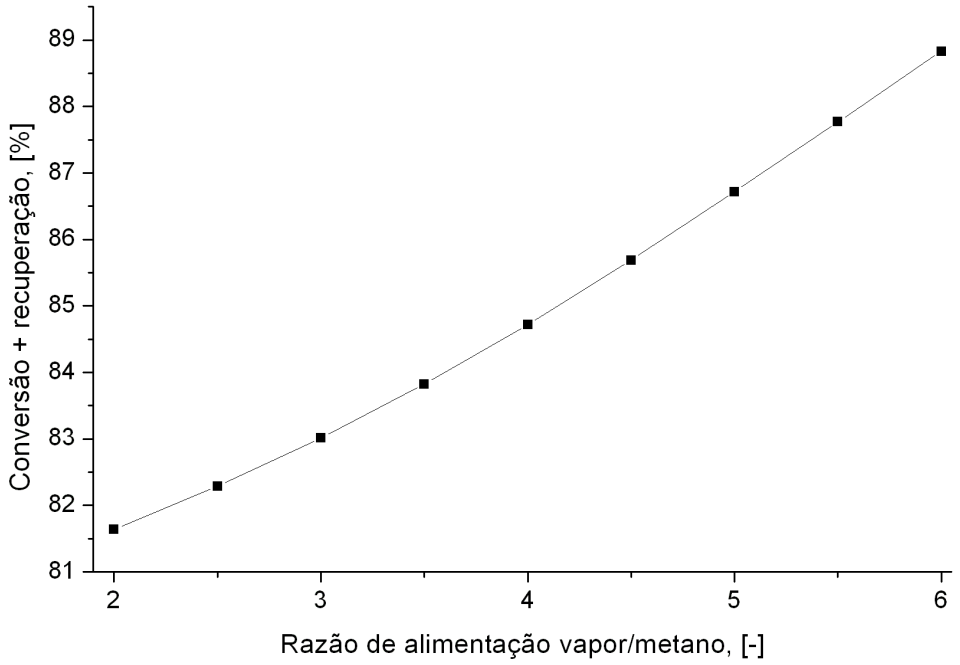

Figura 4.21: Efeito da razão de alimentação na função soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio. P_r^0 = 136000 Pa, P_p = 101325 Pa, T_w = 773,15 K e $F_{CH_4^0}\ FI = 2,75 \cdot 10^{-5}$ mol/s.

Os melhores valores de operação

Com base no comportamento da conversão de metano e recuperação de hidrogênio, frente à temperatura externa ao reator (T_w), pressão de entrada do reator (P_r^0), vazão molar de inerte no permeado (FI), vazão molar de alimentação de metano ($F_{CH_4^0}$) e razão molar de alimentação (m), poder-se-ia chegar a conclusão precipitada de que os melhores valores para estes parâmetros seriam: T_w = 600 °C, P_r^0 = 506,625 kPa, $FI = 1,375 \times 10^{-4}\ mol/s$, $F_{CH_4^0} = 5 \times 10^{-6}\ mol/s$ e m = 6, respeitando os limites de operação estabelecidos para o reator com membrana. Estas condições levam a uma conversão de metano e recuperação de hidrogênio de 99,99 e 96,83% respectivamente. Estes são valores extremamente altos quando comparados àqueles obtidos nas condições padrão de operação que são de 49,26% para a conversão e de 33,75% para a recuperação, obtendo um aumento de cerca de 50% na conversão e de 65% na recuperação. Porém foi verificado que o comportamento da função soma da conversão com a recuperação sofre uma inversão de tendência quando mantidos os seguintes valores para os respectivos parâmetros: T_w = 600 °C, P_r^0 = 506,625 kPa, $FI = 1,375 \times 10^{-4}\ mol/s$, $F_{CH_4^0} = 5 \times 10^{-6}\ mol/s$. Como observado na Figura 4.22, pode-se concluir que o melhor valor para m seria 2, porém respeitando o limite para que não haja formação de carbono, este valor sobe para 2,5. Nestas condições, obtêm-se valores ainda mais altos de conversão e recuperação, 99,99 e 99,01% respectivamente, o que leva um ganho de aproximadamente 50% na conversão e de 66% na recuperação. Os comportamentos da conversão de metano e da recuperação de hidrogênio ao longo do reator são apresentados na Figura 4.23. Observa-se que para valores baixos de vazão de alimentação de metano o perfil formado é semelhante a forma da letra L girada de 90° sentido horário, implicando uma variação brusca nos início do reator, e em menos de 0,5% de reator não há mais mudança de composição. Com base no exposto, pode-se concluir que os valores ótimos para a conversão de metano e recuperação de hidrogênio podem ser encontrados em outras condições de operação, uma vez que alteração de um valor de um parâmetro pode influenciar no comportamento dos outros, por outro lado, com estes valores foram atingidas uma alta conversão e recuperação. Embora estes valores possam não ser os melhores, pouca vantagem poderá ser alcançada, uma vez que uma recuperação de 100% é impossível de ser obtida e a conversão de metano já é de quase 100%.

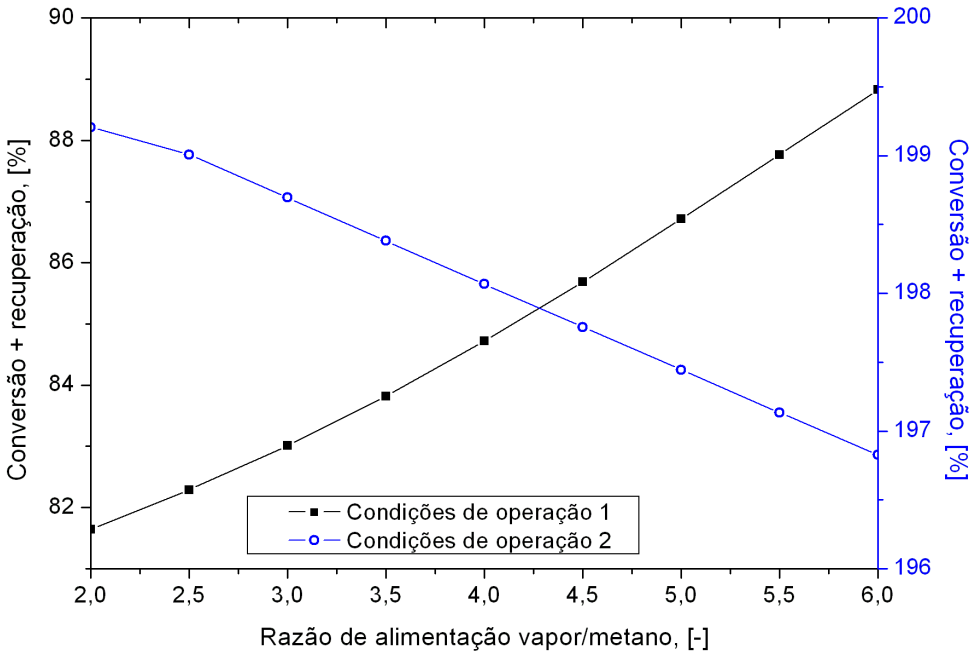

Figura 4.22: Efeito de m na conversão e na recuperação em diferentes condições
1 - T_w = 500 °C, P_r^0 = 136,000 kPa, $FI = 2,75 \times 10^{-5}\ mol/s$ e $F_{CH_4^0} = 2,75 \times 10^{-5}\ mol/s$.
2 - T_w = 600 °C, P_r^0 = 506,625 kPa, $FI = 1,375 \times 10^{-4}\ mol/s$ e $F_{CH_4^0} = 5 \times 10^{-6}\ mol/s$.

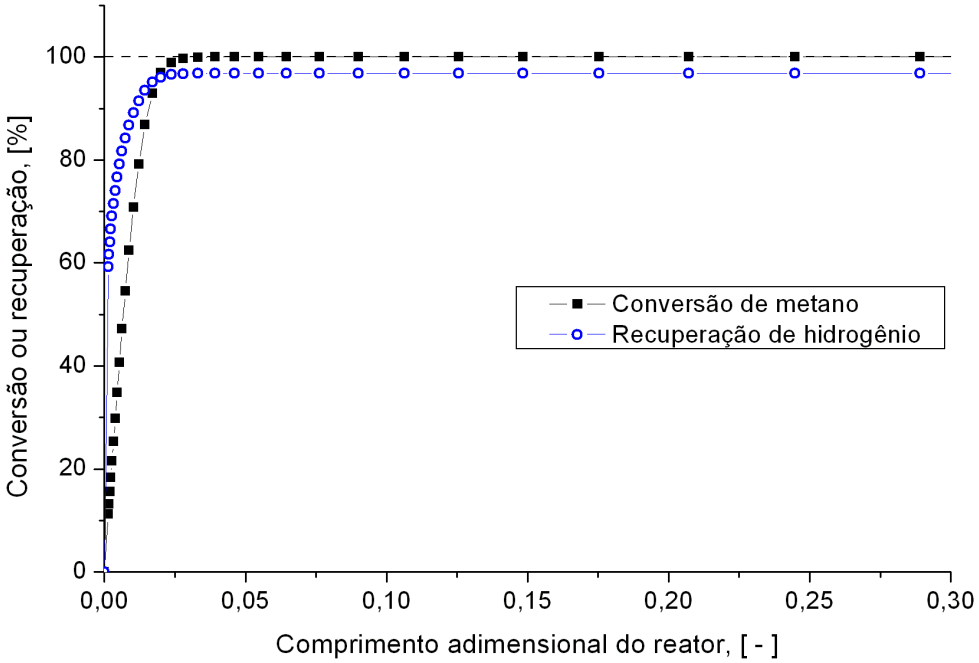

Figura 4.23: Influência do aumento da vazão molar de alimentação de metano no perfil de conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator. T_w = 600 °C, P_r^0 = 506,625 kPa, $FI = 1,375 \times 10^{-4}\ mol/s$, $F_{CH_4^0} = 5 \times 10^{-6}\ mol/s$ e m = 2,5.

4.4 Otimização por superfície de respostas

O método de superfícies de reposta foi utilizado como uma pré-otimização devido a problemas de erro de domínio encontrados durante o uso do otimizador DIRCOL para a solução do problema, o que será explicado com mais detalhes posteriormente. Com o mesmo objetivo da etapa anterior, ou seja, maximizar a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio, foi utilizada a seguinte metodologia: o modelo foi integrado e analisado em termos de conversão e recuperação para diferentes combinações dos parâmetros: P_r^0, FI, $F_{CH_4^0}$, T_w e m, pela utilização de uma superfície de resposta ajustada. Portanto, foi utilizado um modelo mais simples (superfície ajustada) para representação do modelo mais complexo (conjunto de equações diferenciais). A Figura 4.24 exemplifica esta metodologia.

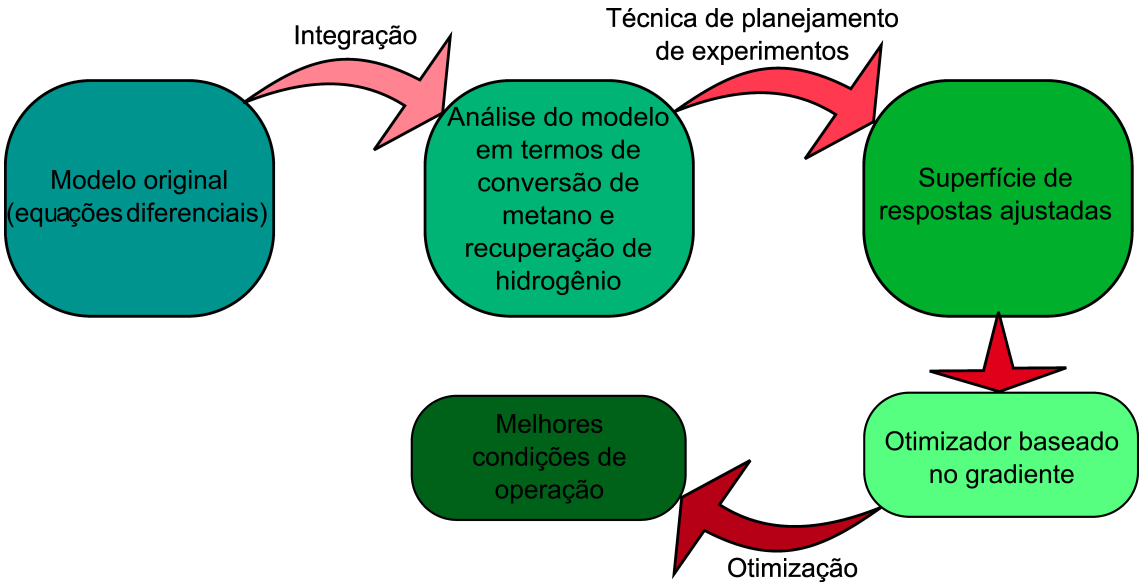

Figura 4.24: Metodologia adotada na obtenção de um modelo simplificado por meio do ajuste de uma superfície de respostas.

Baseando-se no estudo anterior (otimização paramétrica) dos efeitos destes parâmetros observa-se que todos os cinco parâmetros apresentam um efeito não linear tanto na recuperação de hidrogênio quanto na conversão de metano. Deste modo, foi utilizado um planejamento composto central, com um valor extremo de $\alpha = 1,596$ de modo que o planejamento seja ortogonal, para o ajuste da superfície de respostas. Os seguintes níveis das variáveis foram utilizados:

A tabela completa com as respostas e todas as simulações é apresentada no Apêndice A. Neste caso, não há necessidade de se ter mais de uma réplica no centro, uma vez que não existe erro experimental. O planejamento completo levou a 43 simulações e sua análise de variância foi realizada com o auxílio do software *STATISTICA*©. As seguintes superfícies de resposta

Tabela 4.2: Níveis das variáveis utilizadas

Nível/var.	$-1,596$	-1	0	1	$1,596$
$P_r^0(Pa)$	101000	177000	304000	431000	507000
$F_{CH_4^0}(mol/s)$	$1,00 \cdot 10^{-05}$	$3,38 \cdot 10^{-05}$	$7,38 \cdot 10^{-05}$	$1,14 \cdot 10^{-04}$	$1,38 \cdot 10^{-04}$
$FI(mol/s)$	$2,75 \cdot 10^{-05}$	$4,80 \cdot 10^{-05}$	$8,25 \cdot 10^{-05}$	$1,17 \cdot 10^{-04}$	$1,38 \cdot 10^{-04}$
$T_w(K)$	573	629	723	817	873
m	$2,50$	$3,15$	$4,25$	$5,35$	$6,00$

foram ajustadas para a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio:

$$\begin{aligned} X_{CH_4} =& 43,8235 + 2,5037 \cdot X_1 - 7,00623 \cdot X_2 + 5,88484 \cdot X_2^2 + 3,70743 \cdot X_3 + 30,8484 \cdot X_4 + \\ &+ 3,0722 \cdot X_5 + 2,553 \cdot X_1 \cdot X_4 \end{aligned} \tag{4.1}$$

$$\begin{aligned} Y_{H_2} =& 52,59577 + 14,41726 \cdot X_1 - 3,06291 \cdot X_1^2 - 11,9214 \cdot X_2 + 4,01804 \cdot X_2^2 + 8,81369 \cdot X_3 + \\ &- 4,5154 \cdot X_5 + 2,605086 \cdot X_1 \cdot X_4 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Com as seguintes codificações:

$$X_1 = \frac{P_r^0 - 303,975}{202,65}; \quad X_2 = \frac{F_{CH_4^0} - 7,375 \times 10^{-5}}{3,994 \times 10^{-5}}; \quad X_3 = \frac{FI - 8,250 \times 10^{-5}}{3,446 \times 10^{-5}}$$

$$X_4 = \frac{Tw - 723,150}{93,985}; \quad X_5 = \frac{m - 4,250}{1,096}$$

A primeira superfície de respostas ajustada representa a conversão de metano. Alguns efeitos foram desprezados com base num intervalo de confiança de 95%, obtendo-se um coeficiente de correlação de R^2 = 0,973. Assim a pressão de entrada, a vazão de gás de arraste, a temperatura externa e a razão de alimentação vapor/metano afetam de forma linear a conversão de metano. Somente a vazão de alimentação de metano apresentou uma relação não linear, e a única interação relevante entre as variáveis foi entre a pressão e a temperatura. Na Figura 4.26 é apresentada a estimativa dos efeitos de cada parâmetro na conversão de metano. Nota-se que os parâmetros que mais afetam a conversão de metano são a temperatura e a vazão molar de alimentação de metano, e a temperatura é o parâmetro mais relevante.

A segunda superfície de resposta foi ajustada para a recuperação de hidrogênio. Este ajuste apresentou um coeficiente de correlação $R^2 = 0,942$, os valores observados e preditos pelo modelo são apresentados na Figura 4.27. Os principais efeitos quadráticos foram da alimentação de metano e da pressão de entrada e apenas a interação entre a pressão e a temperatura foi

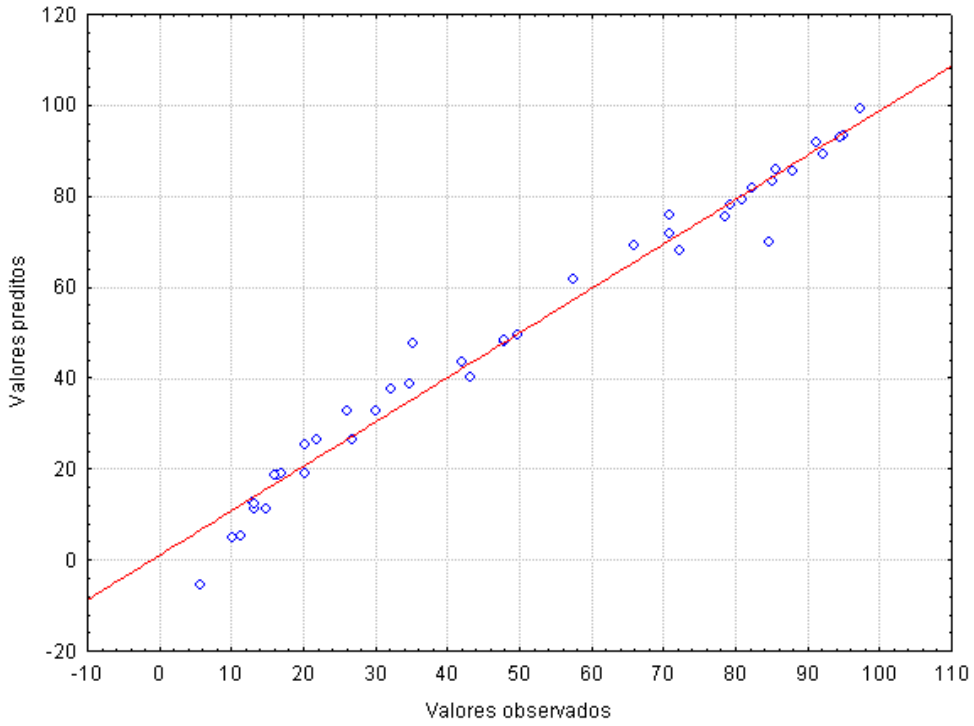

Figura 4.25: Valores preditos pelo modelo e valores observados para a conversão de metano.

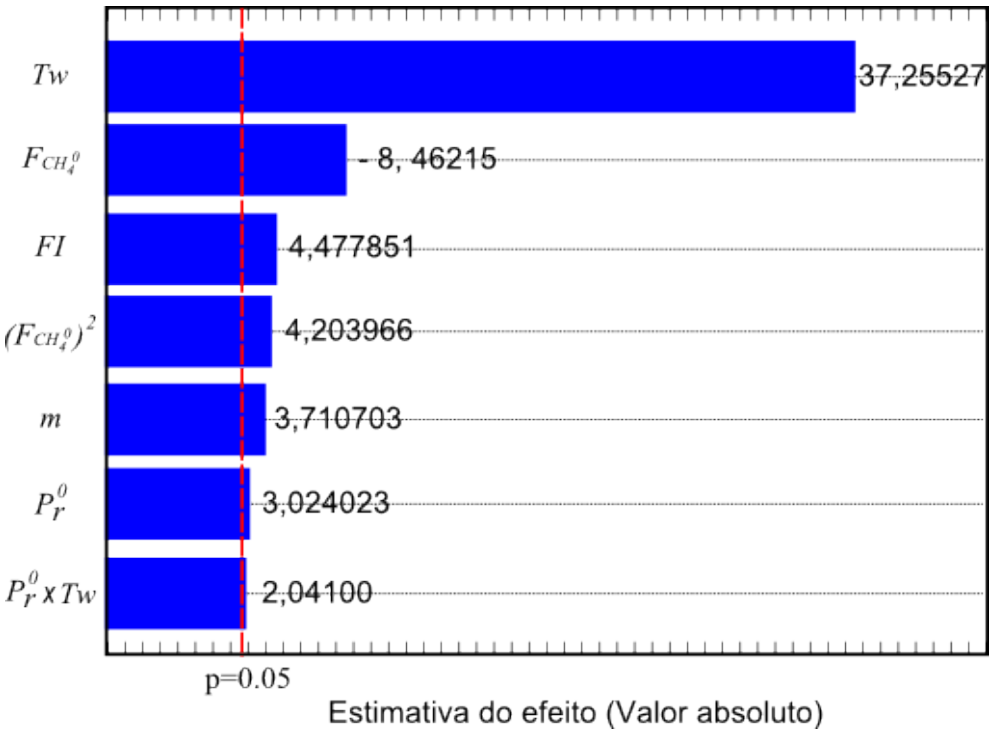

Figura 4.26: Estimativa dos efeitos das variáveis na conversão de metano.

relevante. Observa-se que no caso da recuperação de hidrogênio (Figura 4.28) a variável que mais afeta a recuperação do hidrogênio é pressão, seguida pela vazão de alimentação do metano, temperatura, vazão de gás de arraste e razão de alimentação vapor d'água e metano.

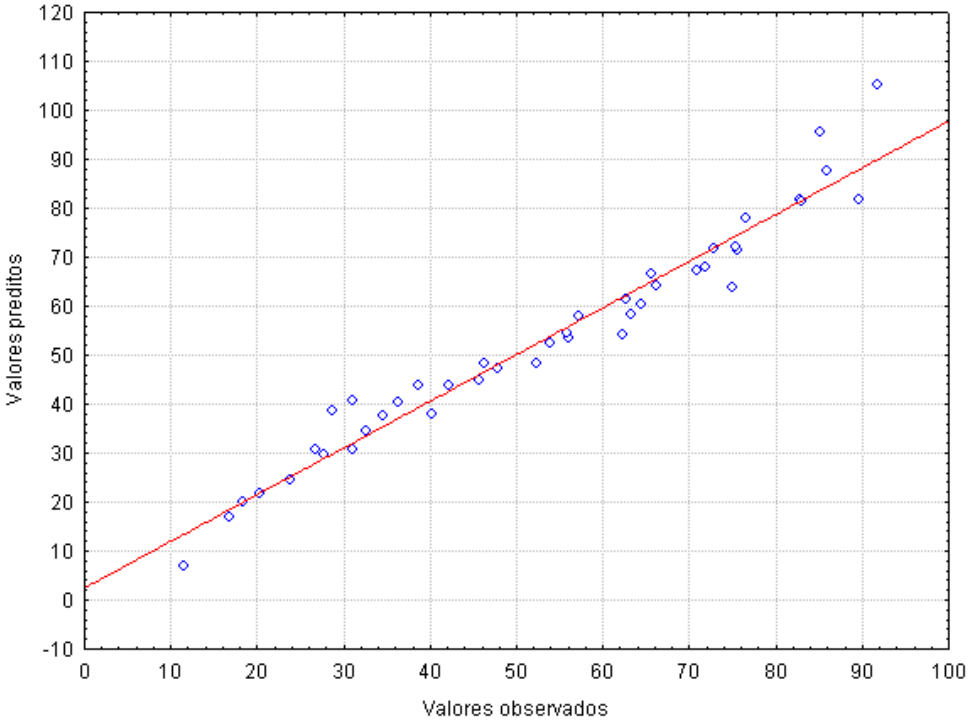

Figura 4.27: Valores preditos e valores observados para a recuperação de hidrogênio.

Outras figuras relacionados a estes ajustes de superfícies de resposta estão no Apêndice B. Em geral não foi obtido nenhum indicativo de tendências nos resíduos, embora os gráficos de distribuição normal tenham apresentado uma ligeira forma de s.

Após o ajuste das superfícies de resposta, o próximo passo foi realizar a otimização usando como modelo do processo as superfícies ajustadas. Para tal, foi utilizado o otimizador NPSOL. O NPSOL é um conjunto de sub-rotinas em Fortran para minimização de uma função continuamente diferenciável sujeita a restrições, as quais pode-se incluir limites das variáveis, restrições lineares e restrições não lineares diferenciáveis, e também pode ser utilizada para otimização irrestrita, restrita por limites e restrita por funções lineares. O NPSOL utiliza o algoritmo de programação sequencial quadrática (SQP), no qual cada direção de procura é a solução de um sub-problema de programação quadrática. Limites, restrições lineares e restrições não lineares são tratadas separadamente. Deste modo, o problema de otimização foi posto da seguinte forma:

Maximizar: $f_{obj} = X_{CH_4} + Y_{H_2}$

Sujeito a: Superfícies de restpostas:

Equação 4.1

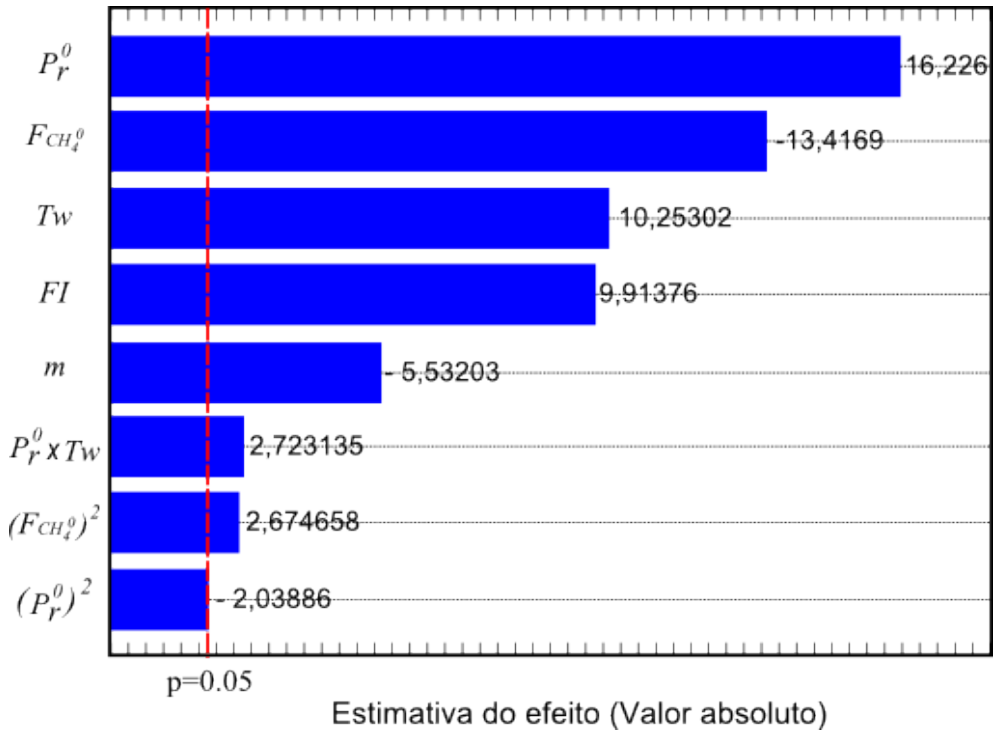

Figura 4.28: Estimativa dos efeitos de cada parâmetro na recuperação do hidrogênio.

Equação 4.2

Limites da conversão e da recuperação:

$$0 \leq X_{CH_4} \leq 100 \tag{4.3}$$

$$0 \leq Y_{H_2} \leq 100 \tag{4.4}$$

Limites das variáveis:

$$-1,596 \leq X_1 \leq 1,596 \quad ; \quad 101325 \leq P_r^0 \leq 506625 \tag{4.5}$$

$$-1,596 \leq X_3 \leq 1,596 \quad ; \quad 2,75 \cdot 10^{-5} \leq FI \leq 1,38 \cdot 10^{-4} \tag{4.6}$$

$$-1,596 \leq X_4 \leq 1,596 \quad ; \quad 573 \leq T_w \leq 873 \tag{4.7}$$

$$-1,596 \leq X_5 \leq 1,596 \quad ; \quad 2,5 \leq m \leq 6 \tag{4.8}$$

As estimativas iniciais foram baseadas na otimização paramétrica. Além do mais, foram utilizadas outras estimativas iniciais de modo a reduzir a probabilidade de se encontrar um máximo local. Neste caso o valor da alimentação de metano foi fixado em $1.0 \cdot 10^{-4} mol/s$ com o objetivo de realizar a otimização nas mesmas condições utilizadas com a DIRCOL.

Também foram fornecidas as primeiras derivadas da função objetivo:

$$\frac{\partial f_{obj}}{\partial X_1} = -16,92 + 6,13 \cdot X_1 - 5,16 \cdot X_4$$

$$\frac{\partial f_{obj}}{\partial X_3} = -12,52$$

$$\frac{\partial f_{obj}}{\partial X_4} = +5,16 \cdot X_1 - 30,85$$

$$\frac{\partial f_{obj}}{\partial X_5} = 1,44$$

Este problema de programação não linear foi resolvido utilizando a sub-rotina em Fortran NPSOL, os valores ótimos para os parâmetros foram:

- $P_r^0(X_1)$= 506625 Pa
- $FI(X_3)$ = $1,375 \cdot 10^{-4}$ mol/s
- T_w (X_4) = 866,4 K
- m (X_5) = 2,5

Foram utilizadas diferentes estimativas iniciais para os parâmetros da otimização com a finalidade de se evitar máximos locais. Todos as estimativas iniciais levaram aos valores ótimos supracitados. Estes valores substituídos nas superfícies de resposta levaram a um valor da função objetivo de 189,31, utilizando estes parâmetros no modelo e integrando obteve-se um valor de conversão de metano de 93,85 % e uma recuperação de hidrogênio de 92,09 %. A soma destes valores leva a um valor de 185,94 que é um valor um pouco inferior ao encontrado pela superfície de respostas com um erro relativo de aproximadamente 1,78 %, este desvio é atribuído ao metamodelo (superfícies de respostas), o qual não representa fielmente o modelo original. Neste caso o valor ótimo da temperatura não foi o extremo. Os valores de conversão e recuperação obtidos estão bem acima daqueles obtidos nas condições padrão, que são 49,26% para a conversão e de 33,75% para a recuperação. Estes valores também são, em geral, maiores do que aqueles reportados para este tipo de reator, como pode ser observado na Tabela 2.2

no final do Capítulo 2. O ajuste das superfícies de resposta também é interessante para se ter uma idéia da sensibilidade do modelo conforme as Figuras 4.26 e 4.28. Por exemplo, para se obter um aumento de conversão de metano, é mais interessante aumentar a temperatura do que aumentar a pressão do reator. Já no caso em que se deseje obter uma maior recuperação de hidrogênio, é interessante trabalhar com a pressão do reator. Também é interessante ressaltar que neste reator com membrana, os parâmetros estudados afetam muito mais a recuperação de hidrogênio do que a conversão de metano.

4.5 Otimização indireta com a subrotina DIRCOL

Nesta seção, dá-se continuidade a otimização, ou seja, o interesse aqui também é maximizar a conversão de metano e recuperação de hidrogênio, porém é utilizado um algoritmo que efetua a otimização na qual o modelo do processo descrito por EDOs é colocado como restrição. Este otimizador é chamado de DIRCOL e é um conjunto de sub-rotinas em Fortran destinadas à solução de problemas de controle ótimo de sistemas descritos por equações diferenciais ordinárias, sujeito a restrições de igualdade ou desigualdade nas variáveis de controle ou de estado. A DIRCOL faz uso do método de colocação direta, e por discretização das variáveis de controle ou estado, o problema de controle ótimo de dimensão infinita é transcrito para uma seqüência (finita) de problemas de programação não linear com restrições (NLPs) as quais são resolvidas pela NPSOL por meio de programação sequencial quadrática (SQP). Além da utilização para determinação de variáveis de controle, pode ser utilizada para determinação de parâmetros operacionais ou de projeto, o que é o caso do problema tratado nesta dissertação. Para a utilização da DIRCOL o usuário deve:

- Implementar as equações diferenciais do modelo na sub-rotina USRDEQ;
- Fornecer a função objetivo na sub-rotina USROBJ;
- Fornecer as estimativas iniciais para as variáveis de estado, controle e parâmetros na sub-rotina USRSTV;
- Fornecer as condições iniciais, os limites inferiores e superiores das variáveis de estado, controle e dos parâmetros no arquivo DATLIM;
- Escolher as opções de otimização no arquivo DATDIM.
  - Objetivo da otimização (iAction);
  - Tolerâncias;
  - Forma de escalonamento das variáveis (iscale);
  - Número de variáveis de estado, de controle e parâmetros de otimização;
  - Numero de pontos de colocação (grid points);
  - Forma de estimativa inicial das variáveis de estado, de controle e dos parâmetros.

Além das opções salientadas, existem outras que não foram citadas por não terem sido utilizadas, maiores detalhes sobre o algoritmo podem ser encontrados no manual do usuário (von Stryk (2002)).

O problema de otimização foi posto da seguinte forma:
Maximizar: $X_{CH_4} + Y_{H_2}$,

Sujeito a:

- Equações do modelo;

$$\frac{df_{CH_4}}{dz} = \frac{r_{CH_4}W}{F_{CH_4^0}} \quad ; \quad f_{CH_4}(0) = 1$$

$$\frac{df_{H_2O}}{dz} = \frac{r_{H_2O}W}{mF_{CH_4^0}} \quad ; \quad f_{H_2O}(0) = 1$$

$$\frac{df_{CO}}{dz} = \frac{r_{CO}W}{F_{CH_4^0}} \quad ; \quad f_{CO}(0) = 1 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{df_{CO_2}}{dz} = \frac{r_{CO_2}W}{F_{CH_4^0}} \quad ; \quad f_{CO_2}(0) = 0$$

$$\frac{df_{H_2}}{dz} = \frac{r_{H_2}W}{4F_{CH_4^0}} - \frac{J_{H_2}A_m}{4F_{CH_4^0}} \quad ; \quad f_{H_2}(0) = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{df_{H_2p}}{dz} = \frac{J_{H_2}A_m}{4F_{CH_4^0}} \quad ; \quad f_{H_{2p}}(0) = 0$$

- Limites dos parâmetros;

$$101325 \leq P_r^0 \leq 506625\,Pa$$

$$573,15 \leq T_w \leq 873,15$$

$$2,75 \cdot 10^{-5} \leq FI \leq 1,375 \cdot 10^{-4}$$

$$2,5 \leq m \leq 6$$

- Limites das variáveis de estado.

$$0 \leq f_{CH_4} \leq 1$$

$$0 \leq f_{H_2O} \leq 1$$

$$0 \leq f_{CO} \leq 1$$

$$0 \leq f_{CO_2} \leq 1$$

$$0 \leq f_{H_2} \leq 1$$

$$0 \leq f_{H_2p} \leq 1$$

Os arquivos DATLIM e DATDIM para o problema de otimização supracitado estão no Apêndice C. Foi utilizada na otimização uma tolerância ótima e uma tolerância de praticabilidade não linear igual a $1,0 \cdot 10^{-3}$, escalonamento automático das variáveis (iscale=0), número inicial de pontos de colocação igual a 15, e equidistantes além das seguintes estimativas iniciais para os parâmetros operacionais: P_r^0 = 506625 Pa, $FI = 1,375 \cdot 10^{-4} mol/s$, T_w = 873,15 K e m = 2,5, estas baseadas nas otimizações realizadas anteriormente. As estimativas para as variáveis de estado foram realizadas por meio das funções não lineares ajustadas ao modelo, tendo como valores dos parâmetros os das condições iniciais. Após a primeira otimização, esta foi refeita algumas vezes com outros valores para as estimativas iniciais para os parâmetros, de modo a aumentar a probabilidade de que o ponto de máximo atingido não seja um ponto de máximo local, a primeira implementação das estimativas está no Apêndice C na sub-rotina USRSTV. Os valores ótimos encontrados foram:

- P_r^0=506625 Pa
- T_w=873,15 K
- FI=$1,375 \cdot 10^{-4}$mol/s
- m=2,779

O valores dos parâmetros P_r^0 e FI foram os mesmos encontrados na otimização paramétrica e com a superfície de respostas. No entanto, o valor de m e T_w diferiram do esperado, o que evidencia o que foi concluído anteriormente: para diferentes valores dos outros parâmetros, o efeito de m também difere e o metamodelo não é 100% representativo. Valores de $F_{CH_4^0}$ menores que $1 \cdot 10^{-4}$ não puderam ser avaliados, devido às características especiais do modelo, provavelmente devido ao tipo de perfil de composição e temperatura apresentados em baixas vazões de alimentação de metano. Esta restrição impede uma efetiva comparação com as outras otimizações realizadas. A otimização com a DIRCOL deve ser tomada com mais credibilidade, uma vez que erros como, por exemplo, de ajuste de um modelo em cima do modelo original que por sua vez já não representa fielmente a realidade, neste caso não existem. Nestas condições ótimas, foram encontradas uma conversão de metano de 96,27% e uma recuperação de hidrogênio de 91,26%, que são menores que aquelas obtidas pela otimização paramétrica, o que é atribuído ao valor da alimentação de metano que é cerca de 20 vezer maior que no outro caso.

Esta otimização apresentou algumas restrições quanto à cinética, o limite mínimo de alimentação de metano e a utilização do modelo completo[5]. O modelo proposto e implementado apresentou-se mal condicionado ou com rigidez. Além disso, esse modelo exibiu altos gradientes de concentração no início do reator. Estes fatos, dentre outras características particulares do

[5]É entendido por modelo completo o modelo com balanço de massa, energia e quantidade de movimento.

modelo, permitiram a utilização da DIRCOL na otimização, apenas no caso em que se faz o uso da cinética de Hou; Hughes (2001) (a qual leva à perfis de composição com gradientes menos intensos) e, utilizando uma vazão de alimentação de metano superior a da condição padrão. A utilização do modelo com apenas o balanço de massa se deve ao fato de que no cálculo das propriedades de gases não ideais existem muitos cálculos recursivos e complexos, sendo que a não utilização do modelo completo é justificada pelo fato de que a contribuição da variação da temperatura e da pressão ao longo do reator afetam a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio em menos de 1%, nas condições operacionais consideradas.

Na Figura 4.29 são mostrados os perfis de conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator, com os melhores valores dos parâmetros de operação encontrados pela otimização com a DIRCOL. Observa-se que, na otimização com a DIRCOL ($F_{CH_4^0} = 1 \cdot 10^{-4} mol/s$),

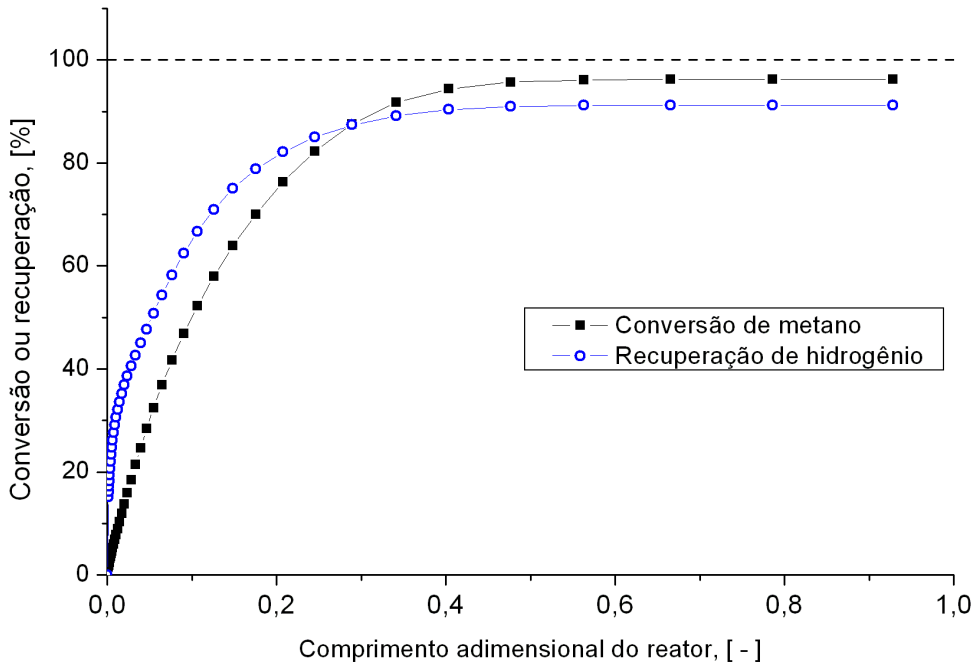

Figura 4.29: Perfil de conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator, nas condições ótimas de operação (P_r^0=506625 Pa, T_w=873,15 K, FI=$1,375 \cdot 10^{-4}$ mol/s e m=2,779.

o perfil de conversão do metano é bem mais suave. Além disso, este é um aspecto que deve ser avaliado tanto do ponto de vista de representatividade do modelo quanto do ponto de vista econômico. Embora o modelo tenha sido validado, este não o foi para diferentes vazões de alimentação de metano, o que seria interessante para a verificação se estes tipos de perfis ocorrem no reator experimental também, ou se é o fato de atingir o equilíbrio que dá esta representatividade ao modelo. Do ponto de vista econômico seria interessante incorporar na função objetivo um aspecto econômico, pois como ressaltado por Petersen et al. (1998), um dos empecilhos à viabilidade econômica dos reatores com membrana é o alto custo da membrana. Assim, poder-se-ia ponderar a produção de hidrogênio, com os respectivos custos. Por exemplo, nas

condições ótimas encontradas pela otimização paramétrica com uma conversão de metano de 99,99% e uma recuperação de hidrogênio de 99,01% está se produzindo $1,98 \cdot 10^{-5} mol/s$ de hidrogênio semi-puro (hidrogênio+gás de arraste). Em contrapartida, com os valores ótimos de operação encontrados na otimização utilizando a DIRCOL ($X_{CH_4} = 96,27\%$ e $Y_{H_2} = 91,26\%$) consegue-se uma produção de hidrogênio de $3,5 \cdot 10^{-4} mol/s$, cerca de dezessete vezes maior, utilizando o mesmo reator. Portanto, do ponto de vista econômico, deve-se avaliar qual é o fator decisivo: o custo do equipamento ou o custo dos reagentes. Pois, dependendo do caso, pode ser mais viável produzir mais hidrogênio, mesmo obtendo-se menor conversão de metano. Entretanto, a análise realizada neste trabalho ficará restrita à produção de hidrogênio, ou seja, quanto a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio. Para efeito de comparação foram calculados os valores de conversão e recuperação nas condições padrão e alterando o valor da alimentação de metano para $1 \cdot 10^{-4} mol/s$. Nestas condições, a conversão de metano foi de 41,57% e a recuperação de hidrogênio foi de 11,90%. Portanto, nas condições ótimas obtidas com a DIRCOL, obteve-se uma conversão 2,3 vezes maior e uma recuperação 7,67 vezes maior. Nessas condições ótimas, a conversão de metano foi maior que a grande maioria reportada na literatura e apresentados na Tabela 2.2, neste caso os valores ótimos de conversão só foram inferiores aqueles dos trabalhos de Chen et al. (2008) e Tong et al. (2005), salvo as características específicas de cada reator.

4.6 Conclusões

Em geral, as conversões de metano obtidas por meio do modelo proposto apresentaram boa concordância com as obtidas experimentalmente por Shu et al. (1994), em diferentes pressões, temperaturas e razões de alimentação de vapor d'água/metano. Essa concordância com os valores experimentais foi obtida tanto com a cinética intrínseca de Froment; Xu (1989a), quanto com a cinética de Hou; Hughes (2001), sendo que a utilização dessas duas cinéticas levaram à valores de conversão de metano e recuperação de hidrogênio muito próximos, diferindo apenas em termos de perfis. Foram obtidos perfis mais amenos quando utilizada a cinética de Hou; Hughes (2001), fato que, também, foi observado nos perfis de temperatura. A queda de pressão no leito catalítico foi de aproximadamente 60 Pa, nas condições padrão. Quando compararam-se as conversões de metano e as recuperações de hidrogênio obtidas utilizando o modelo com balanço de massa, energia e quantidade de movimento, com aquelas obtidas utilizando o modelo com apenas balanço de massa, não se obtiveram diferenças significativas: o erro ficou restrito a um valor máximo de 1,08%. Entretanto, tal diferença pode ser significativa quando o propósito é realizar a otimização das condições operacionais, além do fato de poder ser maior em outras condições operacionais consideradas. Ademais, como um dos objetivos deste trabalho é desenvolver um modelo que possa facilmente ser adaptado à outras reações, para as quais o balanço de energia possa ser importante, ele foi considerado. Por meio do estudo do efeito de cinco

importantes parâmetros de operação dos reatores com membrana, pôde-se realizar a otimização paramétrica do reator. Com os melhores valores destes parâmetros obteve-se uma conversão de metano de 99,99% e uma recuperação de hidrogênio de 96,83%, que representam ganhos acima de 49 e 33% respectivamente, com relação àqueles obtidos nas condições padrão. Utilizando uma superfície de resposta para representação simplificada do modelo foi possível realizar a otimização por meio de um otimizador baseado no gradiente (NPSOL). Esta otimização levou a valores próximos ao obtidos com o uso da DIRCOL. Obtiveram-se uma conversão de metano de cerca de 93,85% e uma recuperação de hidrogênio de aproximadamente 92,09%. Utilizando o otimizador DIRCOL para realizar a mesma otimização, fez-se necessário fixar o valor da alimentação de metano e, utilizando os outros quatro parâmetros como variáveis de escolha, foi possível chegar à uma conversão de metano de 96,27% e uma recuperação de hidrogênio de 91,26%, com uma vazão molar de alimentação de metano cerca de vinte vezes maior do que aquela encontrada por meio da otimização paramétrica.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusões

Por meio da literatura, foi verificado que a maioria dos modelos de reatores com membrana não levam em conta a queda de pressão no leito catalítico nem a variação de temperatura ao longo do reator. Alguns trabalhos, os quais levam estes fatores em consideração, indicam que modelos com ausência do balanço de energia e queda de pressão superestimam a performance do reator e, portanto, foi proposto um modelo com balanço de massa, energia e quantidade de movimento. Neste trabalho, medindo a performance do reator em termos de conversão de metano e recuperação de hidrogênio, foi verificado que para o caso de um reator em escala de laboratório um modelo com balanço de massa, energia e quantidade de movimento difere do modelo que tem apenas o balanço de massa em menos de 1% na média. Entretanto, tal diferença pode ser significativa quando o propósito é realizar a otimização das condições operacionais, além do fato de poder ser maior em outras condições operacionais consideradas. Ademais, como um dos objetivos deste trabalho é desenvolver um modelo que possa facilmente ser adaptado a outras reações, para as quais o balanço de energia possa ser importante, ele foi considerado.

A validação do modelo foi realizada utilizando dados experimentais da literatura para um reator, em escala de laboratório. A comparação foi realizada em termos de conversão de metano no final do reator a diferentes pressões e temperaturas de operação e diferentes razões de alimentação de vapor/metano. Em geral, os resultados obtidos por meio do modelo se aproximaram bastante dos resultados experimentais, tanto para o modelo com a cinética do Froment quanto para o modelo com a cinética do Hou. Também foi observado que os perfis de composição de temperatura sofrem uma brusca queda no início do reator, e em cerca de 20% do reator não ocorre mais variação na composição, nas condições consideradas padrão de operação por Shu et al. (1994) no reator experimental. O modelo utilizando a cinética de Hou apresentou um perfil um pouco mais suave nas mesmas condições, sendo este fato também observado no perfil de temperatura. Uma queda de cerca de 100 °C no início do reator é atribuída, de acordo com

a literatura, às altas taxas reacionais, que devido à alta endotermicidade da reação, levam a este tipo de perfil. Foi obtida uma queda de pressão no leito de 60 Pa, o que é um valor desprezível e é da mesma ordem de grandeza de alguns valores reportados para reatores reais em escala de laboratório.

Os efeitos da pressão de entrada do reator (P_r^0), da vazão molar de alimentação de metano ($F_{CH_4^0}$), da temperatura externa ao reator (T_w), da vazão molar de gás de arraste (FI) e da razão de alimentação vapor/metano (m) na conversão de metano e na recuperação de hidrogênio foram avaliados parametricamente. As seguintes conclusões foram encontradas:

i- O aumento da temperatura externa do reator, da pressão de entrada do reator e da vazão molar de gás de arraste leva a aumento da X_{CH_4} e da Y_{H_2}.

ii- A redução da vazão molar de alimentação de metano implica acréscimo na X_{CH_4} e na Y_{H_2}.

iii- Um acréscimo na razão de alimentação vapor/metano (m) implica acréscimo na X_{CH_4} e redução na Y_{H_2}, porém, $X_{CH_4} + Y_{H_2}$ aumenta com o aumento de m nas condições padrão e reduz com os valores dos outros parâmetros nas condições extremas.

Este fato mostrou que as interações entre as variáveis são importantes. Obteve-se a maior conversão de metano e recuperação de hidrogênio com T_w = 600°C, P_r^0 = 506,625 kPa, FI = 0,0001375 mol/s, $F_{CH_4^0} = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/s e m = 2,5, sendo X_{CH_4} e Y_{H_2} iguais a 99,99 e 99,01% respectivamente, o que representa um ganho de aproximadamente 50% na conversão e de 66% na recuperação quando comparado com as condições padrão de operação.

Após mostrar que as interações entre as variáveis são importantes, partiu-se para um método de otimização que considerasse tais interações. Foi então utilizada uma superfície de respostas para representação do modelo original. Utilizou-se um planejamento composto central para promover o ajuste das superfícies utilizando as mesmas cinco variáveis anteriores. Foram ajustadas duas superfícies de resposta, uma para a conversão de metano e outra para a recuperação de hidrogênio. As superfícies apresentaram um ajuste regular aos dados do modelo com coeficientes de correlação de 0,973 para a conversão e de 0,942 para a recuperação, não apresentando nenhuma tendência específica nos resíduos. Com base nesse ajuste e com um intervalo de confiança de 95%, foi observado que:

i- A variável que mais afeta a conversão de metano é a temperatura, seguida pela vazão de alimentação de metano.

ii- As cinco variáveis afetam significativamente a recuperação de hidrogênio, e a pressão (P_r^0) é a mais significante.

iii- As interações entre estas variáveis, bem como, o efeitos quadráticos pouco afetaram X_{CH_4} e Y_{H_2}.

Como resultado da otimização das superfícies ajustadas chegou-se a conclusão que, os melhores valores de operação são os maiores valores possíveis de operação para P_r^0 e FI; o valor de 866,4 K para T_w e o menor valor possível para m, ou seja, T_w = 866,4 K, P_r^0 = 506,625 kPa, FI = $1,375 \cdot 10^{-4}$ mols/s e m = 2,5, com $F_{CH_4^0}$ fixo em $1,0 \cdot 10^{-4} mol/s$. Nesta otimização foram obtidas uma conversão 93,85% e uma recuperação de 92,09%.

A otimização utilizando o otimizador DIRCOL não pode ser realizada para os mesmos parâmetros anteriores, provavelmente devido ao tipo de perfil encontrado para baixas vazões molares de metano, gerando erros de domínio nas variáveis de estado. Neste caso só foi possível realizar a otimização fixando o valor de $F_{CH_4^0}$ em $1 \cdot 10^{-4} mol/s$, aproximadamente 3 vezes maior que o valor adotado como padrão de operação. Os valores ótimos encontrados foram: P_r^0 = 506625 Pa, T_w = 873,15 K, $FI = 1,375 \cdot^{-4} mol/s$ e m = 2,779. Os três primeiros valores foram os previstos pelos outros métodos, porém o valor de m diferiu mostrando que nestas condições o extremo não é o melhor valor. Nas condições ótimas, obteve-se uma conversão de metano de 96,27% e uma recuperação de hidrogênio de 91,26% que são menores que aquelas encontradas por meio da otimização paramétrica, porém para uma vazão de metano maior.

A análise foi realizada do ponto de vista de conversão de metano e recuperação de hidrogênio, neste sentido os melhores valores de operação são T_w = 600°C, P_r^0 = 506,625 kPa, FI = $1,375 \cdot 10^{-4}$ mols/s, $F_{CH_4^0} = 5 \cdot 10^{-6}$ mols/s e m = 2,5. Entretanto, este cenário pode não permanecer caso seja adotada outra função objetivo que leve em consideração, por exemplo, fatores econômicos.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar a otimização levando em consideração fatores econômicos da produção de hidrogênio;
- Resolver o problema de otimização em outras condições e com outros valores de $F_{CH_4^0}$;
- Comparar os resultados obtidos com o modelo e valores experimentais, em uma unidade experimental;
- Verificar o regime de operação do reator por meio do cálculo do módulo de Thiele para o sistema;
- Utilizar, na derivação do modelo, equações de balanço de massa que levem em consideração o efeito difusional no interior das partículas de catalisador.

Bibliografia

ALVES S. C.: *Reforma a vapor de metano para produção de hidrogênio: estudo termodinâmico e protótipo de modelo matemático de reator com membrana*, Uberlândia, UFU, 220p., 2005.

ASSABUMRUNGRAT, S.; SUKSOMBOON, K.; PRASERTHDAM, P.; TAGAWA, T.; GOTO, S. :*Simulation of a Palladium Membrane Reactor for Dehydrogenation of Ethylbenzene*, Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 35, n.3, p.263-273, 2002.

BAKER, R. K.*Membrane Technology and Applications.* 2. ed. Rardcover. p. 552, 2004.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.*Fenómenos de transporte: Un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*. Trad. de Prof. Dr. Fidel Mato Vázquez. Barcelona: Reverte, 1982.

BRYSON, A. E. JR.; HO, Y.*Applied Optimal Control: OPTIMIZATION, ESTIMATION, AND CONTROL.* Waltham, MA: Blaisdell. p. 481, 1975.

CARAVELLA, A.; DI MAIO, F. P.; DI RENZO, A.: *Optimization of membrane area and catalyst distribution in a permeative-stage membrane reactor for methane steam reforming*, Journal of Membrane Science, v.321, p.209-221, 2008.

CHEN, Y.; WANG, Y.; XU, H.; XIONG, G.: *Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor*, Applied Catalysis B: Environmental, v.80, p.283-294, 2008.

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

DE FALCO, M. T.; DI PAOLA, L.; MARRELLI, L.; NARDELLA, P. : *Simulation of large-scale membrane reformers by a two-dimensional model*, Chemical Engineering Journal, v.128, p.115-125, 2006.

DE FALCO, M.; NARDELLA, P.; MARRELLI, L.; DI PAOLA, L.; BASILE, A.; GALLUCCI, F.: *The effect of heat-flux profile and of other geometric and operating variables in designing industrial membrane methane steam reformers*, Chemical Engineering Journal, v.138, p.442-451, 2008.

FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F.B.; CASSINELLI, W. H.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C.: *The effect of ceria content on the properties of* $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ *catalysts for steam reforming of methane*, Applied Catalysis A: General, v.316, p.107-116, 2007.

FERNANDES, F. A. N.; JR. A. B. S.: *Methane steam reforming modeling in a palladium membrane reactor*, Fuel, v.85, p.569-573, 2006.

FOGLER, H. S.*Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. Trad. de Flávio Faria de Moraes e Luismar Marques Porto. 3ª ed. LTC. 2002. 892p.

FROMENT, G. F.; XU, J.: *Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics*, AIChE Journal, v. 35, n.1, p.88-96, 1989.

FROMENT, G. F.; XU, J.: *Methane Steam Reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation*, AIChE Journal, v. 35, n.1, p.97-103, 1989.

FROMENT, K.; BISCHOFF, K. B.*Chemical Reactor Analysis and Design.*[S.1.]: John Wiley, New York, 1990.

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, p.611-617, 2004a.

GALLUCCI, F.; PATURZO, L.; FAMA, A.; BASILE, A. : *Experimental Study of the Methane Steam Reforming Reaction ia a Dense Pd/Ag Membrane Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res., v.43, p.928-933, 2004b.

GALLUCCI, F.; COMITE, A.; CAPANNELLI, G.; BASILE, A. : *Steam Reforming of Methane in a Membrane Reactor: An Industrial Case Study*, Ind. Eng. Chem. Res., v.45, p.2994-3000, 2006.

GALLUCCI, F.; DE FALCO, S.; MARRELLI, L.; BASILE, A. : *The effect of the hydrogen flux pressure and temperature dependence factors on the membrane reactor performances*, International Journal of Hydrogen Energy, 2007 *doi:10.1016/j.ijhydene.2007.03.039*.

GIELENS, F. C.; TONG, H. D.; VORSTMAN, M. A. G.; KEURENTJES, J. T. F.: *Measurement and modeling of hydrogen transport through high-flux Pd membranes*, Journal of Membrane Science, v.289, p.15-25, 2007.

Gill, P. E.; Murray, W.; Saunders, M. A.; Wright, M. H.(1986) User's Guide for NPSOL (Version 4.0): A Fortran package for nonlinear programming, SOL 86-2.

HANGOS, K.M.; CAMERON, I. T.*Process Modeling and Model Analysis*. Academic Press. 2001. 543p.

HARA, S.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E.*Limit conversion of a palladium membrane reactor using counter-current sweep gas on methane steam reforming*. Desalination. v. 200, p. 708-709, 2006.

HOU, K. ; HUGHES, R.: *The kinetics of methane steam reforming over a* $Ni/\alpha - Al_2O_3$ *catalyst*, Chemical Engineering Journal, v. 82, p.311-328, 2001.

ISMAIL, A. F.; KUSWORO, T. D.; MUSTAFA, A.; HASBULLA, H.: *Understanding the solution-diffusion mechanism in gas separation membrane for engineering students*, Regional Conference on Engineering Education RCEE 2005, 12-13 Dec 2005, Johor, Malaysia.

JØRGENSEN, S. L.; NIELSEN, P. E., LEHRMANN, P.: *Steam reforming of methane in a membrane reactor*, Catalysis Today, rever v.25, p.303-307, 1995.

KLEINERT, A.; GRUBERT, G.; PAN, X.; HAMEL, C.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.; CARO, J. *Compatibility of hydrogen transfer via Pd-membranes with the rates of heterogeneously catalysed steam reforming*, Catalysis Today, v.104, n.2, p.267-273, 2005.

KAY, B. D.; PEDEN, C. H. F., GOODMAN, D. W.: *Kinetics of hydrogen absorption by Pd(110)*, Physical Review B, v.34, n.2, p.817-822, 1986.

LIN, Y.; LIU, S.; CHUANGA, C.; CHUB, Y.: *Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the converion of methane steam reforming: experimental and modeling*, Catalysis Today, v. 82, p.127-139, 2003.

LISBOA, J. S.; SANTOS, D. C. R. M.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B.: *Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts*, Catalysis Today, v. 101, p.15-21, 2005.

LU, G. Q.; DINIZ DA COSTA, J. C.; DUKEC, M.; GIESSLER, S.; SOCOLOWE, R.; WILLIAMS, R. H.; KREUTZE, T.: *Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective*, Journal of Colloid and Interface Science, v.314, p.589-603, 2007.

MARIGLIANO, G.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E.: *Effect of energy transport on a palladium-based membrane reactor for methane steam reforming process*, Catalysis Today, v. 67, p.85-99, 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E.*Planejamento e otimização de experimentos*. 2.ed. Editora UNICAMP.

OHMORI, W. Y. T.; YAMAMOTO, T.; ENDO, A.; NAKAIWA, M.; ITOH, N.: *Optimal design and operation of methane steam reforming in a porous ceramic membrane reactor for hydrogen production*, Chemical Engineering Science, v.62,No. 18, p.5627-5631, 2007.

OHMORI, W. Y. T.; YAMAMOTO, T.; ENDO, A.; NAKAIWA, M.; HAYAKAWA, T.; ITOH, N.: *Simulation of a porous ceramic membrane reactor for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy,v.30,No. 10, p.1071-1079, 2005.

OGDEN, J. M.: *Review of small stationary reformers for hydrogen production*, Report no. IEA/H2/TR-02/002. Princeton, USA: Princeton University: 2001.

PATEL, K. S.; SUNOL, A. K.: *Modeling and simulation of methane steam reforming in a thermally coupled membrane reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, v.32, p.2344-2358 , 2007.

PETERSEN, K. A.; NIELSEN, C. S.; JØRGENSEN, S. L.: *Membrane reforming for hydrogen*, Catalysis Today, v. 46, p.193-201, 1998.

POLING, B. E.; M. PRAUSNITS. M. J., O'CONNELL, J. P.*The Properties of Gases and Liquids* 5. ed. McGraw-Hill. 2004.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.*Catalysis: Science and Technology*. v. 5, Capítulo 1, 1984.

ROUSSEAU, R. W.*Handbook of Separation Process Technology*. United States of America. 1987.

SANDLER, S. I.*Chemical and Engineering Thermodynamics*. New York : Wiley, 2nd. ed., 1977.

SCOTT, K.*Handbook of Industrial Membranes*. Oxford:Elsevier. 1995.

SHU, J.; GRANDJEAN, P. A.; KALIAGUINE, S.: *Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors*, Applied Catalysis A: General, v.119, p.305-325, 1994.

SIRKAR, K. K.; SHANBHAG, P. V.; KOVVALI, A. S.: *Membrane in a Reactor: A Functional Perspective*, Indrustry Engineering Chemical Res., v. 38, p.3715-3737, 1999.

SJARDIN, M.; DAMEN, K. J.; FAAIJ, A. P. C.: *Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector*, Energy, v.31, p.2523-2555, 2006.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.*Introdução à termodinâmica da engenharia química*. Trad. de Prof. Eduardo March Queiroz e Prof. DSc. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. LTC: 2000.

SONG, C.: *Overview of Hydrogen Production Options for Hydrogen Energy Development, Fuel-Cell Fuel Processing and Mitigation of CO_2 Emissions*. In: 20th International Pittsburgh Coal Conference, 20 ,Pittsburgh(USA), 2003.

STANKIEWICZ, A. I.; MOULIJN, J. A.: *Process Intensification: Transforming Chemical Engineering*, Chemical Engineering Progress, p.22-34, 2000.

TONG, J.; MATSUMURA, Y.; SUDA, H.; HARAYA, K.: *Experimental Study of Steam Reforming of Methane in a Thin (6 μM) Pd-Based Membrane Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res., v. 44, p.1454-1465, 2005.

UEMIYA, S.: *Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor*, Topics in Catalysis, v. 29, p.79-84, 2004.

UNEMOTO, A.; KAIMAI, A.; SATO, K.; OTAKE, T.; YASHIRO, K.; MIZUSAKI, J.; KAWADA, T.; TSUNEKI, T.; SHIRASAKI, Y.; YASUDA, I.: *Surface reaction of hydrogen on a palladium alloy membrane under co-existence of H_2O, CO, CO_2 or CH_4*, International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p.4023-4029, 2007. 32(16),4023-4029(2007.11)

von STRYK, O.(2002) User's Guide for DIRCOL - A Direct Collocation Method for the Numerical Solution of Optimal Control Problems, Version 2.1 of November 1999 (Updated: April 2002).

WIELAND, S.; MELIN, T.; LAMM, A. : *Membrane reactors for hydrogen production*, Chemical Engineering Science, v.57, p.1571-1576, 2002.

Apêndice A

Valores obtidos no planejamento composto central

Tabela A.1: Planejamento composto central

X_{CH_4}	Y_{H_2}	P_r^0 (kPa)	$F_{CH_4^0}$ (mol/s)	FI (mol/s)	T_w(K)	m
20,305	30,968	177,001	3,380E-05	4,804E-05	629,165	3,154
20,305	30,968	177,001	3,380E-05	4,804E-05	629,165	5,346
70,905	56,042	177,001	3,380E-05	4,804E-05	817,135	3,154
82,424	42,118	177,001	3,380E-05	4,804E-05	817,135	5,346
21,897	63,364	177,001	3,380E-05	1,170E-04	629,165	3,154
26,136	52,382	177,001	3,380E-05	1,170E-04	629,165	5,346
85,131	75,566	177,001	3,380E-05	1,170E-04	817,135	3,154
92,196	62,769	177,001	3,380E-05	1,170E-04	817,135	5,346
11,350	16,729	177,001	1,137E-04	4,804E-05	629,165	3,154
14,937	11,458	177,001	1,137E-04	4,804E-05	629,165	5,346
57,549	27,819	177,001	1,137E-04	4,804E-05	817,135	3,154
72,186	18,282	177,001	1,137E-04	4,804E-05	817,135	5,346
13,051	32,649	177,001	1,137E-04	1,170E-04	629,165	3,154
16,448	23,743	177,001	1,137E-04	1,170E-04	629,165	5,346
66,050	47,878	177,001	1,137E-04	1,170E-04	817,135	3,154
78,568	34,628	177,001	1,137E-04	1,170E-04	817,135	5,346
16,964	66,256	430,949	3,380E-05	4,804E-05	629,165	3,154
20,241	55,782	430,949	3,380E-05	4,804E-05	629,165	5,346
85,597	86,014	430,949	3,380E-05	4,804E-05	817,135	3,154
91,320	76,639	430,949	3,380E-05	4,804E-05	817,135	5,346
26,767	82,846	430,949	3,380E-05	1,170E-04	629,165	3,154
30,156	75,315	430,949	3,380E-05	1,170E-04	629,165	5,346
94,932	91,801	430,949	3,380E-05	1,170E-04	817,135	3,154
97,426	85,118	430,949	3,380E-05	1,170E-04	817,135	5,346
10,136	36,285	430,949	1,137E-04	4,804E-05	629,165	3,154

Continua na próxima página

Tabela A.1: Continuação

X_{CH_4}	Y_{H_2}	P_r^0 (kPa)	$F_{CH_4^0}$ (mol/s)	FI (mol/s)	T_w(K)	m
13,107	26,799	430,949	1,137E-04	4,804E-05	629,165	5,346
70,893	75,054	430,949	1,137E-04	4,804E-05	817,135	3,154
79,282	62,390	430,949	1,137E-04	4,804E-05	817,135	5,346
13,235	57,232	430,949	1,137E-04	1,170E-04	629,165	3,154
16,060	46,220	430,949	1,137E-04	1,170E-04	629,165	5,346
80,987	83,108	430,949	1,137E-04	1,170E-04	817,135	3,154
87,877	72,814	430,949	1,137E-04	1,170E-04	817,135	5,346
42,156	53,841	303,975	7,375E-05	8,250E-05	723,150	4,250
43,282	20,245	101,325	7,375E-05	8,250E-05	723,150	4,250
47,877	71,931	506,625	7,375E-05	8,250E-05	723,150	4,250
84,760	89,613	303,975	1,000E-05	8,250E-05	723,150	4,250
35,320	38,637	303,975	1,375E-04	8,250E-05	723,150	4,250
32,261	28,630	303,975	7,375E-05	2,750E-05	723,150	4,250
49,874	65,666	303,975	7,375E-05	1,375E-04	723,150	4,250
5,616	40,316	303,975	7,375E-05	8,250E-05	573,150	4,250
94,567	70,950	303,975	7,375E-05	8,250E-05	873,150	4,250
34,694	64,537	303,975	7,375E-05	8,250E-05	723,150	2,500
47,878	45,648	303,975	7,375E-05	8,250E-05	723,150	6,000

Apêndice B

Figuras dos ajustes das superfícies de resposta

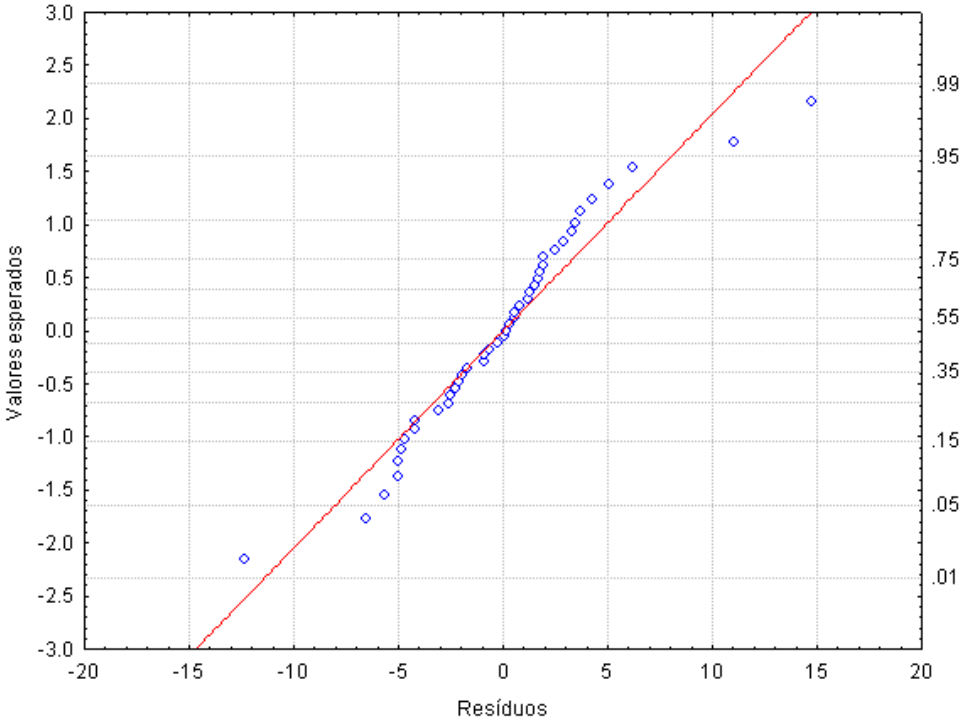

Figura B.1: Valores esperados pela distribuição normal vs resíduos para a conversão de metano

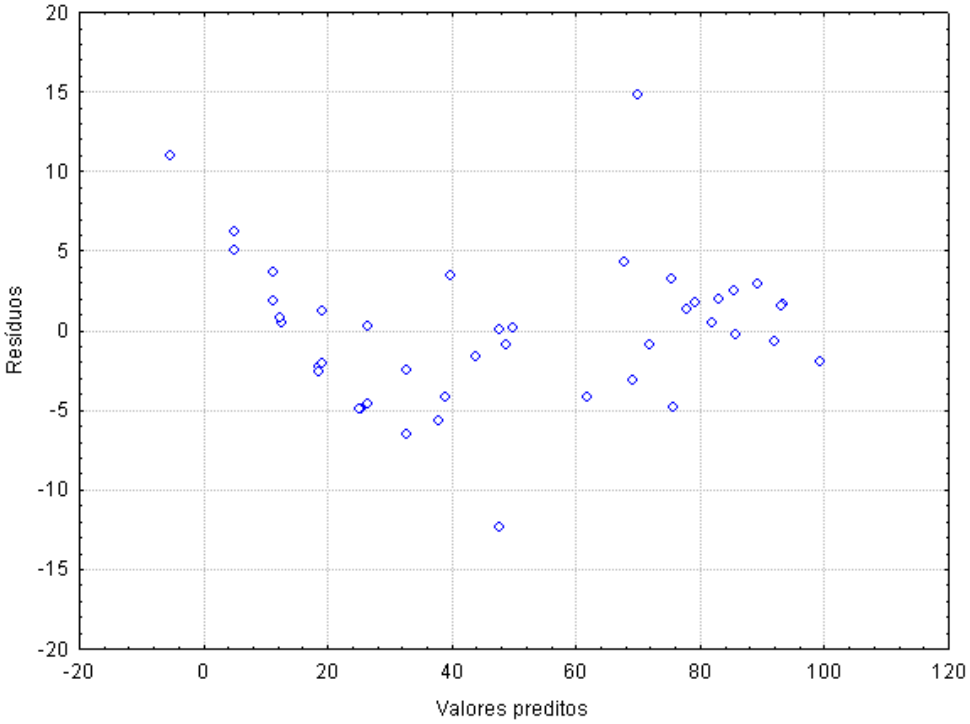

Figura B.2: Valores preditos vs resíduos para a conversão de metano

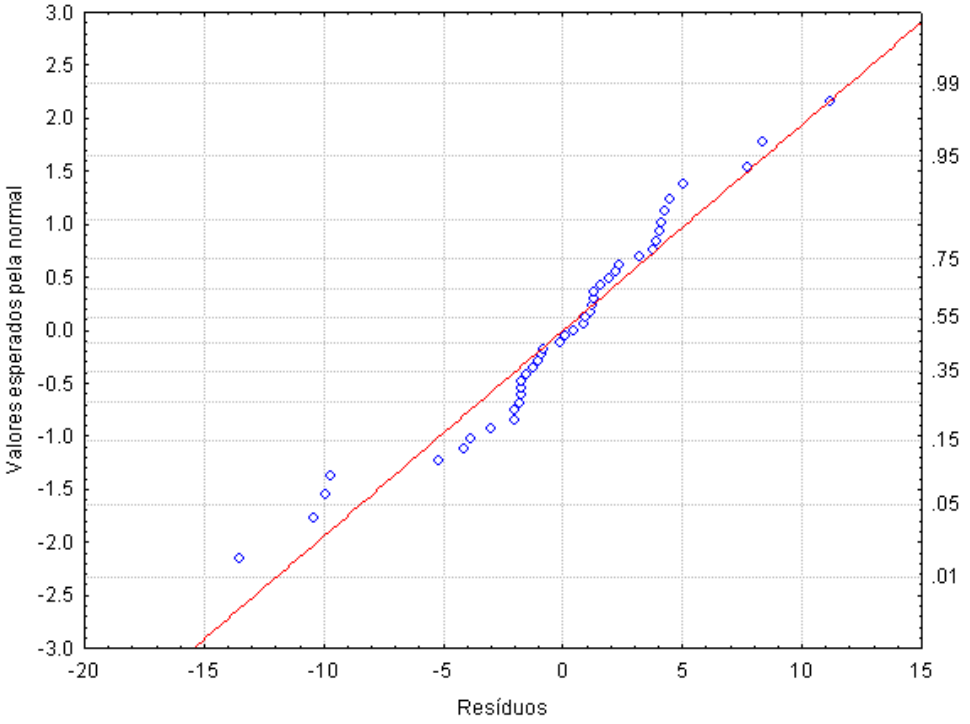

Figura B.3: Valores esperados pela distribuição normal vs resíduos para a recuperação de hidrogênio

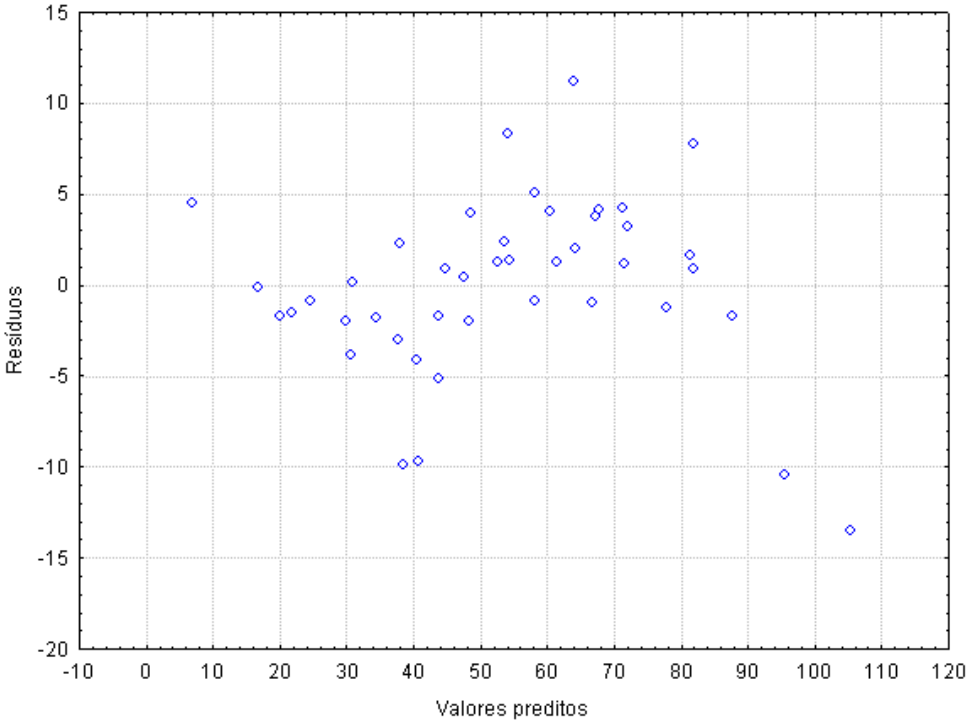

Figura B.4: Valores preditos vs resíduos para a recuperação de hidrogênio

Apêndice C

Arquivo Datlim

```
************************************************************************
*                           file  DATLIM                               *
* (prescribed values at initial time, final time and switching points, *
*         lower and upper bounds for all variables X, U, P, E)         *
************************************************************************
*
*  the NX values of X(1) through X(NX) at E(1)=T0, E(M)=TF are
1 , 0, 1.0D0
1 , 0, 1.0D-5
1 , 0, 0.0D0
1 , 0, 0.0001
1 , 0, 1.0D0
1 , 0, 0.0D0
*  the LU values of U(1) through U(LU) at E(1)=T0, E(M)=TF are
*0 , 0
*0 , 0
*0 , 0
* 1. switching point E(2):
* ------------------------
*  the NX values of X(1) through X(NX) at the switching point are
* ...
*  the LU values of U(1) through U(LU) at the switching point are
*
* 2. switching point E(3):
* ------------------------
*  the NX values of X(1) through X(NX) at the switching point are
* ...
*  the LU values of U(1) through U(LU) at the switching point are
* ...
*
*  the lower and upper bounds of the events E(2),...,E(M)=TF are
```

```
*  ------------------------------------------------------------
*    MIN      ,      MAX
   1.0E0      ,   1.0E0
*
*  1. phase:
* ---------
*  the NX lower and upper bounds of the state variables X are
*  X(I)MIN    ,    X(I)MAX
     0.D0     , +1.0D0
     0.D0     , +1.0D0
     0.D0     , +1.0D0
     0.D0     , +1.0D0
     0.D0     , +1.0D0
     0.D0     , +1.0D0
*
*  the LU lower and upper bounds of the control variables U are
*  U(K)MIN    ,    U(K)MAX
*
*  2. Phase:
* ---------
*  the NX lower and upper bounds of the state variables X are
*  X(I)MIN    ,    X(I)MAX
*
*  the LU lower and upper bounds of the control variables U are
*  U(K)MIN    ,    U(K)MAX
*
*
*  the LP lower and upper bounds of the control parameters P are
*  ------------------------------------------------------------
*  P(K)MIN    ,    P(K)MAX
    101325    ,    506625
    1.0D-5    ,    1.375D-4
    573.15    ,    873,15
       2.5    ,    6.0
    1.0D-4    ,    1.375D-4
*23456789012345678901234567890123456789012345678901234567890123456789012
```

Arquivo datdim

```
*********************************************************************
*                           file  DATDIM                            *
*       (dimensions of the parameterized optimal control problem)   *
```

```
************************************************************************
*
* NAME of the OPTIMAL CONTROL PROBLEM
* -----------------------------------
*23456789012345678901234567 89* (<-- max. length of name)
Reator Membrana Simp Prod H2
*
* iAction:
* -------
*  - OPTIMIZATION using NPSOL ..................................... (0)
*  - a check of all dimensions of feasibility ..................... (1)
*  - a check of subroutines & computation of starting trajectory . (2)
* or computation of a FEASIBLE TRAJECTORY by
*  - objective min-max1 / use NPOPT ............................... (3)
*  - objective min-max1 / use NPSOL ............................... (4)
*  - objective min-max2 / use NPSOL ............................... (5)
* or actions involving SNOPT:
*  - OPTIMIZATION        using NPOPT ............................ (6)
*  - OPTIMIZATION        using SNOPT (dense Jacobian)............. (7)
*  - OPTIMIZATION        using SNOPT (sparse Jacobian)............ (8)
*  - FEASIBLE TRAJECTORY using SNOPT (sparse Jacobian)............ (9)
*
* iAction, MajItL = ?,?
*
0, -1
* 1
* 2, -1
* 4, -1
* 5, -1
* 6, -1
* 7, -1
*
* 8, -10
*
* Optional SQP-Parameters:
* ------------------------
*  Optimality Tolerance             EPSOPT = ?
1.0E-3
*
*  Nonlinear Feasibility Tolerance  EPSNFT = ?
1.0E-3
```

```
*
*  Major Print Level (0, 5 or 10)          = ?
10
*
* which SCALINGS and DIFFERENCE APPROXIMATIONS are to be used:
* ------------------------------------------------------------
* iScale:
* ------
*  - automatic scaling (but for X, U, E in each phase the same)      (0)
*  - read scalings from file 'DATSKA'                                (1)
*  - use no scaling                                                  (2)
*  - automatic scaling (X, U, E in each phase different)             (3)
*  - automatic scaling (X, U in each phase the same, but E different)(4)
*
* iDiff:
* -----
*  - forward difference approximations of DIRCOL (default)  (0)
*  - internal difference approximation of NPSOL or SNOPT   (-1)
*
* iScale, iDiff = ?,?
0, -1
*
* NUMBER of STATE VARIABLES    ( NX ),
* ------ of CONTROL VARIABLES  ( LU ),
*        of CONTROL PARAMETERS ( LP ),
* NX, LU, LP = ?
6, 0, 4
*
* NUMBER of PHASES  M1 = ?
* -------------------------
1
*
* NUMBERS of NONLINEAR IMPLICIT BOUNDARY CONSTRAINTS
* --------------------------------------------------
* NRNLN(1)
* ...
* NRNLN(M1)
0
*
* NUMBERS of NONLINEAR INEQUALITY and EQUALITY CONSTRAINTS
* --------------------------------------------------------
```

```
* in phases 1 through M1:
* NGNLN(1) , NHNLN(1)
* ...
* NGNLN(M1), NHNLN(M1)
0,0
*
* NUMBER of GRID POINTS in phases 1 through M1  ( NG(K) >= 3 ):
* ------------------------------------------------------------
* NG(1)
* ...
* NG(M1)
15
*
* GRID POINTs parameters:
* iStartGrid                  | iOptGrid (during optimization):
* ----------                  | --------
* (starting positions):       |  - fixed grid points           (0)
*  - equidistant          (0) |  - movable (collocation error) (1)
*  - as in file DATGIT    (1) |  - movable (variation)         (2)
*  - as Cebysev points    (2) |  - movable (no add. eq. cons.) (3)
*
* iStartGrid, iOptGrid = ?,?
0, 0
*
* STARTING VALUES of  X(t),  U(t),  P,  and  E:
* ---------------------------------------------
*  -  as specified in subroutine USRSTV                       (0)
*  -  as in files GDATX, GDATU (unchanged number of phases)   (1)
*  -  X, U, P as in files GDATX, GDATU and
*     E as specified in USRSTV (changed number of phases)     (2)
0
*
* ESTIMATES of the ADJOINT VARIABLES and of
* -----------------------------------------
* the SWITCHING STRUCTURES of state and control constraints
*  -  are NOT required    (0)
*  -  are required        (1)
0
*
* NAMES of the  NX  state variables:
* ----------------------------------
```

```
* X(1)_Name
* ...
* X(NX)_Name
*2345678901234* (<-- max. length of name)
xCH4
xCO
xCO2
xH2
XH2O
xH2P
*
* NAMES of the  LU  control variables:
* -----------------------------------
* U(1)_Name
*temperaruraTw
* U(LU)_Name
*2345678901234* (<-- max. length of name)
*Temperatura
*Pressao Rx
*Pressao Perm
*
* the I-th STATE VARIABLE   (I = 1,.., NX) is an UNCONSTRAINED ANGLE
* and varies only in  [ -PI, PI [ : 1 (if yes) or 0 (if not)
*
0
0
0
0
0
0
*
* the K-th control variable (K = 1,.., LU) is an UNCONSTRAINED ANGLE
* and varies only in  [ -PI, PI [ : 1 (if yes) or 0 (if not)
*
*0
*0
*0
*
* NAMES of the  NGNLN(1)  nonlinear INEQUALITY CONSTRAINTS of the 1-st phase:
* -----
* 1-st name
```

```
* NGNLN(1)-th name
*2345678901234* (<-- max. length of name)
*
*
* NAMES of the  NGNLN(1)  nonlinear INEQUALITY CONSTRAINTS of the 1-st phase:
* 1-st name
* ...
* NGNLN(1)-th name
*2345678901234* (<-- max. length of name)
```

Subrotina USRSTV

```
      SUBROUTINE USRSTV( IPHASE, NX, LU, TAU, X, U, IFAIL)
C***********************************************************************
C* Purpose:
C* -------
C*    This subroutine contains the initial estimates of the
C*    state and control variable histories, (on a normalized
C*    time interval), the control parameters, and initial
C*    estimates of the events as provided by the user.
C*
C*    The values of the arguments of this subroutine depend
C*    on the value of the integer parameter IPHASE.
C*
C* If IPHASE > 0 then:
C* ==================
C*    ENTRY-Parameters:
C*    ----------------
C*        IPHASE...number of the actual phase (integer)
C*                         1  <=  IPHASE  <=  M1
C*        NX.......the number of the state variables (integer)
C*        LU.......the number of the control variables (integer)
C*        TAU......normalized time (i.e. 0. <=  TAU  <= 1.) (real)
C*                 (where the initial estimates of the state and
C*                  control variables are required.
C*                  The length of phase no. IPHASE corresponds
C*                  to the interval [0,1].)
C*
C*    EXIT-Parameters:
C*    ----------------
```

```
C*        X........initial estimates of the state variables at TAU
C*                 (real array)
C*        U........initial estimates of the control variables at TAU
C*                 (real array)
C*        IFAIL....(optional)
C*                 IFAIL < 0 on exit indicates an error (integer)
C*
C* If IPHASE = 0 then:
C* ==================
C*    ENTRY-Parameters:
C*    ----------------
C*        LU.......the number of events (integer)
C*
C*    EXIT-Parameters:
C*    -----------------
C*        U........initial estimates of the events E(1), ..., E(M)
C*                 (real array)
C*        IFAIL....(optional)
C*                 IFAIL < 0 on exit indicates an error (integer)
C*
C* If IPHASE < 0 then:
C* ==================
C*    ENTRY-Parameters:
C*    ----------------
C*        LU.......the number LP of the control parameters (integer)
C*
C*    EXIT-Parameters:
C*    ----------------
C*        U........initial estimates of the control parmeters
C*                 P(1), ..., P(LP) (real array)
C*        IFAIL....(optional)
C*                 IFAIL < 0 on exit indicates an error (integer)
C***********************************************************************
C
      IMPLICIT NONE
C
      INTEGER  IPHASE, NX, LU, IFAIL
C**** REAL
      DOUBLE PRECISION
     &      X(NX), U(LU), T, F(NX), TAU
CTAUR, TAUM, PP, PR, T, , TAU
```

```
C
C--------BEGIN---PROBLEM-------------------------------------------------
C*****REAL
      DOUBLE PRECISION
     &       TAUR, TAUM, R, M, M0H2, BETA1, KC1, KC2, KC3, KCH4, KCO,
     &       KH2O, KH2, K1, K2, K3, SIGMA, PCH4, PCO2, PCO, PH2O,
     &       PH2, DEN, R1, R2, R3
INTEGER I
      INTRINSIC EXP, SQRT
C
c      COMMON /USRCOM/ TAUR, TAUM, M, R, M0H2

      IF (IPHASE .GT. 0) THEN
C
C ------ Initial estimates of X and U at TAU
C TAU=1.0
C X(1)=0.001
C X(2)=0.001
C X(3)=0.9
C X(4)=0.5
C X(5)=0.003
C X(6)=0.5
C DO I=1,6
C X(I)=0.5
C ENDDO
c PARA FCH40=2.75D-4
C X(1)=0.21944*dexp(-TAU/0.01792)+0.15953*dexp(-TAU/0.15061)+0.5129
C      X(2)=0.05554+0.00395*dlog(TAU+7.6376e-7)
C      X(3)=(0.45921*20.58178*TAU**(1-0.25566))/(1+20.58178*TAU**
C     &(1-0.25566))
C      X(4)=0.32762*(1-dexp(-39.87534*TAU))**(0.37494)
C      X(5)=0.14708*dexp(-TAU/0.01756)+0.10052*dexp(-TAU/0.15194)+0.69325
C      X(6)=0.00008+0.1247*(1-dexp(-TAU/0.23138))+0.0393*(1-dexp
C     &(-TAU/0.07407))
C PARA FCH40=2.75D-5
X(1)= 0.28665*dexp(-TAU/0.001)+0.18145*dexp(-TAU/0.01468)+0.50984
      X(2)=0.0163+0.01913*(1-dexp(-TAU/0.00005))+0.01884*(1-dexp
     &(-TAU/0.0134))
      X(3)=0.02116+0.26603*(1-dexp(-TAU/0.00132))+0.14874*(1-dexp
     &(-TAU/0.01607))
      X(4)=0.32286*(1-dexp(-834.98322*(TAU+0.00015)))
```

```
      X(5)=0.18399*dexp(-TAU/0.00117)+0.10956*dexp(-TAU/0.01538)+0.6913
      X(6)=0.00028+0.04476*(1-dexp(-TAU/0.00806))+0.11935*(1-dexp(
     &-TAU/0.02389))
C  X(1)=0.95949*DEXP(-TAU/0.13064) + 0.04035
C  X(2)= -0.14794*Dexp(-TAU/0.14849) + 0.12949
C X(3)=0.01718+0.40651*(1.0-Dexp(-TAU/0.12719))+0.40651*
C    &(1 - Dexp(-TAU/0.1272))
C  X(4)= 0.07236+0.08892*Dexp(-Dexp(-((TAU-0.10221)/0.06731))-
C     &((TAU-0.10221)/0.06731)+1)
C X(5)=0.70895*Dexp(-TAU/0.12907) + 0.28407
C X(6)=0.87098*(1 - 0.00283**TAU)
C
      ELSE IF (IPHASE .EQ. 0) THEN
C
C ------ Initial estimates of the events E
C
         U(1) = 0.D0
         U(2) = 1.D0



C
      ELSE IF (IPHASE .LT. 0) THEN
C
C ------ Initial estimates of the control parameters P

C PRESSÃO DO MEIO REACIONAL
c      U(1) = 85000d0
C FCH40
C U(1)=1.0D-4
U(1)=506625.0
U(2)=1.375D-4
U(3)=873.15
U(4)=2.5
c u(5)=1.0D-4
C TEMPERATURA
c U(3) = 573.15D0
      END IF
C
C---------END----PROBLEM-------------------------------------------------
C
      RETURN
```

```
C --- End of subroutine USRSTV
      END
```

Subrotina USERDEQ

```
      SUBROUTINE USRDEQ( IPHASE, NX, LU, LP, X, U, P, T, F, IFAIL)
C*********************************************************************
C* Purpose:
C* -------
C*    Computation of the right hand side F of the differential equations
C*
C*                  DX/DT  =  F(X, U, P, T)
C*
C*    in phase number IPHASE.
C*
C* ENTRY-Parameters:
C* ----------------
C*    IPHASE...number of the actual phase (integer)
C*             1  <=  IPHASE  <=  M1
C*    NX.......the number of the state variables (integer)
C*    LU.......the number of the control variables (integer)
C*    LP.......the number of control parameters (integer)
C*    X........the state variables at time T (real array)
C*    U........the control variables at time T (real array)
C*    P........the control parameters (real array)
C*    T........the time, where F has to be computed (real)
C*
C* EXIT-Parameters:
C* ----------------
C*    F........computed value of the right hand side of the
C*             differential equations in phase IPHASE at time T
C*             (real array)
C*    IFAIL....(optional)
C*             IFAIL < 0 on exit indicates an error (integer)
C*********************************************************************
C
      IMPLICIT NONE
C
      INTEGER  IPHASE, NX, LU, LP, IFAIL, I,CHOOSE,NE,NEP,NEQ
C**** REAL
      DOUBLE PRECISION X(NX), U(LU),T, F(NX), P(LP)
C
```

```
C--------BEGIN---PROBLEM-------------------------------------------------
      CHARACTER COMP*4,COMPP*4
      DOUBLE PRECISION
     &       W, AM, R, M, BETA1, PH2P,A1,A2,DP,PR0,TW,BMM,TESTE,
     &       DELTA, FCH40, U1,U2,FATRIT,REYNOLDS,DBDT,CPMM,
     &       PCH4, PCO2, PCO, PH2O, TOUT,VCC,TCC,PCC,ZCC,OMEGAA,
     &       PH2, R1, R2, R3, PP, FI,L,YDOT,DELTAH,CP, HH2P,
     &       EPISILON,CONSTA,CONSTB,CPH2P,AS,VISCO,US,RHOG,DPDTAV,
     &       HH2, Q1, Q2,TEMP,BASE,PRE,FR(5),VZMT,NONID1,NONID2,CV,
     &    MMP,VCCP,TCCP,ZCCP,PCCP,OMEGAAP,VM,VMASS0,VMAS,VMASS,
     &    TEMPP,BMMP,DBDTP,HH2PR,SIGMA,DPCAT,AV,NONID3,H,MMMIS,
     &    D2BDT2,KH
DOUBLE PRECISION  KC1,KC2,KC3,KCH4,KCO,KH2O,KH2,K1,K2,K3,DEN
INTRINSIC DEXP, DSQRT
open(99,file='teste.dat',status='unknown')
open(100,file='partial.dat',status='unknown')
c-------------------------------------------------------------------]

C --- ÁREDA DE PERMEACAO DA MEMBRANA EM M^2
C AM        = 0.0012566D0
AM=10.4D-4
C  AM=990.0
C --- MASSA DE CATALISADOR EM KG
C      W         = 0.015
c W=11.0D-3
 W=11.0D-3
C --- CONSTANTE DOS GASES IDEAIS EM J/MOL K
      R         = 8.314D0
C --- RAZÃO MOLAR DE ALIMENTACAO H2O/CH4
      M         = P(4)
C --- VAZÃO DE ALIMENTAÇAO DE METANO (MOL/S)
C      FCH40     = 1.21D-4
C FCH40=2.726D-4
c FCH40=P(5)
FCH40=1.0D-4
C --- ESPESSURA DA MEMBRAN EM M
      DELTA     = 20.0D-6
C --- PRESSÃO DO MEIO REACIONAL EM PA
c PR0       = 136000.0
PR0=P(1)
C --- PRESSÃO DO PERMEADO EM PA
```

```
PP        = 101325D0
C PP=1.01D5
C --- VAZAO ADMENSIONAL DE INERTE NO PERMEADO DEF: FI=VAZAO MOLAR INERTE/4*FCH40
FI        = P(2)/(4*FCH40)
C --- TEMPERATURA DO MEIO EXTERNO (ADIMITIDA CONSTANTE) EM KELVIN
TW        = P(3)
C --- COMPRIMENTO DO REATOR/MEMBRANA EM M
C L         =3.6D-2
L=3.6d-2
C*************************************************************************
C
C TEMPERATURA DO MEIO REACIONAL KELVIN
TEMP=TW
C PRESSAO DO MEIO REACIONAL PA
PRE=PR0

c------teste de convergencia

c--------
C ------------------------------------------------------------------------
C --- CÁLCULO DAS PRESSOES PARCIAIS EM PASCAL
      SIGMA = PR0/(X(1)+M*X(5)+X(2)+X(3)+4*X(4))
      PCH4 = X(1)*SIGMA
      PCO = X(2)*SIGMA
      PCO2 = X(3)*SIGMA
      PH2 = 4*X(4)*SIGMA
      PH2O = M*X(5)*SIGMA
PH2P = X(6)*PP/(X(6)+FI)
C-----ESCOLHA DA CINETICA
c open(94,file='froment.txt',status='unknown')
C-------------------------------------------------------------------
C --- CONSTANTE DE TAXA DE REACAO KC1 E KC3 EM MOL/KG*S*A**0.25,
C                                 KC2 EM MOL/KG*S*PA
KC1 = 1.05309D11*DEXP((-209.2D3)/(8.314*TEMP))
      KC2 = 6.02791D-4*DEXP((-15.4D3)/(8.314*TEMP))
      KC3 = 1.94365D5*DEXP((-109.4D3)/(8.314*TEMP))

C ---------------------------------------------------------------------------
C --- CONSTANTES DE ADSORCAO KCO[1/PA],KH[1/PA**0.5],KH2O[--]
      KCO = 5.12699D-16*DEXP((140.0D3)/(8.314*TEMP))
    KH = 1.79617D-11*DEXP((93.4D3)/(8.314*TEMP))
```

```
      KH2O = 9.25100D0*DEXP((-15.9D3)/(8.314*TEMP))
C ---------------------------------------------------------------------------
C --- CONSTANTES DE EQUILIBRIO DAS REACOES
C --- CONSTANTES DE EQUILIBRIO DAS REACOES
C K1 EM PA^2
      K1 = 8.055296D22*DEXP((-220.2D3)/(8.314*TEMP))
C K2 ADIMENSIONAL
      K2 = 1.412D-2*DEXP((37.72D3)/(8.314*TEMP))
C K3 EM PA^2
      K3 = 1.139609D21*DEXP((-182.4D3)/(8.314*TEMP))
C --- CINETICA DAS REACOS
C
C --- DENOMINADOR DAS TAXAS
      DEN = (1+KCO*PCO+KH*PH2**0.5D0+KH2O*(PH2O/PH2))
C WRITE(*,*)DEN
C --- TAXAS DAS REACOES 1,2 E 3 EM MOL/(KG*S)
      R1 = KC1*PCH4*PH2O**0.5D0/(PH2**1.25D0)*(1-PCO*
     &PH2**3.0D0/(K1*PCH4*PH2O))/(DEN**2.0D0)
      R2 = (KC2*(PCO*PH2O**0.5D0/(PH2**0.5D0))*(1-(PCO2*PH2/(K2*PCO*
     &PH2O))))/(DEN**2.0D0)
      R3 = (KC3*(PCH4*PH2O/(PH2**1.75D0))*(1-(PCO2*PH2**4.0D0/(K3*PCH4
     &*PH2O**2.0D0))))/(DEN**2.0D0)
C --- CINETICA DAS REACOS
C

c --- CALCULO DAS FRAÇÕES MOLARES
BASE=X(1)+X(2)+X(3)+4.0D0*X(4)+M*X(5)
FR(1)=X(1)/(BASE)
FR(2)=X(2)/(BASE)
FR(3)=X(3)/(BASE)
FR(4)=4.0D0*X(4)/(BASE)
FR(5)=M*X(5)/(BASE)
C
BETA1 = 6.33D-7/DELTA*DEXP((-15700.0D0)/(8.314*TEMP))
C OPEN(56,FILE='PERMEA.TXT',STATUS='UNKNOWN')
C---------------------------------------------------------------------------
C CALCULO DAS PRESSOES PARCIAIS

c---------------------------------------------------------------------------
C ---------------------------------------------------------------------------
C --- LADO DIREITO DAS EQUAÇOES DIFERENCIAIS EXPLÍCITAS X'=F(X,X)
```

```
C DFCH4/DZ
      F(1) = - W/FCH40* (R1 + R3)
C DFCO/DZ
      F(2) = W/FCH40 * (R1 - R2)
C DFCO2/DZ
      F(3) = W/FCH40 * (R2 + R3)
C DFH2/DZ
      F(4) = W/(4.0*FCH40) * (3.0*R1 + R2 + 4.0*R3)-AM/(FCH40*4)
     &*BETA1*(DSQRT(ABS(PH2))-DSQRT(ABS(PH2P)))
C DFH2O/DZ
      F(5) = -W/FCH40 * (R1+R2+2.0*R3)/(M)
C DFH2P;DZ
      F(6) = AM/(FCH40*4.0)*BETA1*(DSQRT(ABS(PH2))-DSQRT(ABS(PH2P)))
C write(99,*)t,x(4),x(6)
C write(100,*)t,ph2,ph2p
C ---------------------------------------------------------------------------
C WRITE(10,143)'F(1)', F(1)
C WRITE(10,143)'F(2)', F(2)
C WRITE(10,143)'F(3)', F(3)
C WRITE(10,143)'F(4)', F(4)
C WRITE(10,143)'F(5)', F(5)
C WRITE(10,143)'F(6)', F(6)
C WRITE(10,143)'F(7)', F(7)
C WRITE(10,143)'F(8)', F(8)
C WRITE(10,143)'F(9)', F(9)
C WRITE(10,143)'Z', T
C WRITE(10,*)'**************NEW LINE*************'
  143 FORMAT(/2X,A10,2X,F25.10)
C---------END----PROBLEM-----------------------------------------------
C
      RETURN
C --- End of subroutine USRDEQ
      END
```

Arquivo DATRES

```
 ***************************************************************************
 *                                                                         *
 *                D I R C O L  ---  Version 2.1  (Nov. 1999)               *
 *                                                                         *
 *    Numerical Solution of Optimal Control Problems by Direct Collocation    *
```

```
*                                                                          *
*                           Today: 2008-Jun13                              *
*                                                                          *
****************************************************************************

----------------------------------------------
Checking the internal dimensions of PARAMETERs
----------------------------------------------

O.K., all parameters are feasible!

-------------------------------------------------------------------
Data of the Optimal Control Problem: Reator Membrana Simp Prod H2
-------------------------------------------------------------------
Number of state variables    NX =    6
Number of control variables  LU =    0
Number of control parameters LP =    4
Number of phases             M1 =    1
Number of switching points  M-2 =    0

Description of the state variables:
   1-th state: xCH4
   2-th state: xCO
   3-th state: xCO2
   4-th state: xH2
   5-th state: XH2O
   6-th state: xH2P

Description of the control variables:

Number of nonlinear equality / inequality constraints / boundary conditions:
in    1-th phase:         0            0                       0

Explicit conditions at initial, final and switching times:
             at      E(1) = t0   tf = E(   2)
   1-th state:             set   free
   2-th state:             set   free
   3-th state:             set   free
   4-th state:             set   free
   5-th state:             set   free
   6-th state:             set   free
```

```
-----------------------------------------
Internal scaling by linear transformations
-----------------------------------------

Scaling of the objective:    PHI_new = (PHI - PHI_base)/ PHI_scal
                             PHI_base=-0.82754     PHI_scal = 0.82754E-02

Pre-scaling of the time:     T_new   = T / T_scal,   T_scal = 0.10000E-01
Scaling of the events:       E_new   = (E   - E_base ) * E_scal
i=  E_base    , E_scal
 2  0.0000      100.00

Scaling of the state variables   : X_new   = (X    - X_base) / X_scal
and of the differential equations: F_new   = F_scal * F
i=  X_base    , X_scal    , F_scal    in the   1-st phase
 1 0.75467     0.49065     0.20381E-01
 2-0.40655E-01 0.18985     0.52673E-01
 3 0.21868     0.43736     0.22865E-01
 4 0.16213     0.32406     0.30858E-01
 5 0.84521     0.30957     0.32303E-01
 6 0.82195E-01 0.16439     0.60831E-01

Scaling of the control parameters: P_new   = (P    - P_base) / P_scal
i=   P_base   , P_scal
 1  0.0000      1.0000
 2  0.0000      1.0000
 3  0.0000      1.0000
 4  0.0000      1.0000

All linear transformations have been determined automatically.

-------------------
Initial grid points
-------------------

Fixed grid points are chosen.

***  1-st phase  ***  (  0.0000000     ,  1.0000000     )

      1              2              3              4              5
```

```
  0.0000000     0.71428571E-01 0.14285714     0.21428571     0.28571429
      6              7              8           9           10          11
 0.35714286     0.42857143     0.50000000  0.57142857   0.64285714 0.71428571
     12             13             14             15
 0.78571429     0.85714286     0.92857143      1.0000000

 ==============================================================================
                 O P T I M A L   T R A J E C T O R Y  (NPSOL)
 ==============================================================================


                     NPSOL  ---  Version 5.0-2      Sept 1995
                     ========================================


 Parameters
 ----------

 Linear constraints.....         0   cold start............
 Variables..............        89   Infinite bound size....  1.00E+10
 Hessian................        no   Infinite step size.....  1.00E+20
                                     Step limit.............  2.00E+00

Crash tolerance........  0.10E-01
Minor Optimality tol...  2.89E-06
Linear feasibility tol.  3.45E-04

 Nonlinear constraints..        84   Optimality tolerance...  1.00E-03
 Nonlinear Jacobian vars        89   Nonlinear feasibility..  1.00E-03
 Nonlinear objectiv vars        89   Line search tolerance..  9.00E-01
 Derivative level.......         0   Verify level...........        -1

 Major iterations limit.      1107   Major print level......        10
 Minor iterations limit.       519   Minor print level......         0
 RUN loaded from file...         0   RUN to be saved on file         0

Function precision.....  5.87E-07
Unit round-off.........  1.19E-07
```

```
Print file............         9
Summary file..........         6
Save frequency........      1108

 Difference intervals to be computed.

 Workspace provided is     iw( 1600000),  w( 3300000).
 To solve problem we need  iw(     435),  w(   34338).


 The user sets   6084   out of  7476   Jacobian elements.
 Each iteration,   1392   Jacobian elements will be estimated numerically.


 The user sets     78   out of    89   objective gradient elements.
 Each iteration,     11   gradient elements will be estimated numerically.


 Computation of the finite-difference intervals
 ----------------------------------------------


    j      x(j)   Forward dx(j)   Central dx(j)      Error est.

    1 -4.96E-01    2.166922E-03    5.692401E-02    1.985478E-02
    2  5.00E-01    1.625078E-03    1.416525E-01    2.647489E-02
    3  4.93E-01    1.497234E-03    1.410122E-01    2.873549E-02
    4  4.96E-01    5.927167E-04    2.292433E-02    7.258739E-02
    5 -4.94E-01    9.938814E-04    2.289058E-02    4.328862E-02
    6  4.63E-01    1.223809E-02    1.382450E-01    3.515561E-03
    7 -4.99E-01    1.735176E-03    5.703161E-02    2.318720E-02
    8  5.00E-01    1.444114E-03    1.416977E-01    2.786059E-02
    9  4.97E-01    1.317527E-03    1.413849E-01    3.053742E-02
   10  4.96E-01    4.869108E-04    2.292433E-02    8.263089E-02
   11 -4.97E-01    8.248083E-04    2.294223E-02    4.877967E-02
   12  4.98E-01    1.335711E-02    5.700069E-02    3.012170E-03
   13 -4.99E-01    1.736798E-03    5.703243E-02    2.309422E-02
   14  5.00E-01    1.443883E-03    1.416979E-01    2.777925E-02
   15  4.97E-01    1.316712E-03    1.413893E-01    3.046225E-02
   16  4.96E-01    4.870158E-04    2.292433E-02    8.235871E-02
   17 -4.97E-01    8.261483E-04    2.294272E-02    4.855061E-02
```

18	5.00E-01	1.339178E-02	5.706705E-02	2.995121E-03
19	-4.99E-01	1.736823E-03	5.703244E-02	2.309358E-02
20	5.00E-01	1.443892E-03	1.416979E-01	2.777871E-02
21	4.97E-01	1.316714E-03	1.413894E-01	3.046179E-02
22	4.96E-01	4.870204E-04	2.292433E-02	8.235682E-02
23	-4.97E-01	8.261648E-04	2.294273E-02	4.854897E-02
24	5.00E-01	1.339344E-02	5.707039E-02	2.994709E-03
25	-4.99E-01	1.736824E-03	5.703244E-02	2.309359E-02
26	5.00E-01	1.443892E-03	1.416979E-01	2.777872E-02
27	4.97E-01	1.316714E-03	1.413894E-01	3.046180E-02
28	4.96E-01	4.870207E-04	2.292433E-02	8.235685E-02
29	-4.97E-01	8.261651E-04	2.294273E-02	4.854900E-02
30	5.00E-01	1.339352E-02	5.707055E-02	2.994693E-03
31	-4.99E-01	1.736824E-03	5.703244E-02	2.309359E-02
32	5.00E-01	1.443892E-03	1.416979E-01	2.777872E-02
33	4.97E-01	1.316714E-03	1.413894E-01	3.046180E-02
34	4.96E-01	4.870207E-04	2.292433E-02	8.235685E-02
35	-4.97E-01	8.261651E-04	2.294273E-02	4.854900E-02
36	5.00E-01	1.339353E-02	5.707056E-02	2.994692E-03
37	-4.99E-01	1.736824E-03	5.703244E-02	2.309359E-02
38	5.00E-01	1.443892E-03	1.416979E-01	2.777872E-02
39	4.97E-01	1.316714E-03	1.413894E-01	3.046180E-02
40	4.96E-01	4.870207E-04	2.292433E-02	8.235685E-02
41	-4.97E-01	8.261651E-04	2.294273E-02	4.854900E-02
42	5.00E-01	1.339353E-02	5.707056E-02	2.994692E-03
43	-4.99E-01	1.736824E-03	5.703244E-02	2.309359E-02
44	5.00E-01	1.443892E-03	1.416979E-01	2.777872E-02
45	4.97E-01	1.316714E-03	1.413894E-01	3.046180E-02
46	4.96E-01	4.870207E-04	2.292433E-02	8.235685E-02
47	-4.97E-01	8.261651E-04	2.294273E-02	4.854900E-02
48	5.00E-01	1.339353E-02	5.707056E-02	2.994692E-03
49	-4.99E-01	1.736824E-03	5.703244E-02	2.309359E-02
50	5.00E-01	1.443892E-03	1.416979E-01	2.777872E-02
51	4.97E-01	1.316714E-03	1.413894E-01	3.046180E-02
52	4.96E-01	4.870207E-04	2.292433E-02	8.235685E-02
53	-4.97E-01	8.261651E-04	2.294273E-02	4.854900E-02
54	5.00E-01	1.339353E-02	5.707056E-02	2.994692E-03
55	-4.99E-01	1.736824E-03	5.703244E-02	2.309359E-02
56	5.00E-01	1.443892E-03	1.416979E-01	2.777872E-02
57	4.97E-01	1.316714E-03	1.413894E-01	3.046180E-02
58	4.96E-01	4.870207E-04	2.292433E-02	8.235685E-02

```
 59 -4.97E-01    8.261651E-04    2.294273E-02    4.854900E-02
 60  5.00E-01    1.339353E-02    5.707056E-02    2.994692E-03
 61 -4.99E-01    1.736824E-03    5.703244E-02    2.309359E-02
 62  5.00E-01    1.443892E-03    1.416979E-01    2.777872E-02
 63  4.97E-01    1.316714E-03    1.413894E-01    3.046180E-02
 64  4.96E-01    4.870207E-04    2.292433E-02    8.235685E-02
 65 -4.97E-01    8.261651E-04    2.294273E-02    4.854900E-02
 66  5.00E-01    1.339353E-02    5.707056E-02    2.994692E-03
 67 -4.99E-01    1.736824E-03    5.703244E-02    2.309359E-02
 68  5.00E-01    1.443892E-03    1.416979E-01    2.777872E-02
 69  4.97E-01    1.316714E-03    1.413894E-01    3.046180E-02
 70  4.96E-01    4.870207E-04    2.292433E-02    8.235685E-02
 71 -4.97E-01    8.261651E-04    2.294273E-02    4.854900E-02
 72  5.00E-01    1.339353E-02    5.707056E-02    2.994692E-03
 73 -4.99E-01    1.736824E-03    5.703244E-02    2.309359E-02
 74  5.00E-01    1.443892E-03    1.416979E-01    2.777872E-02
 75  4.97E-01    1.316714E-03    1.413894E-01    3.046180E-02
 76  4.96E-01    4.870207E-04    2.292433E-02    8.235685E-02
 77 -4.97E-01    8.261651E-04    2.294273E-02    4.854900E-02
 78  5.00E-01    1.339353E-02    5.707056E-02    2.994692E-03
 79 -4.99E-01    1.658199E-03    5.703244E-02    1.351042E-02
 80  5.00E-01    1.333996E-03    2.298586E-02    1.679388E-02
 81  4.97E-01    1.413397E-03    5.694628E-02    1.585044E-02
 82  4.96E-01    3.765997E-04    2.292433E-02    5.948748E-02
 83 -4.97E-01    6.729169E-04    2.294273E-02    3.329232E-02
 84  5.00E-01    1.117619E-03    5.707056E-02    2.004527E-02
 85  1.00E+02    7.427154E-01    9.540994E+00    3.851131E-04
 86  5.07E+05    7.756782E+02    1.927562E+04    3.687475E-07
 87  1.38E-04    1.813535E-06    3.805227E-02    1.577192E+02
 88  8.73E+02    1.675393E-01    3.325311E+01    1.707238E-03
 89  2.50E+00    1.554390E-03    1.331646E-01    1.840139E-01

   8  constant  objective gradient elements assigned.


Majr Minr    Step  Fun  Merit function Norm gZ  Violtn   nZ  Bnd  Lin
   0    0 0.0E+00    1 -5.90617994E+01 0.0E+00 6.2E+00    0    5    0
Minor itn     0.  Central-differences computed.  QP re-solved.
   1    1 0.0E+00    2 -5.89794983E+01 0.0E+00 6.2E+00    0    5    0
   2    1 4.8E-01    8 -1.35672114E+02 1.4E+00 2.6E+00    1    4    0
   3    2 3.8E-01   12 -1.23505235E+02 1.0E+00 1.5E+00    1    4    0
```

```
    4    1 2.8E-01   15 -1.23106225E+02 7.5E-01 9.9E-01    1    4    0
    5    1 3.8E-01   18 -1.22586447E+02 4.4E-01 5.6E-01    1    4    0
    6    1 4.9E-01   22 -1.23157616E+02 1.8E-01 2.7E-01    1    4    0
    7    1 1.0E+00   23 -1.23754317E+02 1.4E-02 1.4E-01    1    4    0
    8    1 1.0E+00   24 -1.23777595E+02 1.1E-01 1.1E-02    1    4    0
    9    1 1.0E+00   25 -1.23779081E+02 8.8E-02 5.4E-04    1    4    0

Nln Penalty CondHz Cond T Conv
84 2.3E+02 1.E+00 3.E+02 F TF
84 2.3E+02 1.E+00 3.E+02 T TF  c
84 3.1E+02 1.E+00 3.E+02 T TF  c
84 5.3E+02 1.E+00 3.E+02 T TF  c
84 7.0E+02 1.E+00 3.E+02 T TF  c
84 8.6E+02 1.E+00 3.E+02 T TF  c
84 1.2E+03 1.E+00 3.E+02 T TF  c
84 3.3E+02 1.E+00 4.E+02 T TF  c
84 2.8E+02 1.E+00 4.E+02 T TF  c
84 5.6E+01 1.E+00 4.E+02 T TT  c

 Exit  NP phase.  Inform =  0  Majits =    9   nfun =   25   ngrad =    9


 Exit NPSOL - Optimal solution found.

 Final nonlinear objective value =   -123.7797

 ----------------------
 Statistics of this run
 ----------------------

 Variables of the NLP                =      89
 Nonlinear   equality constraints    =      84
 Nonlinear inequality constraints    =       0
 Linear    inequality constraints    =       0

 NPSOL  terminates with    IFAIL     =       0

 Computing time for optimization     =   17.61     [sec]
 The portion used by DIRCONF/-OBJF   =   17.25     [sec]

 Number of major iterations          =       9
```

```
Number of calls to the
Objective                (DIROBJF)  =     151
Gradient of the objective           =       9
Nonlinear constraints    (DIRCONF)  =    6244
       defects                      =    6244
       impl. bound./stag. conds.    =       0
       ineq. constraints            =       0
Differential equations    (USRDEQ)  =  110862
Inequality constraints    (USRNIC)  =       0
Equality   constraints    (USRNEC)  =       0
Jacobian of the nonlin. constraints =       9

Final value of the objective   = -1.85187394      (not scaled)

----------------------------
    Approximation error
----------------------------
Please note that these estimates are useful
only if IFAIL (or INFORM) = 0 on exit of the optimization.

  Objective          abs.error      rel.error [%]
 -1.8518739445       0.3755E-02     0.1317         (estimated)
                      128.8          4517.         (estimated upper bound)

-------------------------------------
Calculated trajectories (not scaled)
-------------------------------------

***  1-st phase  ***  (  0.0000000     ,  1.0000000     )

Time        xCH4          xCO        xCO2          xH2
  0 1 1E-5 0 1E-4
0.07143 0.43845 0.13564 0.42592 0.37789
0.14286 0.37809 0.13349 0.48843 0.30425
0.21429 0.32025 0.13473 0.54503 0.25497
0.28571 0.26773 0.13656 0.59572 0.21877
0.35714 0.22173 0.13769 0.64059 0.19065
0.42857 0.18243 0.1377 0.67988 0.16813
0.5       0.14958 0.1366 0.71383 0.14982
0.57143 0.12269 0.13459 0.74273 0.13488
```

```
0.64286 0.10117 0.13196 0.76688 0.12273
0.71429 0.08432 0.12902 0.78667 0.11293
0.78571 0.07142 0.12606 0.80254 0.10516
0.85714 0.06174 0.12329 0.81498 0.09908
0.92857 0.0546 0.12088 0.82453 0.09442
1       0.04941 0.11887 0.83173 0.09092
--
XH2O           xH2P
1       0
0.64476 0.14985
0.60056 0.28439
0.55939 0.39121
0.52227 0.47946
0.48959 0.5533
0.46132 0.61512
0.43729 0.66655
0.41723 0.70889
0.40081 0.74322
0.38763 0.77059
0.37729 0.79202
0.36934 0.80846
0.36334 0.82086
0.35889 0.83006


     p 1            p 2            p 3
  506625.00     0.13750000E-03  873.00000      2.7791457

 Error function d(t) (defects) of the (scaled) differential equations
 ---------------------------------------------------------------------
  1-st phase:
 -----------

Interval (tau_k, tau_k+1   ): d(t_k)    d(t_k+1/4) d(t_k+1/2) d(t_k+3/4) d(t_k+1)
1.(  0.000    ,0.7143E-01) 0 0.4166 2.98E-04 0.711 0
2.( 0.7143E-01,0.1429    ) 0 0.2719 3.95E-05 0.3505 0
3.( 0.1429    ,0.2143    ) 0 0.1737 3.63E-05 0.2136 0
4.( 0.2143    ,0.2857    ) 0 0.15 4.77E-05 0.1771 0
5.( 0.2857    ,0.3571    ) 0 0.1214 4.04E-05 0.1357 0
6.( 0.3571    ,0.4286    ) 0 9.21E-02 3.39E-05 9.95E-02 0
7.( 0.4286    ,0.5000    ) 0 6.73E-02 2.27E-05 7.11E-02 0
```

```
8.( 0.5000    ,0.5714    ) 0 4.79E-02 1.81E-05 4.97E-02 0
9.( 0.5714    ,0.6429    ) 0 3.33E-02 2.71E-05 3.42E-02 0
10.( 0.6429    ,0.7143    ) 0 2.28E-02 3.74E-05 2.32E-02 0
11.( 0.7143    ,0.7857    ) 0 1.53E-02 3.64E-05 1.55E-02 0
12.( 0.7857    ,0.8571    ) 0 1.02E-02 1.75E-05 1.02E-02 0
13.( 0.8571    ,0.9286    ) 0 6.67E-03 4.71E-05 6.61E-03 0
14.( 0.9286    ,1.000    ) 0 4.28E-03 3.98E-05 4.29E-03 0
       max. defect    optimality
                         in state no.      error
4 5.63E-04
4 3.05E-04
3 1.79E-04
2 9.56E-05
2 5.44E-05
2 3.25E-05
2 1.98E-05
2 1.22E-05
2 7.49E-06
2 4.52E-06
2 2.58E-06
2 2.20E-06
2 6.99E-06
2 3.18E-05
*** User requested termination after   0 grid refinements.
     My next grid refinement needs    8 new / in total   23 grid points.

 ******************************************************************************
    Summary of   1 Discretizations of Problem: Reator Membrana Simp Prod H2
 ******************************************************************************

 SItn #Grid IFAIL   Objective       CPU [s]   CPU/Usr  #Vars  #NEC  #NIC #LIC
 ---- ----- ----- ---------------- --------- --------- ----- ----- ----- ----
   1    15    0    -1.85187394      17.6      17.2        89    84     0    0
```

Apêndice D

Subrotina para o cálculo das equações diferenciais do modelo

```
C***** SUBROTINA DO MODELO
        SUBROUTINE  FMBR (NEQ, T, Y, YDOT )
        IMPLICIT NONE
        COMMON/DADOS/TESTE,NE
        INTEGER I,CHOOSE,NE,NEP,NEQ,LIN
        CHARACTER COMP*4,COMPP*4
      DOUBLE PRECISION
     &       W, AM, R, M, BETA1, PH2P,A1,A2,DP,PR0,TW,BMM,TESTE,
     &       DELTA, FCH40, U1,U2,FATRIT,REYNOLDS,DBDT,CPMM,
     &       PCH4, PCO2, PCO, PH2O, TOUT,VCC,TCC,PCC,ZCC,OMEGAA,
     &       PH2, R1, R2, R3, PP, FI,L,Y,YDOT,DELTAH,CP, HH2P,
     &       EPISILON,CONSTA,CONSTB,CPH2P,AS,VISCO,US,RHOG,DPDTAV,
     &       HH2, Q1, Q2,TEMP,P,BASE,FR,MM,VZMT,NONID1,NONID2,CV,
     &     MMP,VCCP,TCCP,ZCCP,PCCP,OMEGAAP,VM,VMASS0,VMAS,VMASS,
     &     TEMPP,BMMP,DBDTP,HH2PR,SIGMA,DPCAT,AV,NONID3,H,T,MMMIS,
     &     D2BDT2,BIN,DBINDDT,DELTAHR1,DELTAHR2,DELTAHR3,AV1,AV2,AV3
     &,AV4,AV5
       DIMENSION Y(9),YDOT(9),DELTAH(3),CP(6),FR(5),VCC(5),TCC(5),PCC(5)
     &,ZCC(5),OMEGAA(5),MM(5),MMP(2),VCCP(2),TCCP(2),ZCCP(2),PCCP(2)
     &,OMEGAAP(2),VMASS(5),H(5),BIN(5,5),DBINDDT(5)
      INTRINSIC DEXP, DSQRT
        open(761,file='modelo.txt',status='unknown')
        OPEN(99,FILE='LEITURA.TXT',STATUS='OLD')
        OPEN(10,FILE='ESCRITA.TXT',STATUS='UNKNOWN')
        OPEN(11,FILE='PROPPERM.TXT',STATUS='OLD')
        OPEN(832,FILE='DB.TXT',STATUS='UNKNOWN')
C   OPEN (44,FILE='PLANEJAM.TXT',STATUS='OLD')
c INÍCIO DO PROBLEMA
C ---------------------------------------------------------------------------
C    CHOOSE =
C           1. COMPUTAÇÃO DAS TAXAS PELA CINETICA DE FROMENT E XU
C           2. COMPUTAÇÃO DAS TAXAS PELE CINETICA DE HOU E HUGHES
C
C --- CONSTANTES E PARAMETROS*********************************************
C*****************************************************************************
C       DOUT=0.16
```

```
C       DIN=0.09
C --- ÁREDA DE PERMEACAO DA MEMBRANA EM M^2
C       AM        = 0.0012566D0
        AM=10.4D-4
C --- MASSA DE CATALISADOR EM KG
C      W         = 0.015
        W=11.0D-3
C --- CONSTANTE DOS GASES IDEAIS EM J/MOL K
      R         = 8.314D0
C --- RAZÃO MOLAR DE ALIMENTACAO H2O/CH4
c      M         = 3.0D0
C --- VAZÃO DE ALIMENTAÇAO DE METANO (MOL/S)
c       FCH40=2.75d-5
c       FCH40=5.0d-6
C --- ESPESSURA DA MEMBRAN EM M
      DELTA     = 20.0D-6
C --- PRESSÃO DO MEIO REACIONAL EM PA
c       PR0       = 136000.0d0
C --- PRESSÃO DO PERMEADO EM PA
        PP        = 101325.0D0
C --- VAZAO ADMENSIONAL DE INERTE NO PERMEADO DEF: FI=VAZAO MOLAR INERTE/4*FCH40
c       FI        =2.75d-5/(4*FCH40)
c       FI=0.25
c        FI=1.4d-4
C --- AREA DE TROCA TERMICA ENTRE O EXTERIOR E O MEIO REACIONAL M^2
        A1        = 62.83D-4
C --- AREA DE TROCA TERMICA ENTRE O MEIO REACIONAL E O PERMEADO M^2
        A2        = AM
C---- COEFICIENTE GLOBAL DE TROCA TÉRMICA RELATIVO A AREA 1 J/(S*M^2*KELVIN)
        U1        = 227.0D0
C --- COEFICIENTE       GLOBAL DE TROCA TERMICA RELATIVO A AREA 2 J/(S*M^2*KELVIN)
        U2        = 2.4D0
C --- TEMPERATURA DO MEIO EXTERNO (ADIMITIDA CONSTANTE) EM KELVIN
c       TW        = 695.835
C --- DIAMETRO EQUIVALENTE DA PARTICULA DE CATALISADOR EM M
        DP        =7.9D-4
C --- COMPRIMENTO DO REATOR/MEMBRANA EM M
        L         =3.6D-2
C --- POROSIDADE DO LEITO CATALITICO
        EPISILON  =0.2D0
C --- CONSTANTES DA EQUAÇÃO DE ERGUN
        CONSTA    =1.75D0
        CONSTB    =150.0D0
C --- AREA DA SECÇÃO TRANSVERSAL M^2
        AS        =2.32D-4
C ---177,001    3,380E-05       4,804E-05       629,165 3,154
        PR0=506625
```

```
        FCH40=1.0d-4
        FI=2.75d-5/(4*FCH40)
        TW=873.15
        M=2.7791457
      CHOOSE =  2
C*************************************************************************
C
C --- CALCULO DAS TAXAS DAS REACOES
        CALL CALCTAXAS (FI,M,PR0,TW,Y,R1,R2,R3,CHOOSE)
C-------------------------------------------------------------------------
C NUMERO DE COMPONENTES NO MEIO REACIONAL
        NE=5
C NUMERO DE COMPONENTES NO PERMEADO
        NEP=2
C TEMPERATURA DO MEIO REACIONAL KELVIN
        TEMP=Y(8)*TW
C PRESSAO DO MEIO REACIONAL PA
        P=Y(7)*PR0
C TEMPERATURA DO PERMEADO KELVIN
        TEMPP=Y(9)*TW
C -------------------------------------------------------------------------
c --- CALCULO DAS FRAÇÕES MOLARES
        BASE=Y(1)+Y(2)+Y(3)+4.0D0*Y(4)+M*Y(5)
        FR(1)=Y(1)/(BASE)
        FR(2)=Y(2)/(BASE)
        FR(3)=Y(3)/(BASE)
        FR(4)=4.0D0*Y(4)/(BASE)
        FR(5)=M*Y(5)/(BASE)
C --- LEITURA DAS PROPRIEDADES CRÍTICAS
        DO I=1,NE
        READ(99,*)COMP,MM(I),VCC(I),TCC(I),ZCC(I),PCC(I),OMEGAA(I)
C       WRITE(10,*)COMP,MM(I),VCC(I),TCC(I),ZCC(I),PCC(I),OMEGAA(I)
        ENDDO
        REWIND(UNIT=99)

C --- PARA O PERMEADO
        DO I=1,NEP
        READ(11,*)COMPP,MMP(I),VCCP(I),TCCP(I),ZCCP(I),PCCP(I),
     & OMEGAAP(I)
        ENDDO
        REWIND(UNIT=11)
C-------------------------------------------------------------------------
C-------------------------------------------------------------------------
C --- CALCULO DA VAZAO MOLAR TOTAL NO LADO REACIONAL EM MOL/S
        VZMT=FCH40*(Y(1)+Y(2)+Y(3)+4.0D0*Y(4)+M*Y(5))
C       WRITE(*,*)VZMT
C-------------------------------------------------------------------------
```

```
C --- CALCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL E SUA DERIVADA (DB/DT) PARA O
C     MEIO REACIONAL
      CALL BIJ(NE,TEMP,P,Y,VCC,TCC,ZCC,PCC,OMEGAA,BMM,BIN)
C       BMM EM CM^3/MOL DEVE SER MULTIPLICADO POR 1D-6 PAR PASSAR PARA M^3/MOL
      CALL DBDTS(NE,TEMP,P,Y,VCC,TCC,ZCC,PCC,OMEGAA,DBDT,D2BDT2,DBINDDT)
C       DBDT EM CM^3/(MOL*KELVIN) DEVE SER MULTIPLICADO POR 1D-6 PAR PASSAR
C     PARA M^3/(MOL*KELVIN)
C-----------------------------------------------------------------------
C CALCULO DOS DELTA H RESIDUAIS
DELTAHR1=(TEMP*P*(DBINDDT(1)+DBINDDT(5)-DBINDDT(2)-3*DBINDDT(4))+
     &P*(BIN(2,2)+3*BIN(4,4)-BIN(1,1)-BIN(5,5)))*1.0D-6
DELTAHR2=(TEMP*P*(DBINDDT(5)+DBINDDT(2)-DBINDDT(4)-DBINDDT(3))+
     &P*(BIN(4,4)+BIN(3,3)-BIN(5,5)-BIN(2,2)))*1.0D-6
DELTAHR3=(TEMP*P*(DBINDDT(1)+2*DBINDDT(5)-4*DBINDDT(4)-DBINDDT(3))
     &+P*(BIN(3,3)+4*BIN(4,4)-BIN(1,1)-2*BIN(5,5)))*1.0D-6
C-----------------------------------------------------------------------
C --- CÁLCULO DA DENSIDADE DA MISTURA GASOSA E VELOCIDADE SUPERFICIAL
C       VOLUME MOLAR EM M^3/MOL
        VM=R*TEMP/P+1.0D-6*BMM
c       WRITE(45,*)'VM'
c       WRITE(*,*)'VM',VM
C       VI=1.0D-3*(R*TEMP/P)
C       WRITE(5,*) Z,VI,VM

C       CALCULO DA VAZAO MÁSSICA EM KG/S
c       VMASS0=0.0
c       DO I=1,NE
c       VMASS(I)=VMASS0+FR(I)*MM(I)*1.0D-3
c       VMASS0=VMASS(I)
c       ENDDO
c       VMAS=VMASS0
        VMAS=FCH40*1.0D-3*(Y(1)*MM(1)+Y(2)*MM(2)+Y(3)*MM(3)
     &+4.0D0*Y(4)*MM(4)+M*Y(5)*MM(5))
C       CALCULO DA DENSIDADE KG/M^3
        RHOG=VMAS/(VM*VZMT)
C       WRITE(*,*)RHOG
C       CALCULO DA VELOCIDADE MASSICA SUPERFICIAL M/S
        US=VZMT*VM/AS
C-----------------------------------------------------------------------
C --- CALCULO DA VISCOSIDADE DA MISTURA GASOSA KG/(METRO*S) OU POISE
        CALL CALCVISCOS(M,TW,Y,VISCO)
C-----------------------------------------------------------------------
C --- CALCULO DO NÚMERO DE REYNOLDS -
        REYNOLDS=DP*US*RHOG/VISCO
C       WRITE(*,*)REYNOLDS
C-----------------------------------------------------------------------
C --- CALCULO DO FATOR DE ATRITO POR ERGUN -
```

```
        FATRIT=(1.0D0-EPISILON)/EPISILON**3.0d0*(CONSTA+CONSTB*(1.0D0-
     &EPISILON)/REYNOLDS)
C       WRITE(*,*)FATRIT
C-----------------------------------------------------------------------------
C       CALCULO DO DIAMETRO EQUIVALENTE DE PARTICULA EM M
C       DPCAT=6.0*(1-EPISILON)/AV
C        DPCAT=7.0D-4
C-----------------------------------------------------------------------------
C --- CALCULO DAS CAPACIDADES CALORÍFICAS (J/(MOL*K)) E ENTALPIAS (J/MOL)
        CALL CALCDELTAH (Y,DELTAH,HH2,TW,CP,HH2P,CPH2P,H)
c       open(63,file='dondeltah.txt',status='unknown')
c       write(63,*)'Y','DELTAH','HH2','TW','CP','HH2P','CPH2P'
C       write(63,*)Y,DELTAH,HH2,TW,CP,HH2P,CPH2P
c       WRITE(63,*)DELTAH
C       WRITE(*,*)H(1),H(2),H(3)
C WRITE(*,*)DELTAH(1),DELTAH(2),DELTAH(3)
C WRITE(*,*)DELTAHR1,DELTAHR2,DELTAHR3
C WRITE(*,*)'-----------NEW LINE--------------'
C-----------------------------------------------------------------------------
C --- CALCULO DO CP DE GAS IDEAL DA MISTURA (J/(MOL*K))
        CPMM=FR(1)*CP(1)+FR(2)*CP(2)+FR(3)*CP(3)+FR(4)*CP(4)
C       write(*,*)cpmm
C-----------------------------------------------------------------------------
C --- CALCULO DOS CALORES TROCADOS Q1 E Q2 EM J/S
C
C
        Q1=U1*A1*TW*(1-Y(8))
        Q2=U2*A2*TW*(Y(8)-Y(9))
C       WRITE(761,*)TOUT,Q1,q2
c
C-----------------------------------------------------------------------------
C-----------------------------------------------------------------------------
C --- CALCULO DA ENTALPIA RESIDUAL PARA O PERMEADO
        CALL BIJ(NEP,TEMPP,PP,Y,VCCP,TCCP,ZCCP,PCCP,OMEGAAP,BMMP,BIN)
        CALL DBDTS(NEP,TEMPP,PP,Y,VCCP,TCCP,ZCCP,PCCP,OMEGAAP,DBDTP,
     &D2BDT2,DBINDDT)
C       ENTALPIA RESIDUAL EM KG*M^2/S
        HH2PR=PP*(BMMP-TEMPP*DBDTP)*1.0D-6
C --- CALCULO DA PERMEABILIDADE DA MEMBRANA
c
        CALL CALCPERM(Y,DELTA,TW,BETA1)
C       OPEN(56,FILE='PERMEA.TXT',STATUS='UNKNOWN')
C-----------------------------------------------------------------------------
C       CALCULO DAS PRESSOES PARCIAIS
        SIGMA = Y(7)*PR0/(Y(1)+M*Y(5)+Y(2)+Y(3)+4.0*Y(4))
        PH2 = 4.0*Y(4)*SIGMA
        PH2P = Y(6)*PP/(Y(6)+FI)
```

```
c-----------------------------------------------------------------------------
C       CALCULO DE DPDT A VOLUME CONSTANTE POR VIRIAL EM PA/K EQUAÇAO 3.46
        DPDTAV=R/(VM-BMM*1.0D-6)+R*TEMP/((VM-BMM*1.0D-6)**2.0)
     &*(DBDT)*1.0D-6
C       CACLUDO DE CV DA MISTURA POR VIRIAL
        CV=CPMM-TEMP*P*D2BDT2*1.0D-12-((P**2)/R)*(R/P+DBDT*1.0D-6)**2.0
c       WRITE(*,*)CPMM,CV
C ---------------------------------------------------------------------------
C --- LADO DIREITO DAS EQUAÇOES DIFERENCIAIS EXPLÍCITAS Y'=F(X,Y)
C DFCH4/DZ
      YDOT(1) = - W/FCH40* (R1 + R3)
C DFCO/DZ
      YDOT(2) = W/FCH40 * (R1 - R2)
C DFCO2/DZ
      YDOT(3) = W/FCH40 * (R2 + R3)
C DFH2/DZ
      YDOT(4) = W/(4.0*FCH40) * (3.0*R1 + R2 + 4.0*R3)-AM/(FCH40*4)
     &*BETA1*(DSQRT(PH2)-DSQRT(PH2P))
C DFH2O/DZ
      YDOT(5) = -W/FCH40 * (R1+R2+2.0*R3)/(M)
C DFH2P;DZ
      YDOT(6) = AM/(FCH40*4.0)*BETA1*(DSQRT(PH2)-DSQRT(PH2P))
C DP/DZ
        YDOT(7) = -L/PR0*FATRIT*RHOG*US**2.0D0/DPCAT
C ---------------------------------------------------------------------------
C --- CALCULO DAS NÃO-IDEALIDADES EM J/S
        NONID1=VZMT*(BMM-TEMP*DBDT)*YDOT(7)*PR0*1.0D-6
        NONID2=FCH40/L*(YDOT(1)+YDOT(2)+YDOT(3)+4.0*YDOT(4)+M*YDOT(5))
        NONID3=FCH40*(YDOT(1)+YDOT(2)+YDOT(3)+4.0*YDOT(4)+M*YDOT(5))*
     &(H(1)+H(2)+H(3)+H(4)+H(5))
C ---------------------------------------------------------------------------
C DTR/DZ
        YDOT(8)=L/TW*(TEMP*DPDTAV*(R*TEMP/(AS*P**2.0)*PR0/L*YDOT(7)-
     &VM/AS*NONID2)+1/(AS*L)*(Q1-Q2+W*(-(DELTAH(1)+DELTAHR1)*R1-
     &(DELTAH(2)+DELTAHR2)*R2-(DELTAHR3+
     &DELTAH(3))*R3)-HH2*4*FCH40*YDOT(6)))/(1/VM*CV*VZMT*VM
     &/AS+TEMP*VZMT/AS*DPDTAV*R/P+1.0d-6*DBDT)
C DTP/DZ
        YDOT(9) = (U2*A2*TW*(Y(8)-Y(9))-4.0*FCH40*YDOT(6)*(HH2P+HH2PR))/
     &(TW*(4.0*FCH40*Y(9)*CPH2P+4.0*FCH40*FI*CP(6)))
C       WRITE(10,143)'F(1)', YDOT(1)
C       WRITE(10,143)'F(2)', YDOT(2)
C       WRITE(10,143)'F(3)', YDOT(3)
C       WRITE(10,143)'F(4)', YDOT(4)
C       WRITE(10,143)'F(5)', YDOT(5)
C       WRITE(10,143)'F(6)', YDOT(6)
C       WRITE(10,143)'F(7)', YDOT(7)
```

```
C       WRITE(10,143)'F(8)', YDOT(8)
C       WRITE(10,143)'F(9)', YDOT(9)
C       WRITE(10,143)'Z', T
C       WRITE(10,*)'**************NEW LINE*************'
  143 FORMAT(/2X,A10,2X,F25.10)
          RETURN
        END
```

Subrotina para o cálculo da viscosidade dos gases

```
C     ##############################################################################
C ---- SUBRROTINA PARA O CALCULO DAS VISCOSIDADES DOS GASES E A VISCOSIDADE DA MISTURA
C      UTILIZANDO O MÉTODO DE CHUNG ET AL. E WILKE RESPECTIVAMENTE, REF: THE PROPERTIE
C      OF GASES AND  LIQUIDS (REID, R. C. ET AL.4 ED. 1987)
SUBROUTINE CALCVISCOS(M,A,B,MUMF)
IMPLICIT INTEGER (I,J)
DOUBLE PRECISION MMO,VC,TC,TE,OMEGAV,MU,PHI,DE,MUM, A,MUMF,M,B
DOUBLE PRECISION FR,FACE,MUR,FC,MURR,BASE,TESTE
PARAMETER (NE=5)
DIMENSION B(9),MMO(NE),VC(NE),TC(NE),TE(NE),OMEGAV(NE),MU(NE),
     &PHI(NE,NE),DE(NE),MUM(6),FR(NE),FACE(NE),MUR(NE),FC(NE),MURR(NE)
INTRINSIC DSQRT, DEXP
C
OPEN(8,FILE='CALCVISCOS.TXT',STATUS='UNKNOWN')
C
C COMMON/USER/ Y
C ---- NESTE CONTEXTO ASSIM COMO NA DISSERTACAO OS INDICES SAO DEFINIDOS E REPERESENTAT
C      TIVOS DE ACORDO COM OS NUMEROS A SEGUIR
C      ------------------------------------------------------------------------------
C    NE=:
C    ** 1- REFERENTE AO METANO CH4
C    ** 2- REFERENTE AO MONOXIDO DE CARBONO CO
C    ** 3- REFERENTE AO DIOXIDO DE CARBONO CO2
C    ** 4- REFERENTE AO HIDROGENIO NO MEIO REACIONAL H2
C    ** 5- REFERENTE A  AGUA H2O
C    ** 6- REFERENTE AO HIDROGENIO NO PERMEADO H2P
C
C      ------------------------------------------------------------------------------
C %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% DADOS %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
c WRITE(*,*) B(1),B(2),B(3),B(4),B(5)
C ---- MASSA MOLECULAR DOS COMPONENTES EM KG/KMOL=G/MOL
MMO(1)=16.0D0
MMO(2)=28.01D0
MMO(3)=44.0D0
MMO(4)=2.016D0
MMO(5)=18.0D0
C ---- DADOS DE VOLUMES CRITICOS EM CM^3/MOL FONTE (Smith & Van Ness 5ª ed. Reid &
```

```
c                                                                    Prausnitz 4ª ed.)
VC(1)=98.6D0
VC(2)=93.2D0
VC(3)=94.0D0
VC(4)=65.1D0
VC(5)=55.9D0
C ---- TEMPERATURAS CRITICAS EM KELVIN
TC(1)=190.6D0
TC(2)=132.9D0
TC(3)=304.2D0
TC(4)=33.19D0
TC(5)=647.1D0
C ---- FATOR ACENTRICO
FACE(1)=0.012D0
FACE(2)=0.066D0
FACE(3)=0.224D0
FACE(4)=-0.218D0
FACE(5)=0.345D0
C ---- MOMENTO DIPOLO MUR EM DEBYES
MUR(1)=0.0D0
MUR(2)=0.1D0
MUR(3)=0.0D0
MUR(4)=0.0D0
MUR(5)=1.9D0
C %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% FIM DOS DADOS %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
C ----*********************************************************************************----
C     $$$$$$$$$$$$$$$    CALCULOS $$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$

DO I=1,NE
TE(I)=1.2593D0*A*B(8)/TC(I)
C WRITE(*,*) TE(1)
ENDDO
C ---- INTEGRAL DE COLISAO OMEGAV
DO J=1,NE
OMEGAV(J)=1.16145D0*(TE(J))**(-0.14874D0)+0.52478D0*DEXP(
     &-0.77320D0*(TE(J)))+2.16178D0*DEXP(-2.43787D0*TE(J))
C  WRITE(*,*) OMEGAV(1)
ENDDO
C ---- MOMENTO DIPOLO REDUZIDO
DO I=1,NE
MURR(I)=131.3D0*MUR(I)/DSQRT(VC(I)*TC(I))
C WRITE(*,*)MUR(I),MURR(I)
C   2  FORMAT(2X,F10.6)
ENDDO
C ---- FATOR FC
DO I=1,NE
FC(I)=1-0.2756D0*FACE(I)+0.059035D0*MURR(I)**4D0
```

```
C WRITE(*,*)FC(1)
ENDDO

C ---- VISCOSIDADE EM MICRO POISE
DO I=1,NE
MU(I)=40.785D0*FC(I)*DSQRT(MMO(I)*A*B(8))/(OMEGAV(I)*(VC(I))
     &**(2D0/3D0))
C WRITE(8,19) I,B(8)*A,MU(I)
C   19 FORMAT(1X,'A VISCOSIDADE DO COMPONENTE',I,'A', F18.10, 'Kelvin,É'
C     &,F18.10, 'MICRO POISE')
ENDDO
C WRITE(*,*)MU(3)
C ---- FIM DO CALCULO DA VISCOSIDADE INDIVIDUAL

C----- ********************************************************************************
C      CALCULO DA VISCOSIDADE DA MISTURA--MÉTODO DE WILKE--
C----- ********************************************************************************
C
C
C ---- CALCULO DAS FRACOES MOLARES
BASE=B(1)+B(2)+B(3)+4.0D0*B(4)+M*B(5)
FR(1)=B(1)/(BASE)
FR(2)=B(2)/(BASE)
FR(3)=B(3)/(BASE)
FR(4)=4.0D0*B(4)/(BASE)
FR(5)=M*B(5)/(BASE)
C WRITE(*,*) FR(1),FR(2),FR(3),FR(4),FR(5)

C ---- ------------------------------
DO I=1,5
  DO J=1,5
PHI(I,J)=(((1.0d0+(MU(I)/MU(J))**0.5D0)*(MMO(J)/MMO(I)
     &)**(1.0D0/4.0D0))**2.0D0)/((8.0D0*(1.0d0+MMO(I)/MMO(J)))**0.5D0)

  ENDDO
ENDDO
c      WRITE(*,*)PHI(1,1)
C ----
DO I=1,5
DE(I)=0.0D0
MUM(I)=0.0D0
C WRITE(5,*) DE(I),MUM(I)
ENDDO
C ----
DO I=1,5
  DO J=1,5
DE(I)=DE(I)+FR(J)*PHI(I,J)
```

```
  ENDDO
MUM(I)=MUM(I)+FR(I)*MU(I)/DE(I)
MUM(I+1)=MUM(I)
c WRITE(*,*) DE(I),MUM(I)
ENDDO
C ---- ******************************************************************************
C      OBSERVAÇÃO: A SEGUIR A VISCOSIDADE EM MICRO POISE É MULTIPLICADA POR 1D-6 PARA
C      CONVERSÃO DE MICRO POISE PARA POISE(KG/(M*S))
MUMF=1.0D-6*MUM(NE)
C WRITE(*,*)MUMF
C WRITE(8,20) B(8)*A, MUMF/0.36D0
C   20 FORMAT(1X,'A VISCOSIDADE DA MISTURA GASOSA A', F18.10, 'Kelvin,É'
C     &,F18.10, 'MICRO POISE')
C WRITE(8,21) B(8)*A, MUMF
C   21 FORMAT(1X,'A VISCOSIDADE DA MISTURA GASOSA A', F18.10, 'Kelvin,É'
C     &,F18.10, 'KG/(METRO*HORA)')


c write(8,*) 'm','A','B','mumf'
c write(8,*) m,A,B,mumf
C ---- FIM DA SUBROTINA CALCVISCOS
RETURN
END SUBROUTINE CALCVISCOS

C     ******************************************************************************
C     ******************** FIM DA SUBROTINA CALCVISCOS******************************
C     ******************************************************************************
C
C
```

Subrotina para o cálculo do ΔH da reação

```
C*******************************************************************************
C ---- SUBROTINA PARA O CALCULO DA VARIACAO DA ENTALPIA DE REACAO PARA GAS IDEAL
C              COMO UMA FUNÇÃO DA TEMPERATURA
C-------------------------------**********************------------------------------
C
C
SUBROUTINE CALCDELTAH (Y,DELTAH,HH2,TW,CP,HH2P,CPH2P,H)
IMPLICIT NONE
INTEGER I
DIMENSION Y(9),A(6),B(6),C(6),D(6),DA(3),DB(3),DC(3),DD(3),
     &DELTAH0(3),DELTAH(3),CP(6),H(6)
DOUBLE PRECISION Y,A,B,C,D,DA,DB,DC,DD,DELTAH0,DELTAH,R,TEMP,TR,
     &HH20,HH2,TW,CP,HH2P,TPR,CPH2P,H
c
OPEN(33,FILE='CALCDELTAH.TXT',STATUS='UNKNOWN')
```

```
C ----DADOS DA CAPACIDADE CALORÍFICA-----------------------------------------------
C----- INDICES
C     CP/R=A+B*T+C*T^2+D*T^(-2)
C     1-METANO
C     2-MONOXIDO DE CARBONO
C     3-DIOXIDO DE CARBONO
C     4-HIDROGENIO
C     5-AGUA
C     6-NITROGENIO
C-------------------------------------------------------------------------------------
A(1)=1.702D0
A(2)=3.376D0
A(3)=5.457D0
A(4)=3.249D0
A(5)=3.470D0
A(6)=3.280D0
C -----------------
B(1)=9.081D-3
B(2)=0.557D-3
B(3)=1.045D-3
B(4)=0.422D-3
B(5)=1.450D-3
B(6)=0.593D-3
C -----------------
C(1)=-2.164D-6
C(2)=0.0D0
C(3)=0.0D0
C(4)=0.0D0
C(5)=0.0D0
C(6)=0.0D0
C -----------------
D(1)=0
D(2)=-0.031D5
D(3)=-1.157D5
D(4)=0.083D5
D(5)=0.121D5
D(6)=0.040D5
C ------------------------------------------------------------------------------------------
C     CALCULO DOS DELTA CP
C     INDICES
C 1-REACAO 1
C    2-REACAO 2
C 3-REACAO 3
C------------------------------------------------------------------------------------------
DA(1)=7.951D0
DA(2)=1.860D0
```

```
DA(3)=9.811D0
C----------------
DB(1)=-8.708D-3
DB(2)=-0.54D-3
DB(3)=-9.248D-3
C----------------
DC(1)=2.164D-6
DC(2)=0.0D0
DC(3)=2.164D-6
C---------------
DD(1)=0.097D5
DD(2)=1.15D5
DD(3)=1.247D5
C----------------
C     CONSTANTE DOS GASES IDEIAS EM J/(MOL*KELVIN)
R=8.314D0
C---DELTA H NA TEMPERATURA DE REFERENCIA (298k) EM J/MOL
C 1-REACAO 1
C 2-REACAO 2
C 3-REACAO 3
C-------------------
DELTAH0(1)=206.1D3
DELTAH0(2)=-41.15D3
DELTAH0(3)=165.0D3
C-------------------
TEMP=TW*Y(8)
TR=298.0D0
TPR=TW*Y(9)
DO I=1,3
DELTAH(I)=DELTAH0(I)+R*(DA(I)*(TEMP-TR)+DB(I)/2.0D0*(TEMP**2.0D0-
     &TR**2.0D0)+DC(I)/3.0D0*(TEMP**3.0D0-TR**3.0D0)-DD(I)*(1.0D0/
     &TEMP-1.0D0/TR))
C WRITE(33,43) TEMP,DELTAH(1),DELTAH(2),DELTAH(3)
ENDDO
C 43 FORMAT(4D15.6)
C------------------
C    PARA O HIDROGENIO
HH20=0.0D0
HH2=HH20+R*(A(4)*(TEMP-TR)+B(4)/2.0D0*(TEMP**2.0D0-
     &TR**2.0D0)+C(4)/3.0D0*(TEMP**3.0D0-TR**3.0D0)-D(4)*(1.0D0/
     &TEMP-1.0D0/TR))
C -----------------
C    NO PERMEADO
HH2P=HH20+R*(A(4)*(TPR-TR)+B(4)/2.0D0*(TPR**2.0D0-
     &TR**2.0D0)+C(4)/3.0D0*(TPR**3.0D0-TR**3.0D0)-D(4)*(1.0D0/
     &TPR-1.0D0/TR))
C WRITE(33,*) HH2,HH2P
```

```
C 44   FORMAT(1X,2D12.8)
C CALCULO DAS ENTALPIAS INDIVIDUAIS
DO I=1,5
H(I)=R*(A(I)*(TEMP-TR)+B(I)/2.0D0*(TEMP**2.0D0-
     &TR**2.0D0)+C(I)/3.0D0*(TEMP**3.0D0-TR**3.0D0)-D(I)*(1.0D0/
     &TEMP-1.0D0/TR))
ENDDO
C -------------------
C    CALCULO DOS CPS INDIVIDUAIS
C-----------------------
DO I=1,5
CP(I)=R*(A(I)+B(I)*TEMP+C(I)*TEMP**2.0D0+D(I)*TEMP**(-2.0D0))
C WRITE(33,*) 'cp',CP(I)
ENDDO
C 45   FORMAT(1X,5D10.8)
CPH2P=R*(A(4)+B(4)*TPR+C(4)*TPR**2.0D0+D(4)*TPR**(-2.0D0))
CP(6)=R*(A(6)+B(6)*TPR+C(6)*TPR**2.0D0+D(6)*TPR**(-2.0D0))
c WRITE(33,*) CPH2P,CP(6)
c write(33,*)'Y','DELTAH','HH2','TW','CP','HH2P','CPH2P'
c write(33,*)Y,DELTAH,HH2,TW,CP,HH2P,CPH2P
 RETURN
END SUBROUTINE CALCDELTAH
C-----------------------------------------------------------------------
C-***********************************************************************
C    FIM DA SUBROTINA CALCDELTAH
C-***********************************************************************
C
```

Subrotina para o cálculo das taxas das reações

```
C
C
C-----------------------------------------------------------------------
C***********************************************************************
C-----------------------------------------------------------------------
C               SUBROTINA PARA O CALCULO DAS TAXAS DAS REACOES -
C-----------------------------------------------------------------------
C***********************************************************************
C-----------------------------------------------------------------------
C CINÉTICA DE FROMENT E XU 1989 (XU, J.; FROMENT, G. F.:
C     Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I.
C     Intrinsic Kinetics, AIChE Journal, v. 35, n.1, p.88-96, 1989.
C
C-----------------------------------------------------------------------
C*****VARIAVEIS DE ENTRADA
C FI - VAZAO MOLAR ADIMENSIONAL DE INERTE FI/FCH40
C M  - RAZÃO DE ALIMENTAÇÃO H2O/CH4
```

```
C PR0- PRESSÃO DA ENTRADA DO REATOR EM PA
C TW - TEMPERATURA EXTERIOR AO REATOR EM KELVIN
C Y  - VETOR CONTENDO AS VARIAVEIS DE ESTADO
C CHOOSE - VARIAVEL INTEIRA QUE DEFINE A CINETICA A SER UTILIZADA
C*****VARIAVEIS DE SAIDA
C R1,R2,R3 TAXAS DAS REACOES EM MOL/(KG*S)
C
C
SUBROUTINE CALCTAXAS (FI,M,PR0,TW,Y,R1,R2,R3,CHOOSE)
IMPLICIT NONE
DIMENSION Y(9)
INTEGER CHOOSE
DOUBLE PRECISION Y, R1,R2, R3, KC1,
     &KC2,KC3,KCH4,KCO,KH2O,KH2,K1,K2,K3,SIGMA, PCH4,
     &PCO,PCO2,PH2,PH2O,DEN,TEMP,TW,PR0,M,FI,KH
INTRINSIC DEXP, DSQRT
c
c
C-------------------------------------------------------------------
TEMP=Y(8)*TW

C --- CÁLCULO DAS PRESSOES PARCIAIS EM PASCAL
      SIGMA = Y(7)*PR0/(Y(1)+M*Y(5)+Y(2)+Y(3)+4*Y(4))
      PCH4 = Y(1)*SIGMA
      PCO = Y(2)*SIGMA
      PCO2 = Y(3)*SIGMA
      PH2 = 4*Y(4)*SIGMA
      PH2O = M*Y(5)*SIGMA
C-----ESCOLHA DA CINETICA
IF (CHOOSE.EQ.1) THEN
open(94,file='froment.txt',status='unknown')
C-----------------------------------------------------------------------
C --- CONSTANTE DE TAXA DE REACAO
C KC1 EM MOL*PA^0,5/(KG*S)
      KC1 = 3.7356D17*DEXP((-240.1D3)/(8.314*TEMP))
C KC2 EM MOL/(KG*S*PA)
      KC2 = 5.3595*DEXP((-67.13D3)/(8.314*TEMP))
C KC3 EM MOL*PA^0,5/(KG*S)
      KC3 = 9.0207D16*DEXP((-243.9D3)/(8.314*TEMP))
C --- CONSTANTES DE ADSORCAO
C KCH4 EM 1/PA
      KCH4 = 6.5630D-9*DEXP((38.28D3)/(8.314*TEMP))
C KCO EM 1/PA
      KCO = 8.1224D-10*DEXP((70.65D3)/(8.314*TEMP))
C KH2O ADIMENSIONAL
      KH2O = 1.77D5*DEXP((-88.68D3)/(8.314*TEMP))
C KH2 EM 1/PA
```

```
      KH2 = 6.03997D-14*DEXP((82.9D3)/(8.314*TEMP))
C --- CONSTANTES DE EQUILIBRIO DAS REACOES
C K1 EM PA^2
      K1 = 8.055296D22*DEXP((-220.2D3)/(8.314*TEMP))
C K2 ADIMENSIONAL
      K2 = 1.412D-2*DEXP((37.72D3)/(8.314*TEMP))
C K3 EM PA^2
      K3 = 1.139609D21*DEXP((-182.4D3)/(8.314*TEMP))

C --- CINETICA DAS REACOS
C
C --- DENOMINADOR DAS TAXAS
      DEN = 1.0D0+(KCO*PCO)+(KH2*PH2)+(KCH4*PCH4)+((KH2O*PH2O)/PH2)
C --- TAXAS DAS REACOES 1,2 E 3 EM MOL/(KG*S)
      R1 = ((KC1/(PH2**2.5D0)*((PCH4*PH2O-(PH2**3.0D0*PCO)/K1))
     &)/DEN**2.0D0)
      R2 = (KC2/PH2)*((PCO*PH2O-(PH2*PCO2/K2))/DEN**2.0D0)
      R3 = (KC3/PH2**3.5D0)*((PCH4*PH2O**2.0D0-(PH2**4.0D0*PCO2/K3))
     &/DEN**2.0D0)
c WRITE(94,6) R1,R2,R3
c  6 FORMAT(2X,3F20.7)
C-------------------------------------------------------------------------------
ELSE
IF (CHOOSE.EQ.2) THEN
open(95,file='houhoughes.txt',status='unknown')
C-------------------------------------------------------------------------------
C CALCULO DAS TAXAS DAS REACOES POR HOU E HUGHES (Hou K., Hughes R.,
C The kinetics of methane steam reforming over a Ni/a-Al2O3 catalyst. Chemical
C Engineering Journal, vol. 82. p.311-328, 2001)
C-----------------------------------------------------------------
C --- CONSTANTE DE TAXA DE REACAO KC1 E KC3 EM MOL/KG*S*A**0.25,
C                                 KC2 EM MOL/KG*S*PA
KC1 = 1.05309D11*DEXP((-209.2D3)/(8.314*TEMP))
      KC2 = 6.02791D-4*DEXP((-15.4D3)/(8.314*TEMP))
      KC3 = 1.94365D5*DEXP((-109.4D3)/(8.314*TEMP))

C ---------------------------------------------------------------------------
C --- CONSTANTES DE ADSORCAO KCO[1/PA],KH[1/PA**0.5],KH2O[--]
      KCO = 5.12699D-16*DEXP((140.0D3)/(8.314*TEMP))
KH = 1.79617D-11*DEXP((93.4D3)/(8.314*TEMP))
      KH2O = 9.25100D0*DEXP((-15.9D3)/(8.314*TEMP))
C ---------------------------------------------------------------------------
C --- CONSTANTES DE EQUILIBRIO DAS REACOES
c      K1 = 1.16687D13*DEXP((-26830D0)/(8.314*TEMP))
c      K2 = 1.743893D-4*DEXP((4400D0)/(8.314*TEMP))
c      K3 = 2.061995D11*DEXP((-22430D0)/(8.314*TEMP))
K1 = 8.055296D22*DEXP((-220.2D3)/(8.314*TEMP))
```

```
C K2 ADIMENSIONAL
      K2 = 1.412D-2*DEXP((37.72D3)/(8.314*TEMP))
C K3 EM PA^2
      K3 = 1.139609D21*DEXP((-182.4D3)/(8.314*TEMP))
C --- CINETICA DAS REACOS
C
C --- DENOMINADOR DAS TAXAS
      DEN = (1+KCO*PCO+KH*PH2**0.5D0+KH2O*(PH2O/PH2))
C WRITE(*,*)DEN
C --- TAXAS DAS REACOES 1,2 E 3 EM MOL/(KG*S)
      R1 = KC1*PCH4*PH2O**0.5D0/(PH2**1.25D0)*(1-PCO*
     &PH2**3.0D0/(K1*PCH4*PH2O))/(DEN**2.0D0)
      R2 = (KC2*(PCO*PH2O**0.5D0/(PH2**0.5D0))*(1-(PCO2*PH2/(K2*PCO*
     &PH2O))))/(DEN**2.0D0)
      R3 = (KC3*(PCH4*PH2O/(PH2**1.75D0))*(1-(PCO2*PH2**4.0D0/(K3*PCH4
     &*PH2O**2.0D0))))/(DEN**2.0D0)
c WRITE(95,8) R1,R2,R3
c  8 FORMAT(2X,3F18.7)


ELSE
WRITE(*,*) 'ESCOLHA 1 OU 2, VOCE ESCOLHEU CHOOSE=' ,CHOOSE
ENDIF
ENDIF
c write(94,*) 'FI','M','PR0','DELTA','TW','Y','R1','R2','R3'
c     &,'BETA1','PH2P','PCH4','PCO','PCO2','PH2','PH2O','CHOOSE'
c write(94,*) FI,M,PR0,DELTA,TW,Y,R1,R2,R3,BETA1
c     &,PH2P,PCH4,PCO,PCO2,PH2,PH2O,CHOOSE
RETURN

END SUBROUTINE CALCTAXAS
C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
c***********************************************************************************
c%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
c
```

Subrotina para o cálculo da permeabilidade da membrana

```
c
c%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
c$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$
c ************************CALCULO DA PERMEABILIDADE DA MEMBRANA**********************
C------------------------------------------------------------------------------------
C
C
SUBROUTINE CALCPERM(Y,DELTA,TW,BETA1)
IMPLICIT NONE
```

```
DOUBLE PRECISION DELTA, Y, TEMP, BETA1,TW
DIMENSION Y(9)
C BETA1 EM MOL/(M^2*S*PA^0.5)
TEMP=Y(8)*TW
c BETA1 = 4.01863D-5/DELTA*DEXP((-29160.0D0)/(8.314*TEMP))
BETA1 = 2.19d-5/DELTA*DEXP((-29730.0D0)/(8.314*TEMP))
C open(43,file='calcperm.txt',status='unknown')
C write(43,*) 'Y','DELTA','TW','BETA1'
C WRITE(43,*) Y, DELTA,TW,BETA1
END SUBROUTINE CALCPERM
```

Subrotina para o cálculo do segundo coeficiente da equação do Virial

```
C-------------------------------------------------------------------------------
C ******************************************************************************
C ******************************************************************************
C SUBRORINA PARA O CALCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE DA EQUAÇÃO DO VIRIAL TRUNCADA
C NO SEGUNDO TERMO PARA MISTURAS, UTILIZANDO AS REGRAS DE MISTURA DE  VAN DER WALLS.
C PARA MAIORES DETALHES VEJA: SMITH, J. M. & VAN NESS, H. C. CHEMICAL ENGINEERING
C THERMODYNAMICS, 6ª EDICAO, 2001.
C IMPLEMENTADO POR LEANDRO CARDOSO SILVA 07/11/2007
C-------------------------------------------------------------------------------
C***** VARIAVEIS DE ENTRADA-DEVEM SER INFORMADAS PELO USUÁRIO
C
C  NE     - NUMERO DE COMPONENTES DA MISTURA
C
C  TEMP   - TEMPERATURA EM KELVIN
C
C  PRE      - PRESSÃO EM PASCAL
C
C  Y      - VETOR CONTENDO A FRACAO MOLAR DOS NE COMPONENTES
C
C  VCC    - VETOR CONTENDO OS VOLUMES CRITICOS DOS NE COMPONENTES PUROS (CM^3/MOL)
C
C  TCC    - VETOR CONTENDO AS TEMPERATURAS CRITICAS DOS NE COMPONENTES PUROS (KELVIN)
C
C  PCC    - VETOR CONTENDO AS PRESSOES CRITICAS DOS NE COMPONENTES PUROS (BAR)
C
C  OMEGAA - VETOR CONTENDO OS FATORES ACENTRICOS DOS NE COMPONENES PUROS
C
C  ZCC    - VETOR CONTENDO OS FATORES DE COMPRESSIBILIDADE CRITICOS DOS NE
C         COMPONENTES PUROS
C
C***** VARIAVEIS DE SAIDA
C
```

```
C  BMM    - SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL PARA A MISTURA (CM^3/MOL)
C
C-------------------------------------------------------------------------------
SUBROUTINE BIJ(NE,TEMP,PRE,Y,VCC,TCC,ZCC,PCC,OMEGAA,BMM,B)
IMPLICIT NONE
INTEGER I,J,L,N,NE
DOUBLE PRECISION TEMP,PR,VC,K,TC,ZC,OMEGA,R,B0,B1,B,
     &D0,BM0,DE,BE,BMM,PC,Y,VM,P,VCC,TCC,PCC,OMEGAA,ZCC,PRE
DIMENSION B(NE,NE),VC(NE,NE),TC(NE,NE),K(NE,NE),ZC(NE,NE),
     &B1(NE,NE),DE(NE),BE(NE),PC(NE,NE),OMEGA(NE,NE),Y(NE)
     &,B0(NE,NE),VCC(NE),TCC(NE),PCC(NE),OMEGAA(NE),ZCC(NE)
C-----------------------------------------------
C CONVERSÃO DA PRESSAO EM PASCAL PARA BAR
P=1.0D-5*PRE
C-----------------------------------------------
OPEN(45,FILE='PROP.CRITICAS.TXT',STATUS='UNKNOWN')
DO I=1,NE
C WRITE(45,*)VCC(I),TCC(I),PCC(I),OMEGAA(I),TEMP,P
VC(I,I)=VCC(I)
TC(I,I)=TCC(I)
PC(I,I)=PCC(I)
ZC(I,I)=ZCC(I)
OMEGA(I,I)=OMEGAA(I)
C WRITE(45,*)VC(I,I),TC(I,I),PC(I,I),OMEGA(I,I),TEMP,P
ENDDO
C CONSTANTE UNIVERSAL DOS GASES CM^3 BAR / (MOL K)
R=83.14D0
C_____________________________________________________

C VOLUME CRITICO EM CM^3/MOL
C WRITE(45,*)'VC(I,J)'
DO I=1,NE
DO J=1,NE
IF (I.NE.J) THEN
VC(I,J)=((VC(I,I)**(1.0/3.0)+VC(J,J)**(1.0/3.0))/2.0)**3.0
K(I,J)=0.0
TC(I,J)=DSQRT(TC(I,I)*TC(J,J))*(1.0-K(I,J))
ZC(I,J)=(ZC(I,I)+ZC(J,J))/2.0
PC(I,J)=ZC(I,J)*R*TC(I,J)/VC(I,J)
OMEGA(I,J)=(OMEGA(I,I)+OMEGA(J,J))/2.0
C WRITE(45,*)VC(I,J),TC(I,J),ZC(I,J),PC(I,J),OMEGA(I,J)
ELSE
K(I,J)=0.0
ENDIF
ENDDO
ENDDO
C     B0,B1
```

```
C WRITE(45,*)'B0(I,J)'
      DO I=1,NE
DO J=1,NE
B0(I,J)=0.083-0.422*TC(I,J)**(1.6)/(TEMP**(1.6))
B1(I,J)=0.139-0.172*TC(I,J)**(4.2)/(TEMP**(4.2))
C WRITE(45,*)B0(I,J)
ENDDO
ENDDO

C BIJ
C WRITE(45,*)'B(I,J)'
DO I=1,NE
DO J=1,NE
B(I,J)=R*TC(I,J)/PC(I,J)*(B0(I,J)+OMEGA(I,J)*B1(I,J))
C WRITE(45,*)B(I,J)
ENDDO
ENDDO
C WRITE(45,*)B(5,5)
C CALCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL DA MISTURA
D0=0.0
BM0=0.0
C --
DO I=1,NE
DO J=1,NE
DE(J)=D0+Y(I)*Y(J)*B(I,J)
D0=DE(J)
ENDDO
BE(I)=BM0+D0
BM0=BE(I)
ENDDO
BMM=BM0
C WRITE(45,*)'BM'
C WRITE(45,*)BM0


END SUBROUTINE BIJ
```

Subrotina para o cálculo da derivada do segundo coeficiente da equação do virial

```
C-----------------------------------------------------------------------------------
C ***********************************************************************************
C ***********************************************************************************
C SUBRORINA PARA O CALCULO DA DERIVADA DO SEGUNDO COEFICIENTE DA EQUAÇÃO DO VIRIAL
C  TRUNCADA NO SEGUNDO TERMO COM RELAÇÃO A TEMPERATURA, PARA MISTURAS, UTILIZANDO AS
C   REGRAS DE    MISTURA DE  VAN DER WALLS.
C REFERENCIA: SMITH, J. M. & VAN NESS, H. C. CHEMICAL ENGINEERING
C THERMODYNAMICS, 6ª EDICAO, 2001.
```

```
C IMPLEMENTADO POR LEANDRO CARDOSO SILVA 07/11/2007
C-------------------------------------------------------------------------------
C***** VARIAVEIS DE ENTRADA-DEVEM SER INFORMADAS PELO USUÁRIO
C
C  NE     - NUMERO DE COMPONENTES DA MISTURA
C
C  TEMP   - TEMPERATURA EM KELVIN
C
C  PRE      - PRESSÃO EM PASCAL
C
C  Y      - VETOR CONTENDO A FRACAO MOLAR DOS NE COMPONENTES
C
C  VCC    - VETOR CONTENDO OS VOLUMES CRITICOS DOS NE COMPONENTES PUROS (CM^3/MOL)
C
C  TCC    - VETOR CONTENDO AS TEMPERATURAS CRITICAS DOS NE COMPONENTES PUROS (KELVIN)
C
C  PCC    - VETOR CONTENDO AS PRESSOES CRITICAS DOS NE COMPONENTES PUROS (BAR)
C
C  OMEGAA - VETOR CONTENDO OS FATORES ACENTRICOS DOS NE COMPONENES PUROS
C
C  ZCC    - VETOR CONTENDO OS FATORES DE COMPRESSIBILIDADE CRITICOS
C            DOS NE COMPONENTES PUROS
C
C***** VARIAVEIS DE SAIDA
C
C  DBDT   - DERIVADA DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL COM RELAÇAO
C  A TEMPERATURA PARA A MISTURA, (CM^3/(MOL*KELVIN))
C
C-----------------------------------------------------------------------
SUBROUTINE DBDTS(NE,TEMP,PRE,Y,VCC,TCC,ZCC,PCC,OMEGAA,DBDT,D2BDT2,
     &DBINDDT)
IMPLICIT NONE
INTEGER I,J,L,N,NE
DOUBLE PRECISION TEMP,PR,VC,K,TC,ZC,OMEGA,R,DBDT,PC,Y,
     &P,VCC,TCC,PCC,OMEGAA,ZCC,DBM0,DBEDT0,DBM,BMM,DBEDT,PRE,
     &D2BM0,D2BEDT0,D2BEDT,D2BM,D2BDT2,DBINDDT
DIMENSION VC(NE,NE),TC(NE,NE),K(NE,NE),ZC(NE,NE),
     &PC(NE,NE),OMEGA(NE,NE),Y(NE),VCC(NE),TCC(NE),PCC(NE),
     &OMEGAA(NE),ZCC(NE),DBEDT(NE),DBM(NE),D2BEDT(NE),D2BM(NE),
     &DBINDDT(NE)
C-----------------------------------------------
C-----------------------------------------------
C CONVERSÃO DA PRESSAO EM PASCAL PARA BAR
P=1.0D-5*PRE
C-----------------------------------------------
C OPEN(88,FILE='DB.TXT',STATUS='UNKNOWN')
C OPEN(99,FILE='DBSUM.TXT',STATUS='UNKNOWN')
```

```
DO I=1,NE
C WRITE(45,*)VCC(I),TCC(I),PCC(I),OMEGAA(I),TEMP,P
VC(I,I)=VCC(I)
TC(I,I)=TCC(I)
PC(I,I)=PCC(I)
ZC(I,I)=ZCC(I)
OMEGA(I,I)=OMEGAA(I)
C WRITE(45,*)VC(I,I),TC(I,I),PC(I,I),OMEGA(I,I),TEMP,P
ENDDO
C CONSTANTE UNIVERSAL DOS GASES CM^3 BAR / (MOL K)
R=83.14D0
C_____________________________________________________

C VOLUME CRITICO EM CM^3/MOL
C WRITE(45,*)'VC(I,J)'
DO I=1,NE
DO J=1,NE
IF (I.NE.J) THEN
VC(I,J)=((VC(I,I)**(1.0/3.0)+VC(J,J)**(1.0/3.0))/2.0)**3.0
K(I,J)=0.0
TC(I,J)=DSQRT(TC(I,I)*TC(J,J))*(1.0-K(I,J))
ZC(I,J)=(ZC(I,I)+ZC(J,J))/2.0
PC(I,J)=ZC(I,J)*R*TC(I,J)/VC(I,J)
OMEGA(I,J)=(OMEGA(I,I)+OMEGA(J,J))/2.0
c WRITE(45,*)VC(I,J),TC(I,J),ZC(I,J),PC(I,J),OMEGA(I,J)
ELSE
K(I,J)=0.0
ENDIF
ENDDO
ENDDO
C PRIMEIRA DERIVADA DBDT
DBM0=0.0
DBEDT0=0.0
C
DO I=1,NE
DO J=1,NE
DBEDT(J)=DBEDT0+Y(I)*Y(J)*R*TC(I,J)/PC(I,J)*(0.6752*TC(I,J)
     &**(1.6)/(TEMP**(2.6))+0.7224*OMEGA(I,J)*TC(I,J)**4.2/(TEMP**5.2))
DBEDT0=DBEDT(J)
C WRITE(88,*)DBEDT(J)
ENDDO
DBM(I)=DBM0+DBEDT0
DBM0=DBM(I)
C WRITE(99,*)DBM0
ENDDO
DBDT=DBM0
C SEGUNDA DERIVADA D2BDT2
```

```
D2BM0=0.0
D2BEDT0=0.0
C
DO I=1,NE
DO J=1,NE
D2BEDT(J)=D2BEDT0+Y(I)*Y(J)*R*TC(I,J)/PC(I,J)*(-1.7552*TC(I,J)
     &**(1.6)/(TEMP**(3.6))-3.75648*OMEGA(I,J)*TC(I,J)**4.2/(TEMP**6.2))
D2BEDT0=D2BEDT(J)
C WRITE(88,*)DBEDT(J)
ENDDO
D2BM(I)=D2BM0+D2BEDT0
D2BM0=D2BM(I)
C WRITE(99,*)DBM0
ENDDO
D2BDT2=D2BM0
c ----------------------------CALCULO PARA OS COMPONENTES INDIVIDUAIS-----
DO I=1,NE
DBINDDT(I)=R*TC(I,I)/PC(I,I)*(0.6752*(TC(I,I)**(1.6))/TEMP**(2.6)+
     &0.7224*OMEGA(I,I)*(TC(I,I)**(4.2))/(TEMP**(5.2)))
ENDDO
C
C
END SUBROUTINE DBDTS
```