



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



Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional

Cristiane Junqueira Bernardes

Uberlândia - MG - Brasil

2009



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



Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional

Cristiane Junqueira Bernardes

Orientador: Prof. Dr. Adilson José Assis

Co-orientadora: Prof. Dra. Carla Eponina Hori

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

Uberlândia - MG - Brasil

2009

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 27 DE FEVEREIRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Adilson José de Assis
Orientador (FEQUI/UFU)

Profa. Dra. Carla Eponina Hori
Co-orientador (FEQUI/UFU)

Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno
(FEQUI/UFU)

Profa. Dra. Ana Cláudia Sousa Fonseca Santos

FICHA CATALOGRÁFICA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

B522e Bernardes, Cristiane Junqueira, 1972-

Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio:
modelagem matemática e simulação computacional / Cristiane Junqueira
Bernardes. - 2009.

139f.: il.

Orientador: Adilson José Assis.

Co-orientadora: Carla Eponina Hori.

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

Inclui bibliografia.

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

CDU: 66.074.36

Ao meu marido Rogério, ao meu filho Lucas, à minha mãe Maria e minha irmã Maria Beatriz.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por mais uma etapa vencida sob Sua eterna e terna vigilância, por Sua imensa e constante proteção, e por sempre me conduzir firme e fiel pelos caminhos desta vida.

Aos professores Adilson José de Assis e Carla Eponina Hori pelo exemplo de profissionalismo e pela orientação neste trabalho, pela compreensão e apoio nos momentos adversos.

Ao meu marido Rogério por todo apoio, compreensão, empenho e incentivo na realização deste projeto. Ao meu filho Lucas, que mesmo em sua pouca idade soube compreender e me apoiar.

À minha mãe Maria e irmã Maria Beatriz que muito contribuíram neste processo, dedicando carinhosamente seu tempo cuidando do meu filho nos momentos que precisava me ausentar, além do incentivo à continuação dos estudos.

Aos meus amigos e amigas Alice, Letícia, Leandro, Fabiano, Kássia, Aderjane e Fabiana, alguns já conhecidos em tempos passados e pelos novos amigos aqui formados, pela companhia e estímulo nas horas de cansaço e sobretudo pelos bons momentos que desfrutamos.

Aos funcionários da secretaria da graduação e pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química da UFU.

À CAPES pelo fornecimento da bolsa de estudo.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Símbolos	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Introdução	4
2.2 Processos de produção de hidrogênio a partir do metano	6
2.2.1 Reforma a vapor	6
2.2.2 Oxidação parcial	7
2.2.3 Reforma autotérmica	7
2.2.4 Reforma combinada em dois estágios	8
2.2.5 Reforma seca	8
2.3 Reatores com membrana	9
2.4 Processos de separação por membranas	9
2.5 Morfologia, classificação e materiais das membranas	10
2.6 Mecanismos de transporte nas membranas	13
2.7 Reforma a vapor do metano em reatores com membrana	15
2.7.1 Membranas	16
2.8 Permeação do hidrogênio na membrana de paládio	19
3 Modelagem matemática	22
3.1 Introdução	22
3.2 Modelo da permeação do hidrogênio na membrana de paládio	22

3.2.1	Transferência de massa no filme	24
3.2.2	Adsorção dissociativa na superfície do metal paládio	24
3.2.3	Transição da superfície para o interior do metal	26
3.2.4	Difusão do hidrogênio atômico	27
3.2.5	Transição do interior do metal para a superfície de menor pressão parcial	27
3.2.6	Dessorção associativa do hidrogênio na superfície do lado de menor pressão parcial	28
3.2.7	Relações entre os parâmetros cinéticos e equilíbrio termodinâmico . . .	29
3.3	Implementação do modelo da permeação da membrana	32
3.3.1	Sistema de equações algébricas não lineares	33
3.4	Modelo do reator com membrana	36
3.4.1	Solução numérica do modelo do reator	52
4	Resultados e Discussão	54
4.1	Introdução	54
4.2	Validação do modelo da permeação da membrana	54
4.3	Avaliação do modelo do reator considerando cada etapa de permeação da mem- brana	64
4.3.1	Análise de variáveis que afetam o fluxo de permeação de hidrogênio através da membrana	70
5	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	75
5.1	Conclusões	75
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	76
	Bibliografia	77
	APÊNDICE A	81
	APÊNDICE B	85
	APÊNDICE C	93

LISTA DE FIGURAS

2.1	Aplicação de Hidrogênio.	5
2.2	Classificação das membranas quanto à morfologia.	12
2.3	Representação esquemática dos tipos de difusões em um adsorvente.	14
2.4	Reator com membrana com catalisador na região anular.	15
2.5	Reator com membrana com catalisador na região tubular.	15
2.6	Membrana assimétrica suportada	16
2.7	Membrana densa de Pd/Ag.	18
2.8	Membrana composta de Pd suportada em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	18
3.1	Esquema da permeação de hidrogênio em membrana de paládio.	23
3.2	Esquema de uma membrana densa de paládio.	32
3.3	Primeira interface.	33
3.4	Segunda interface.	33
3.5	Terceira interface.	34
3.6	Quarta interface.	34
3.7	Quinta interface.	34
3.8	Sexta interface.	35
3.9	Reator com membrana com catalisador na região anular.	36
4.1	Comparação do fluxo de permeação de hidrogênio neste trabalho com o de Iwuchukwu e Sheth (2008).	55
4.2	Comparação do fluxo de permeação de hidrogênio neste trabalho ($E_d = 12$ kcal/mol H) com o de Ward e Dao (1999).	56
4.3	Comparação do fluxo de hidrogênio do modelo entre $E_d = 12$ kcal/mol H e $E_d = 10$ kcal/mol H.	57
4.4	Fluxo de hidrogênio negligenciando a transferência de massa externa	58

4.5	Fluxo de hidrogênio considerando a transferência de massa externa	58
4.6	Permeabilidade da Lei de Sievert calculada como função da temperatura.	59
4.7	Fluxo de hidrogênio com a pressão parcial (lado retido).	60
4.8	Comparação do fluxo de hidrogênio entre os modelos preditos e dados experi- mentais.	61
4.9	Fluxo de hidrogênio para diferentes condições de operação.	62
4.10	Comportamento da superfície de cobertura lado de maior pressão com a tem- peratura.	63
4.11	Fluxo hipotético de hidrogênio.	64
4.12	Comparação da conversão de metano obtida entre os modelos de permeação e dados experimentais a diferentes pressões.	66
4.13	Comparação da conversão de metano obtida entre os modelos de permeação e dados experimentais a diferentes razões de alimentação de vapor d'água e metano.	67
4.14	Comparação da conversão de metano obtida entre os modelos de permeação e dados experimentais a diferentes temperaturas.	68
4.15	Perfis da composição ao longo do reator.	69
4.16	Perfis da composição ao longo do reator.	69
4.17	Perfis da conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator. .	70
4.18	Perfis da conversão em diferentes temperaturas.	71
4.19	Efeito da temperatura na conversão do metano e recuperação de hidrogênio. . .	72
4.20	Comparação da conversão de metano obtida com e sem transferência de massa externa.	73
4.21	Perfis da conversão de metano ao longo do reator a diferentes espessuras. . . .	73
4.22	Perfis da recuperação de hidrogênio ao longo do reator a diferentes espessuras.	74

LISTA DE TABELAS

2.1	Processos de separação por membrana, força motriz e aplicações.	11
3.1	Constantes das taxas das reações de adsorção e equilíbrio da cinética intrínseca de Froment e Xu, (1989a).	40
4.1	Valores dos parâmetros usados no modelo	55
4.2	Valores dos parâmetros usados para comparação entre o modelo predito neste trabalho e o experimento de Iwuchukwu e Sheth (2008)	62
4.3	Sumário das etapas de permeação considerando-as limitantes e as equações relacionadas.	63

LISTA DE SÍMBOLOS

a - Constante da equação de Ergun [-]

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

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

$A(k1)$ e $A(k3)$ - Fatores pré-exponenciais dos coeficientes das taxas das reações 1 e 3 [$\frac{kmolbar^{1/2}}{kg_{cat}h}$]

$A(k2)$ - Fator pré-exponencial do coeficiente da taxa da reação 2 [$\frac{kmol}{kg_{cat}hbar}$]

$A(K1)$ e $A(K3)$ - Fatores pré-exponenciais das constantes de equilíbrio das reações 1 e 3 [bar^2]

$A(K2)$ - Fator pré-exponencial da constante de equilíbrio da reação 2 [-]

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

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

A_m - Área superficial de permeância da membrana [m^2]

A_s - Área da secção transversal do ânulo do reator [m^2]

b - Constante da equação de Ergun [-]

B - Segundo coeficiente do Virial [$\frac{m^3}{mol}$]

C - Concentração do hidrogênio na fase gasosa [$\frac{mol}{m^3}$]

C_1 - Concentração do hidrogênio no lado de maior pressão parcial [$\frac{mol}{m^3}$]

C_2 - Concentração do hidrogênio no lado de menor pressão parcial [$\frac{mol}{m^3}$]

C_{pj} - Capacidade calorífica a pressão constante do componente j [$\frac{J}{molK}$]

C_{v_r} e C_{v_p} - Capacidade calorífica a volume constante da mistura [$\frac{J}{molK}$]
 D - Coeficiente de difusão para os átomos de hidrogênio no paládio [$\frac{m^2}{s}$]
 D_0 - Fator pré-exponencial do coeficiente de difusão [$\frac{m^2}{s}$]
 d_p - Diâmetro equivalente da partícula do catalisador [m]
 E_A - Energia de ativação para a transição da superfície para o metal [$\frac{J}{molH}$]
 E_{ab} - Calor de absorção [$\frac{J}{molH_2}$]
 E_{ad} - Calor de adsorção [$\frac{J}{molH_2}$]
 E_B - Energia de ativação para a transição do metal para a superfície [$\frac{J}{molH}$]
 E_d - Energia de ativação para a dessorção do hidrogênio atômico [$\frac{J}{molH}$]
 E_{dif} - Energia de ativação da difusão do átomo de hidrogênio no paládio [$\frac{J}{molH}$]
 E_i - Energia de ativação da reação i [$\frac{J}{mol}$]
 f - Fator de atrito [-]
 f_{H_2p} - Vazão molar adimensional de hidrogênio no permeado [-]
 f_i - Vazão molar adimensional do componente j no meio reacional [-]
 $F_{CH_4^0}$ - Vazão molar de alimentação de metano [$\frac{mol}{s}$]
 F_{H_2p} - Vazão molar de alimentação de hidrogênio no permeado [$\frac{mol}{s}$]
 F_j - Vazão molar do componente j no meio reacional [$\frac{mol}{s}$]
 $F(\theta_i)$ - Fator de cobertura para determinar N_{AA} [-]
 h_i - Coeficiente de transferência de massa no lado i [$\frac{m}{s}$]
 H_{H_2} - Entalpia do hidrogênio [$\frac{J}{mol}$]
 $H_{H_2}^0(T_R)$ - Entalpia padrão do hidrogênio dado na temperatura de referência [$\frac{J}{mol}$]
 J_H - Fluxo molar de hidrogênio atômico que permeia a membrana [$\frac{molH}{m^2s}$]
 J_{H_2} - Fluxo molar de hidrogênio molecular que permeia a membrana [$\frac{molH_2}{m^2s}$]
 K - Constante que depende das probabilidades de adsorção e dessorção em sítios ocupados e desocupados respectivamente [-]

K_1, K_3 - Constantes de equilíbrio das reações 1 e 3 [bar^2]
 K_2 - Constante de equilíbrio das reações 2 [-]
 k_0 - Fator pré-exponencial da dessorção [$m^2/molHs$]
 k_1, k_3 - Coeficientes das taxas das reações 1 e 3 [$\frac{kmolbar^{1/2}}{kg_{cat}h}$]
 k_2 - Coeficiente da taxa das reações 2 [$\frac{kmol}{kg_{cat}hbar}$]
 k_d - Constante da taxa de dessorção [$m^2/molHs$]
 K_{CH_4}, K_{CO} e K_{H_2} - Constante de adsorção do H_2O , CO e do H_2 [$\frac{1}{bar}$]
 K_{H_2O} - Constante de adsorção da H_2O [-]
 K_s - Constante da lei de Sievert [$atm^{0,5}$]
 L - Comprimento do reator [m]
 m - Razão de alimentação entre H_2O e CH_4 [-]
 M_{H_2} - Massa molecular do hidrogênio [$\frac{kg}{kgmol}$]
 M_{0j} - Massa molecular do componente j [$\frac{kg}{kgmol}$]
 n - Expoente relativo a força motriz da permeabilidade [-]
 N_{AA} - Concentração na superfície do par mais próximo de sítios vizinhos ocupados [$\frac{mol}{m^2}$]
 N_b - Concentração no interior do Pd atômico [$\frac{molPd}{m^3}$]
 N_{av} - Número de Avogadro [$\frac{unidades}{mol}$]
 N_s - Concentração de Pd atômico na superfície [$\frac{molPd}{m^2}$]
 p_{H_2p} - Pressão parcial do hidrogênio no permeado [Pa]
 p_j - Pressão parcial do componente j no meio reacional [Pa]
 P_r - Pressão adimensional do meio reacional [-]
 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 [-]
 P_p - Pressão do permeado [Pa]

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

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

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

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

R ou R_g - Constante universal dos gases [$\frac{J}{molK}$]

Re - Número de Reynolds [-]

$S(\theta_i)$ - Coeficiente de adesão [-]

S_o - Coeficiente de adesão inicial (cobertura zero) [-]

T - Temperatura [K]

T_m - Temperatura média da membrana [K]

T_p - Temperatura adimensional do permeado [-]

T_p - Temperatura do permeado [K]

T_r - Temperatura adimensional do meio reacional [-]

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 [$\frac{m}{s}$]

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

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

$\underline{v}_r$ - Velocidade média da mistura [$\frac{m}{s}$]

$\underline{V}$ - Volume molar [$\frac{m^3}{mol}$]

V_{an} - Volume da região anular [m^3]

W - Massa de catalisador [kg]

X - Relação de hidrogênio por paládio no metal [$\frac{molH}{molPd}$]

X_{CH_4} - Conversão de metano [-]

X_{1s} e X_{2s} - Relações atômicas de H/Pd adjacente às superfícies externa e interna [$\frac{molH}{molPd}$]

X_1 e X_2 - Relações atômicas de H/Pd nas superfícies externa e interna [$\frac{molH}{molPd}$]

y_j - Fração molar do componente j [-]

Y_{H_2} - Recuperação de hidrogênio [-]

z - Posição axial adimensional do reator [-]

z - Posição axial do reator [m]

Letras Gregas:

β_d - Constante da taxa do hidrogênio atômico na transição do metal para a superfície [$\frac{m^3}{molHs}$]

β_0 - Fator pré-exponencial para β_d [$\frac{m^3}{molHs}$]

Γ - Taxa de bombardeamento molecular [$\frac{molH}{m^2s}$]

ΔC_{p_i} - Variação da capacidade calorífica da reação i [$\frac{J}{molK}$]

$\Delta \bar{G}_H$ - Energia livre de Gibbs parcial molar relativa da dissolução do hidrogênio atômico [$\frac{J}{molH}$]

$\Delta \bar{H}_H^0$ - Entalpia parcial molar relativa da dissolução na diluição infinita [$\frac{J}{molH}$]

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

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

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

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

$\Delta \bar{S}_H^0$ - Entropia parcial molar relativa da dissolução na diluição infinita [$\frac{J}{molK}$]

Δz - Espessura da membrana [m]

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

η - Fator de efetividade global [$\frac{kg}{ms}$]

θ - Superfície de cobertura (relação atômica de H/Pd na superfície) [-]

θ_{∞} - Probabilidade de ter dois sítios desocupados adjacentes na superfície [-]

μ_j - Viscosidade dinâmica do componente j [$\frac{kg}{ms}$]

μ_m - Viscosidade dinâmica da mistura gasosa [$\frac{kg}{ms}$]

v_d - Constante ativada da taxa para a transição da superfície para o interior do metal [$\frac{m^3}{molHs}$]

v_0 -Fator pré-exponencial para o cálculo de v_d [$\frac{m^3}{molHs}$]

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

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

ω - Fator acêntrico [-]

Sub-índices:

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

Superíndices:

R = refere-se a propriedade residual

Resumo

O hidrogênio é o mais simples e mais comum elemento do universo. Atualmente, algumas indústrias utilizam hidrogênio para refinar petróleo e para produzir amônia e metanol. O hidrogênio permite obter energia viável e pouco agressiva ao meio-ambiente. A maior parte do hidrogênio produzido em escala industrial é pelo processo de reforma a vapor do metano. Sendo a reação fortemente endotérmica e com restrições termodinâmicas, para se obter conversões razoáveis, são necessárias altas temperaturas em reatores convencionais. Recentemente, tem sido proposta a utilização de reatores com membrana, pois a permeseletividade da membrana com a remoção do produto desloca o equilíbrio termodinâmico, favorecendo maiores conversões, em menores temperaturas operacionais. Com a finalidade de melhor compreender as etapas envolvidas no processo de permeação do hidrogênio através da membrana, este trabalho envolve a modelagem da permeação pela membrana em cada uma de suas etapas, a saber: transferência de massa externa, adsorção e dessorção na superfície, transporte da superfície para o metal e do metal para a superfície, e difusão dentro do metal. O modelo foi implementado e validado com base em dados experimentais da literatura. Os resultados obtidos com o modelo apresentaram boa concordância com outros modelos bem como com dados experimentais. O modelo prediz qual das etapas da permeação é a controladora do processo tornando-se uma ferramenta útil para melhorar a predição do fluxo e otimizar a performance de um sistema de separação no qual uma membrana a base de paládio esteja envolvida. O fluxo de hidrogênio obtido por este modelo foi utilizado em um modelo de reator com membrana a fim de se avaliar a influência das etapas da permeação no desempenho do reator, em relação à conversão de metano e à recuperação de hidrogênio, na reforma a vapor do metano. Foram considerados balanços de massa, energia e quantidade de movimento. O modelo do reator que considera cada etapa de permeação para analisar o fluxo de hidrogênio mostrou boa concordância com o modelo do reator que segue a lei de Sievert para analisar o fluxo de permeação de hidrogênio, bem como com os dados experimentais. O modelo deste trabalho apresentou fluxo de permeação mais suave ao longo do reator quando comparado com os outros modelos e no equilíbrio os valores de conversão de metano e recuperação de hidrogênio foram semelhantes aos do outro modelo de nosso grupo.

Palavras-chave: Produção de hidrogênio; Modelagem; Reator com membrana; Permeação de hidrogênio.

Abstract

Hydrogen is the simplest and most common element in the universe. Currently, some industries use hydrogen to refine oil, and to produce ammonia and methanol. Since the combustion of hydrogen produces only water and energy, it is considered to be viable and environmentally safe. Most of the hydrogen produced in industrial scale is by the steam reforming process of methane. Since the reactions involved are strongly endothermic, due to thermodynamics restrictions, in order to obtain reasonable conversions it is necessary to use high temperatures in conventional reactors. The literature suggests the use of membrane reactors, due to membrane's permselective and products removal, the thermodynamic equilibrium is shifted, allowing higher conversions at lower operating temperatures. In order to better understand the steps involved in the permeation of hydrogen through the membrane, this work addresses the modeling of the membrane in each stage of permeation: external mass transfer, adsorption and desorption on the surface, transport to and from the bulk metal, and diffusion within the metal. The model was implemented and validated based on experimental data from literature. The model's results showed good agreement with other models implemented as well as experimental data. The model predicts which of the many steps of permeation is controlling the total hydrogen flux and it represents a useful tool to improve the flux prediction and to optimize the performance of separation systems in which palladium membrane is involved. The hydrogen flux predicted during the steam reforming of methane was used in a model of membrane reactor to assess the influence of steps in the permeation performance of the reactor, for the conversion of methane and the recovery of hydrogen. The reactor models consider the mass, energy and momentum equations. The model of the reactor that considers each stage of permeation to analyze the flux of hydrogen showed good agreement with the model of the reactor that follows Sievert's law to analyze the flux of hydrogen permeation, and with the experimental data. The model presented in this work showed a more smooth permeation flux along the reactor than the ones predicted by other models. In the equilibrium conditions the values of methane conversion and hydrogen recovery were similar to those predicted by a previous model from our group.

Keywords: Hydrogen production; Modelling; Membrane reactor; Hydrogen permeation.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os problemas de escassez a longo prazo e os ambientais ligados ao uso dos combustíveis fósseis tem levado à busca da diversificação da matriz energética mundial. Uma das alternativas promissoras é a baseada no hidrogênio como vetor energético. O hidrogênio é o mais simples e o mais comum elemento do universo. É abundante, contém um alto valor energético e também não polui, pois em sua queima ocorre liberação de água e energia. Por estas razões, o hidrogênio é considerado o combustível renovável do futuro. Além disso, quando resfriado ao estado líquido, este combustível de baixo peso molecular ocupa um espaço equivalente a 1/700 daquele que ocuparia no estado gasoso. Esta é uma das razões pelas quais o hidrogênio é utilizado como combustível para propulsão de foguetes e cápsulas espaciais, que requerem combustíveis de baixo peso, compactos e com grande capacidade de armazenamento de energia.

A maior parte do hidrogênio produzido no mundo (principalmente nos Estados Unidos) em escala industrial é pelo processo de reforma a vapor, ou como um subproduto do refino de petróleo e produção de compostos químicos. Outro modo de produzir hidrogênio é por eletrólise, onde os elementos da água, o hidrogênio e o oxigênio, são separados pela passagem de uma corrente elétrica. Processos biológicos e fotobiológicos utilizam algas e bactérias também para produzir hidrogênio. Estados Unidos, Japão, Canadá e França têm investigado a decomposição térmica da água, uma técnica radicalmente diferente para geração de hidrogênio. Este processo utiliza calor em temperaturas acima de 3000°C para decompor as moléculas de água.

Diante deste cenário, maneiras de produzir hidrogênio estão cada vez mais sendo estudadas e ainda existem alguns pontos a serem solucionados para que a economia à base de hidrogênio seja uma realidade, como o transporte e o armazenamento.

Devido à abundância de gás natural, a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano é a alternativa economicamente mais viável. Entretanto, devido às propriedades globalmente endotérmicas das reações de reforma a vapor, a conversão do metano é usual-

mente restringida pelo equilíbrio termodinâmico. Por esta razão, a utilização de reatores com membranas a base de paládio tem sido proposta com o objetivo de deslocar o equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do metano, pela remoção do hidrogênio, possibilitando operar o reator em temperaturas mais baixas do que no sistema convencional, o reator de leito fixo.

As membranas de paládio apresentam características de permeseletividade ao hidrogênio ou ao oxigênio somente, sendo bem conhecidas por este comportamento. Assim, durante as reações de reforma, pode-se considerar que somente o hidrogênio permeia através da membrana, deslocando o equilíbrio termodinâmico e aumentando a conversão do metano. A permeação do hidrogênio através da membrana se dá em várias etapas. Conhecer as etapas de permeação através da membrana permite que modelos matemáticos sejam propostos a fim de descrevê-los quantitativamente. Tal descrição revela-se útil na investigação das melhores condições de projeto e operacionais que maximizam a conversão do metano e a recuperação de hidrogênio, simultaneamente.

Sendo assim, esta dissertação tem como propósito avaliar a contribuição de cada etapa de permeação do hidrogênio através da membrana de paládio, bem como quantificar a influência de tais etapas na performance de um reator com membrana.

Os objetivos desta dissertação são:

- desenvolver um modelo matemático da permeação do hidrogênio através da membrana de paládio;
- validar, com base em dados experimentais, o modelo desenvolvido;
- avaliar o efeito da espessura da membrana sobre a conversão do metano e a recuperação de hidrogênio;
- verificar o efeito da temperatura e transferência de massa externa na conversão do metano e na recuperação de hidrogênio;
- comparar o modelo proposto com outro mais simples, que não leva em consideração as diversas etapas de permeação.

A dissertação se apresenta da seguinte forma:

Consta no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica sobre os processos de produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, reatores com membrana, os tipos de processo de separação por membrana, morfologia das membranas, mecanismos de transporte em membranas, reforma a vapor do metano em reatores com membrana e permeação do hidrogênio na membrana de paládio.

O capítulo 3 apresenta a modelagem matemática da permeação do hidrogênio através da membrana e a metodologia de resolução do modelo proposto. Apresenta também o modelo matemático de um reator com membrana contemplando balanço de massa, energia e quantidade

de movimento, implementado por Silva (2008), onde o cálculo simples do fluxo de permeação de hidrogênio foi substituído pelo cálculo que considera cada etapa de permeação de hidrogênio através da membrana. O método de integração utilizado para solucionar as equações diferenciais resultantes da modelagem é também apresentado neste capítulo.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos a partir da implementação do modelo, bem como a validação do mesmo. Neste capítulo também constam as comparações realizadas entre o modelo do reator de membrana proposto neste trabalho com outro mais simples, que não leva em consideração as diversas etapas de permeação, bem como com dados experimentais.

O capítulo 5 apresenta as conclusões e as sugestões deste trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Diante da realidade do inevitável esgotamento dos recursos energéticos fósseis em relativo curto prazo, torna-se extremamente necessário contar com novas fontes energéticas que garantam o desenvolvimento sustentável. Não se pode negar a importância do petróleo para o progresso da humanidade e o desenvolvimento das nações, mas também não se pode esquecer o impacto do mesmo sobre o meio ambiente e no crescimento desequilibrado da economia mundial.

O maior desafio para a comunidade científica é encontrar novas fontes “*limpas*” de energia e otimizar as já existentes. Energia viável e pouco agressiva ao meio-ambiente são condições fundamentais para um maior desenvolvimento na sociedade. Daí o interesse pelo hidrogênio como substituto dos combustíveis fósseis.

Vale a pena salientar que o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, mas, sim, uma forma intermediária, por isso não se pode referir a ele como uma fonte energética, e sim como um vetor energético. O grande interesse pelo hidrogênio, é que este vetor energético apresenta como principal vantagem uma queima limpa de sua molécula, já que produz somente água e energia.

O hidrogênio pode ser produzido de formas muito diferentes a partir de fontes de energia diferentes, incluindo fontes fósseis, renováveis e nucleares. Desta forma, o hidrogênio pode contribuir fortemente para melhorar a segurança do abastecimento energético.

Algumas possibilidades de produção de H_2 :

- Combustíveis fósseis: reforma de gás natural, oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados, gaseificação carvão e pirólise do carvão.

2.1. Introdução

- Água: eletrólise da água, eletrólise do vapor, decomposição térmica da água e processo fotoeletroquímico.
- Processos biológicos: biofotólise da água, fotodecomposição de compostos orgânicos e fermentação de compostos orgânicos.
- Reforma do etanol.

A maior parte do hidrogênio produzido no mundo provém de derivados fósseis como o petróleo, gás natural e carvão. A maioria de sua produção (55 %) é aplicada para fins não energéticos, como é o caso da síntese da amônia ou do metanol, produção de ferro e aço, tratamento de óleos e gorduras e aplicado também na indústria do vidro e de componentes eletrônicos, como esquematizado na Figura 2.1. O hidrogênio é utilizado indiretamente para aplicações energéticas, especialmente nas refinarias para fazer a dessulfurização do combustível. Apenas 5 % do hidrogênio produzido é aplicado diretamente em energia, sendo um combustível ideal para as células a combustíveis.

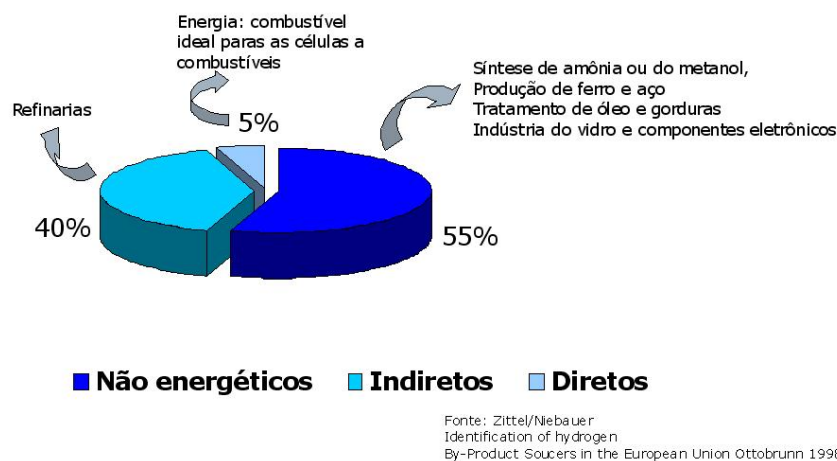


Figura 2.1: Aplicação de Hidrogênio.

Com isto, o hidrogênio tem despertado interesse na indústria automobilística no desenvolvimento de carros movidos a células de combustível, nas quais hidrogênio é convertido em eletricidade (Burns *et al.*, 2002). Embora a questão de armazenamento do hidrogênio não esteja totalmente equacionada, este combustível pode ser armazenado como líquido (em tanques criogênicos) ou gás e ser distribuído por gasodutos, ou na forma sólida como compostos químicos (hidretos, por exemplo) ou adsorvidos (nano-estruturas de carbonos, etc).

Como o hidrogênio é um combustível não poluente e altamente energético houve um aumento crescente na demanda de sua produção. Atualmente, o hidrogênio é largamente produzido pela reação endotérmica de reforma a vapor do metano para produzir H_2 e CO. Nos Estados Unidos, 95% da produção do H_2 provém do metano (Armor, 2005). Devido às grandes

reservas de gás natural existentes no Brasil, a produção de H_2 a partir do metano é bastante interessante.

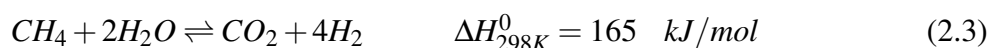
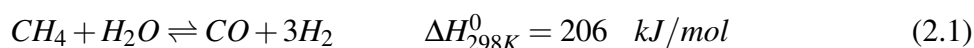
A reforma do metano tem sido estudada por diferentes processos, tais como:

- Reforma a vapor;
- Oxidação parcial;
- Reforma autotérmica;
- Reforma combinada ou em dois estágios;
- Reforma a seco.

2.2 Processos de produção de hidrogênio a partir do metano

2.2.1 Reforma a vapor

É um processo que envolve a reação do metano, CH_4 , com vapor de água produzindo hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, como mostrado a seguir (Rostrup-Nielsen, 1984):



A reação de reforma é altamente endotérmica, globalmente. Por isso, parte do combustível deve ser queimada para suprir a demanda de energia térmica do processo. É um dos mais importantes processos para a produção de hidrogênio e gás de síntese, embora do ponto de vista ambiental este sistema de produção não seja o mais sustentável, pois ocorre emissão de CO_2 o que contribui para o efeito estufa.

A cinética dessas reações foram reportadas por Froment e Xu (1989), após um amplo estudo experimental, para a reforma a vapor (2.1), reação de deslocamento do gás d'água (2.2) e

metanação (2.3). A reforma do metano com vapor d'água a CO e H_2 (gás de síntese) é endotérmica e de caráter reversível, e devido a severas restrições termodinâmicas, esta reação requer altas temperaturas (800 °C) e baixas pressões para se obter conversões razoáveis.

2.2.2 Oxidação parcial

O processo de reforma por oxidação parcial do metano é um dos métodos mais antigos de produção de hidrogênio e está se tornando cada vez mais usado. Neste processo, muito pouco ou nenhum vapor é usado e o combustível reage com uma quantidade limitada de oxigênio para produzir o hidrogênio, que depois é purificado. O problema da oxidação parcial é que na maioria das vezes precisa-se de oxigênio puro para as reações, assim com uma alta temperatura de operação. A reação de oxidação parcial é exotérmica significando uma economia de energia.

No entanto, este processo torna-se desvantajoso por consumir muito oxigênio elevando os custos da planta, pois requer uma unidade de separação criogênica do ar. A utilização direta de ar acarretaria em equipamentos de maior volume devido à presença de N_2 (Penã *et al.*, 1996). O desenvolvimento de tecnologia barata para a produção de O_2 , pode ser uma alternativa para a redução dos custos de produção do gás de síntese. Uma tentativa envolvendo a eliminação da planta de O_2 inclui a concepção de um reator com adição de oxigênio através de membranas seletivas (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002).

Esta reação pode ser catalítica ou não-catalítica. Na ausência de catalisador, o reformador opera a uma temperatura de saída entre 1300 e 1500°C e a pressões na ordem dos 30 a 100 bar, havendo liberação de calor. Esta alta temperatura, juntamente com a ausência de catalisador gera formação de fuligem e níveis muito altos de amônia e HCN, necessitando de limpeza do gás.

Nas unidades catalíticas, a matéria-prima de entrada deve ser isenta de compostos sulfurosos, pois estes desativam o catalisador. A presença do catalisador faz com que a temperatura do processo seja menor (em torno de 1000 °C).

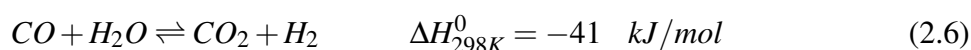
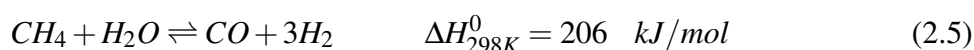
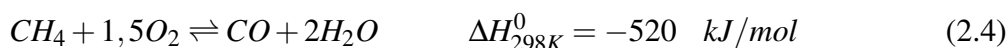
2.2.3 Reforma autotérmica

Este processo é uma combinação entre os processos de reforma a vapor e oxidação parcial. A reforma autotérmica utiliza um catalisador para reformar o gás natural em gás de síntese na presença de vapor e oxigênio. Devido às condições de operação mais brandas (temperatura de saída de $\pm 1000^\circ\text{C}$) e o uso de vapor (uma razão vapor/carbono (S/C) normalmente maior que 1,3), o gás de síntese é livre de fuligem e são produzidas quantidades menores de amônia e HCN, quando comparado com reforma por oxidação parcial.

2.2. Processos de produção de hidrogênio a partir do metano

O termo autotérmico provém do fato deste ter reações exotérmicas e endotérmicas. Assim, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, otimizando os custos energéticos da unidade industrial (Ayabe *et al.*, 2003).

As reações envolvidas no processo são:

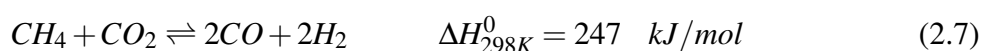


2.2.4 Reforma combinada em dois estágios

Pela combinação da reforma a vapor com a reforma autotérmica, pode-se obter uma maior utilização de energia do que com a reforma a vapor ou autotérmica separadas. Apesar da reforma combinada ser mais barata que a reforma a vapor, a escolha entre a reforma combinada e a autotérmica vai depender do custo do gás natural.

2.2.5 Reforma seca

A reforma seca ou reforma do metano com CO_2 consiste em uma rota alternativa para a produção de gás síntese utilizando o dióxido de carbono no lugar do vapor de água. Uma vez que CO_2 é um co-produto disponível, reagir CO_2 com metano para produzir CO e H_2 pode ser atrativo (2.7). Contudo há problemas sérios incluindo a necessidade de purificar o CO_2 , que é freqüente impuro (Armor, 1999), além de não resolver o problema da emissão de dióxido de carbono porque o subproduto formado é o monóxido de carbono. Mas o principal inconveniente deste processo é a formação de carbono (coque) devido ao craqueamento do metano e ao desproporcionamento de CO.



2.3 Reatores com membrana

De acordo com Coronas e Santamaria (1999), membrana é uma barreira semipermeável, sendo seletiva somente a algumas moléculas e impõe resistência à permeação aos demais componentes. Pode-se dizer que as características mais importantes de uma membrana são a seletividade e permeabilidade (Kumar *et al.*, 2006), e estas são dependentes da configuração das camadas e sua estrutura porosa (tamanho de poro, porosidade e tortuosidade), temperatura, peso molecular e diferentes mecanismos de transporte.

Os reatores de membranas combinam simultaneamente em uma única unidade de operação as etapas de reação e separação. Este sistema aumenta a capacidade de produtividade e seletividade nos processos e também contribui de forma favorável à economia, pois elimina a etapa de separação dos produtos. Várias possibilidades existem para esta combinação, a mais utilizada é a remoção seletiva do produto da zona de reação, cuja principal finalidade é deslocar o equilíbrio termodinâmico aumentando a conversão e rendimento do produto, ou reprimir reações secundárias indesejadas do produto. Outra possibilidade é o suprimento seletivo de reagentes via membrana para a zona de reação, a fim de estabelecer um perfil de concentração ótimo ao longo do reator. E por último, a membrana cria uma interface de reação bem definida (ou região) entre duas correntes de reagentes (Dittmeyer, et al., 2001).

Muitas reações apresentam conversões relativamente baixas, como exemplo a reforma a vapor do metano, devido às sérias restrições termodinâmicas. Para esta reação, a fim de se obter conversões razoáveis, necessitam de alta temperatura e baixa pressão.

Com a demanda para conversões maiores, melhores rendimentos e seletividades dos produtos desejados das reações com economia de energia, tem sido proposta na literatura a utilização de reatores com membranas. Este tipo de reator tem aplicações na área da química, bioquímica, alimentícia, farmacêutica, petroquímica e meio ambiente.

Reatores com membrana quando utilizados em reações catalisadas, a membrana pode ter ou não função catalisadora. Se a membrana atua como catalisador tem-se um reator com membrana catalítico (CMR), caso contrário, tem-se reator catalítico com membrana inerte (IMCR). O reator com membrana catalítica pode ter tanto a membrana atuando como único catalisador, ou um catalisador convencional estar presente além da membrana.

2.4 Processos de separação por membranas

Nos processos de separação por membranas, o transporte de uma dada espécie, através da membrana, ocorre devido a existência de uma força motriz. Esta força motriz é expressa em

termos do gradiente de potencial químico (concentração ou pressão) ou potencial elétrico da substância através da membrana.

Os gradientes de potencial químico e de potencial elétrico que compõem as forças motrizes de todos os processo com membranas podem ser divididos em :

- Processos cuja força motriz é o gradiente de pressão:
 - Microfiltração (MF)
 - Ultrafiltração (UF)
 - Nanofiltração (NF)
 - Osmose reversa (OR)
- Processos cuja força motriz é o gradiente de concentração:
 - Pervaporação (PV)
 - Permeação dos gases (PG)
 - Permeação de vapor (VP)
 - Diálise (D)
- Processos cuja força motriz é o gradiente de potencial elétrico:
 - Eletrodiálise (ED)

O mecanismo de separação que ocorre nos processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e diálise se dá pela diferença entre os poros da membrana. No processo de eletrodiálise é a carga elétrica das espécies a serem separadas. E por fim, na osmose reversa, pervaporação, permeação de gases e permeação de vapor a separação ocorre pela solubilidade e difusividade dos materiais da membrana. A Tabela 2.1, mostra os processos de separação por membrana, força motriz, bem como suas aplicações.

2.5 Morfologia, classificação e materiais das membranas

As membranas podem se dividir em duas classes distintas de materiais: as poliméricas, na sua grande maioria materiais orgânicos, como acetato de celulose, polisulfona, polieteramida, policarbonato, entre outros; e as inorgânicas (ou não poliméricas), como metais, óxidos metálicos, carbono e cerâmicas (Pereira *et al.*, 2008). As membranas de natureza orgânica são mais baratas do que as membranas inorgânicas. No entanto, estas últimas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes.

Processo	Força Motriz	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Fracionamento e concentração de proteínas; recuperação de pigmentos e óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	Purificação de enzimas; bioreatores a membrana.
Osmose inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Dessalinização de águas; concentração de sucos de frutas; desmineralização de águas.
Diálise (D)	ΔC	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Concentrações de soluções salinas; purificação de águas.
Permeação de gases (PG)	$\Delta p_i = \Delta C_i$	Recuperação de hidrogênio; separação CO_2/CH_4 ; fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	$\Delta p_i = \Delta C_i$	Desidratação de álcoois; eliminação de compostos orgânicos voláteis da água.
Permeação de vapor (VP)	$\Delta p_i = \Delta C_i$	Remoção de hidrocarbonetos pesados; recuperação de aromas desidratação de gases.

Tabela 2.1: Processos de separação por membrana, força motriz e aplicações. (Habert *et al.*, 2006.)

Do ponto de vista morfológico, as membranas inorgânicas podem ser classificadas em: densas, porosas e compostas (combinação das duas). Todas as membranas possuem espaços livres ou vazios. Quando o volume correspondente aos espaços vazios é equiparável à parte sólida, a membrana é classificada como porosa. Entretanto, quando o volume correspondente aos espaços vazios é muito pequeno diz-se que a membrana é densa. As características da superfície da membrana em contato com a solução é que definem se uma membrana é porosa ou densa. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas (também chamadas de assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas e de composição ao longo de sua espessura (Nobrega *et al.*, 2003).

As membranas anisotrópicas são caracterizadas por uma região superior muito fina ($\approx 1 \mu\text{m}$), porém fechada (com poros ou não), chamada "pele" suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas regiões forem constituídas por um único material, a membrana é denominada integral. Se forem materiais diferentes é do tipo anisotrópica composta (Nobrega *et al.*, 2003), como mostra a Figura 2.2.

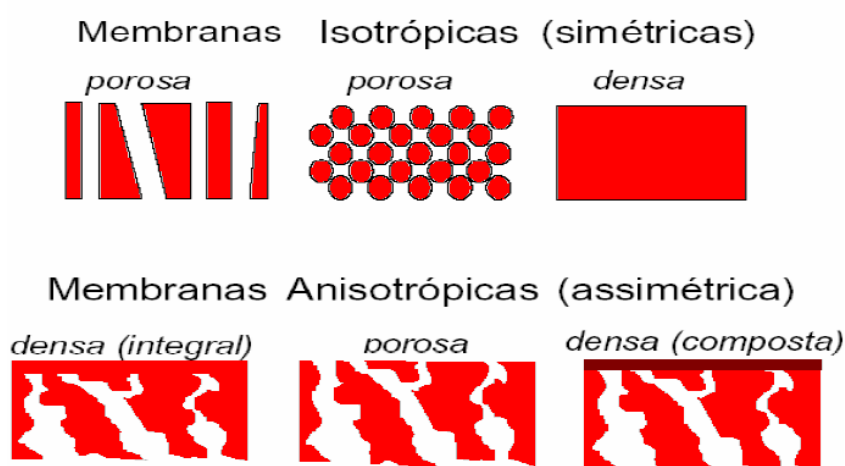


Figura 2.2: Classificação das membranas quanto à morfologia. (Nobrega *et al.*, 2003.)

O material utilizado nas membranas densas incluem metais ou ligas metálicas (paládio, prata, níquel e suas ligas) e nas cerâmicas densas (óxidos de zircônio estabilizada e óxidos de perovsquitas (ABO_2)), sendo que estas possuem alta seletividade ao oxigênio a altas temperaturas. Já os materiais que constituem as membranas porosas são: óxidos de titânio, alumínio, zircônio, silício, magnésio, cromo, estanho e ligas, cerâmicas (alumina, sílica, titânio, zircônia, zeólitas, etc.) e carbonos microporosos. As membranas compostas são constituídas de membrana densa suportada em material poroso (Rangel, 1997; Fredin *et al.*, 2003).

As membranas porosas podem ser divididas em três grupos a depender do tamanho dos poros: macroporosas ($d_p > 50 \text{ nm}$), mesoporosas ($50 > d_p > 2 \text{ nm}$) e microporosas ($d_p < 2 \text{ nm}$) (Dixon, 2003).

As membranas macroporosas (ex. α -alumina) não promovem a separação e são usadas como suportes de camadas de poros pequenos formando assim as membranas compostas.

As membranas mesoporosas (ex: vidro Vycor e membrana composta de γ -alumina suportada em suporte macroporoso α -alumina) estão, geralmente, na faixa de 4 a 5 nm em tamanhos de poros. Possuem baixa seletividade e alta permeabilidade (Kumar *et al.*, 2006).

As membranas microporosas (ex: peneiras moleculares de carbono, sílica porosa e zeólitas) possuem tamanho de poro extremamente pequenos, alto potencial de peneiramento molecular e elevado grau de separação (Dixon, 2003). Suas principais características são estabilidade a altas temperaturas e resistência a ataques químicos.

As membranas porosas têm estrutura assimétrica consistindo de duas camadas: uma de suporte e outra de separação. A camada de suporte é, geralmente, composta de α -alumina e possui poros largos com uma baixa queda de pressão. A camada de separação é preparada de diferentes materiais tais como γ -alumina, zircônia, sílica, etc, e controla a permeação do fluxo.

2.6 Mecanismos de transporte nas membranas

A difusão dos gases através das membranas porosas tem um papel importante em reações catalíticas, depende da estrutura e dos poros das membranas e não ocorre no sólido inerte da membrana (Kumar *et al.*, 2006). A difusão neste tipo de material pode ser uma difusão molecular, uma difusão do tipo Knudsen, uma difusão de superfície ou ainda fluxo Poiseuille (ou fluxo viscoso).

Difusão molecular ocorre quando o diâmetro do poro do material é grande em comparação com o livre percurso médio das moléculas de gás. Geralmente, este mecanismo é dominante em sistemas líquidos. Com a diminuição do diâmetro dos poros, acentua-se a difusão de Knudsen, onde os poros são pequenos em comparação com o livre percurso médio do gás, assim, a permeação do fluxo dos vários componentes gasosos através da membrana é governado por esta difusão. Esta difusão é caracterizada pela predominância de colisões das moléculas com as paredes do poro. Na difusão de superfície, as moléculas estão adsorvidas sobre a superfície do material e são, subsequentemente, transportadas de um sítio para outro na direção do decréscimo de concentração. Na maioria dos casos, admite-se que a difusão de superfície contribui muito pouco para o transporte global. Quando há um gradiente de pressão nos poros, o fluxo difusivo global é contribuído por um fluxo laminar forçado, ou escoamento de Poiseuille (fluxo viscoso). Como exemplos do modelo de difusão molecular têm os processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração.

Em membranas mesoporosas e microporosas (ex: γ -alumina, vidro Vycor, zeólitas, etc.), o transporte, geralmente, é do tipo difusão de Knudsen para espécies na fase gasosa. A difusão de

2.6. Mecanismos de transporte nas membranas

Knudsen pode ocorrer em poros contendo um gás, se a pressão é baixa ou o tamanho do poro é pequeno é independente da pressão e sofre pequenas variações apenas com a temperatura. Se o livre percurso médio das moléculas de gás é maior que o diâmetro do poro, as moléculas irão colidir com mais frequência com a parede do que entre si. Assim, a resistência para difusão através do poro é devida, primariamente, à colisão molecular com a parede do que entre as moléculas, como ocorre na difusão ordinária. Em algumas faixas de densidade de gás e tamanho de poros, ambas colisões podem ser importantes.

A Figura 2.3, apresentada nas notas do curso "Adsorption : Theory and Practice" por Ruthven (1996) *apud* Schwanke (2003), representa os mecanismos de transporte referentes à difusão intercrystalina.

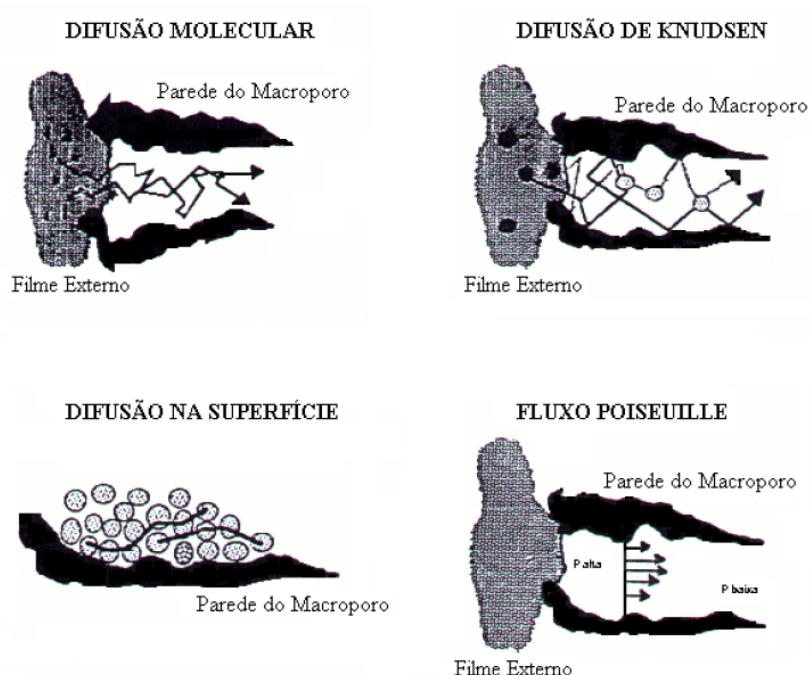


Figura 2.3: Representação esquemática dos tipos de difusões em um adsorvente. (Ruthven, 1996 *apud* Schwanke 2003.)

O transporte molecular em membranas densas é o mecanismo sorção-difusão. Este modelo se dá pela dissolução do gás no material da membrana formando uma solução mais ou menos homogênea sem depender da estrutura do mesmo e se difundindo através da membrana. A separação de gases, a pervaporação, diálise e osmose reversa são exemplos de processos que podem ser explicados pelo modelo sorção-difusão. Este mecanismo de transporte será melhor detalhado posteriormente para membranas de paládio.

2.7 Reforma a vapor do metano em reatores com membrana

Como visto anteriormente, as reações da reforma a vapor do metano são endotérmicas e reversíveis. Para obter conversões razoáveis necessita-se de altas temperaturas e baixa pressão. Quando um ou todos produtos, são removidos através de uma membrana, a reação é deslocada em direção à formação dos produtos. Portanto, a permeabilidade seletiva da membrana pode aumentar a conversão da reação.

Na reforma a vapor do metano, os reatores com membranas surgem com a proposta de aumentar o rendimento de hidrogênio a baixas temperaturas, porque a remoção seletiva de hidrogênio do ambiente da reação permite o deslocamento da conversão do equilíbrio. As reações de reforma a vapor do metano e deslocamento de gás d'água ocorrem simultaneamente nestes reatores. E este processo é altamente endotérmico e ocorre rapidamente utilizando-se um catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A literatura tem mostrado dois tipos de configurações para este sistema. No primeiro, o catalisador é colocado na região anular e o hidrogênio permeia através da membrana em direção ao tubo (permeado). No outro tipo, o catalisador é colocado no tubo e o hidrogênio permeia para a região anular. As Figuras 2.4 e 2.5 exemplificam os dois tipos de configurações.

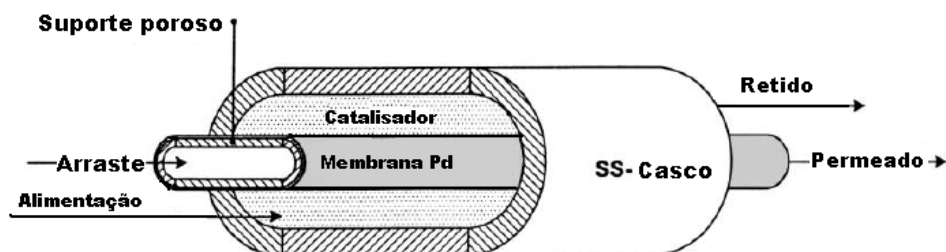


Figura 2.4: Reator com membrana com catalisador na região anular. (Marigliano *et al.*, 2001.)

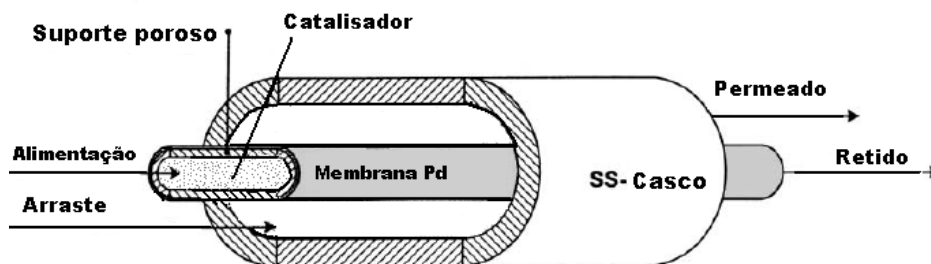


Figura 2.5: Reator com membrana com catalisador na região tubular. (Marigliano *et al.*, 2001.)

Marigliano *et al.* (2001) concluíram, através de experimentos, que na configuração onde o catalisador é colocado na região anular, estes apresentaram maiores coeficientes globais de troca térmica e consequentemente maior conversão de metano, do que em relação à outra configuração.

2.7.1 Membranas

As membranas inorgânicas podem ser divididas em membranas densas de metal, membranas porosas e membranas compostas, sendo esta última constituída de membrana densa suportada em material poroso. As membranas porosas possuem alta permeabilidade e baixa seletividade e, portanto, baixa capacidade de separação desde que o tamanho disponível do poro (≈ 4 nm) seja suficiente para peneiramento molecular (Kumar *et al.*, 2006). A Figura 2.6 mostra uma membrana assimétrica porosa suportada com camadas grossas de aço inoxidável e a camada superior com poros de 500 nm de diâmetro nominal.

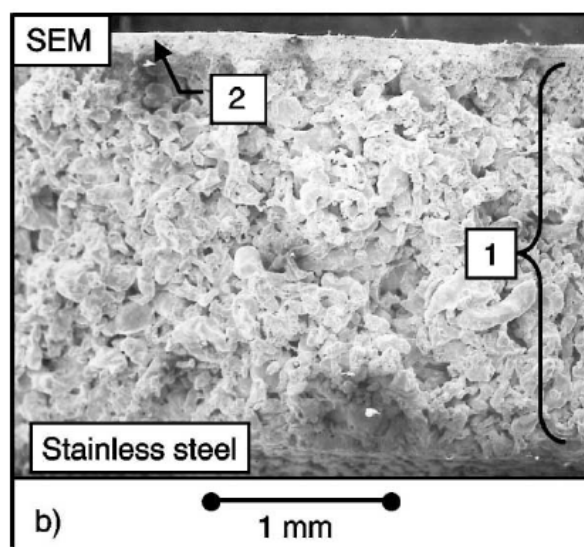


Figura 2.6: Membrana assimétrica suportada com duas camadas de aço inoxidável (1) e a camada superior (2) com 500 nm de diâmetro de poro nominal. (Hoillen *et al.*, 2001.)

As membranas densas de metal (ex. paládio e ligas de paládio) são permeseletivas a hidrogênio ou oxigênio somente e muito usadas nas reações que consomem/geram oxigênio ou hidrogênio. As membranas de paládio-liga de paládio são permeáveis somente a hidrogênio sendo bem conhecidas por este comportamento. Entretanto, as espessuras de tais membranas ($\approx 50 \mu\text{m}$) reduzem o fluxo de hidrogênio e são muito caras. Para serem mais viáveis economicamente, devem ser menos espessas. No entanto, se forem muito finas, tornam-se frágeis o que dificulta a sua incorporação nos dispositivos da permeação (Gobina *et al.*, 1995). Estas membranas oferecem maior permeabilidade somente a gases específicos, principalmente ao

hidrogênio e podem ser usadas nos seguintes tipos de reações:

- Reações de desidrogenação: promovem esta reação através da remoção do hidrogênio produzido na reação evitando o estabelecimento do equilíbrio químico;
- Reação de hidrogenação: conduz a reação na superfície do paládio com suprimento de hidrogênio através da membrana (Dittmeyer *et al.*, 2001).

A possibilidade de remoção do produto formado (hidrogênio) devido à sua permeação através da membrana muda as limitações termodinâmicas existentes, pois desloca o equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos, permitindo que a mesma se realize em temperaturas mais moderadas e com conversões maiores (Li *et al.*, 2002; Basile *et al.*, 2001; Múnera *et al.*, 2003). Além disso, a separação do H_2 in situ ainda diminui os efeitos do aumento de pressão do sistema causado pelo acréscimo do número de mols durante a reação.

As membranas à base de paládio (Figura 2.7) têm vantagens sobre os outros materiais devido à sua superfície catalítica, maior permeabilidade ao hidrogênio, seletividade infinita ao hidrogênio, estabilidade à temperatura e resistência à corrosão. O paládio exibe alta atividade catalítica para adsorção e dissociação dos átomos de hidrogênio que se incorporam na membrana e na recombinação dos átomos no hidrogênio molecular que a deixam. A permeabilidade de hidrogênio no paládio aumenta com a temperatura porque a energia de ativação endotérmica para a difusão domina a adsorção do hidrogênio no paládio (Morreale *et al.*, 2003). Apesar do maior custo, permite completamente a permeação seletiva do hidrogênio (Alves, 2005) melhorando a conversão do metano além dos limites impostos pelo equilíbrio termodinâmico. Membranas densas a base de paládio e suas ligas têm sido muito empregadas em reatores de membranas para reações de deslocamento de vapor d'água e reforma a vapor com a finalidade de obter simultaneamente altas conversões e produção de hidrogênio puro.

As membranas de paládio compostas podem ser membranas de paládio compostas de metal ou membranas de paládio compostas porosas. O primeiro tipo consiste de uma fina camada de paládio ou liga de paládio revestida em um lado ou nos dois por uma base de metal refratária permeável a hidrogênio, tal como nióbio, vanádio ou tantálio. Estes metais têm alta força mecânica e são mais baratos do que paládio, além de maior fluxo permeável de hidrogênio através da membrana. Porém, não é possível a completa substituição do paládio por estes metais devido à formação de camadas de óxidos e para reações na superfície ocorre a redução do fluxo de hidrogênio através da membrana. Foi observado que o aumento da temperatura acarreta a diminuição do fluxo de hidrogênio com o passar do tempo (Dittmeyer *et al.*, 2001). O segundo tipo consiste de uma fina camada de paládio ou liga de paládio em um suporte poroso. Este suporte poroso pode ser de vidro Vycor, alumina, cerâmica ou aço inoxidável.

A Figura 2.8 ilustra uma membrana composta constituída de paládio-prata suportada em $\alpha-Al_2O_3$.

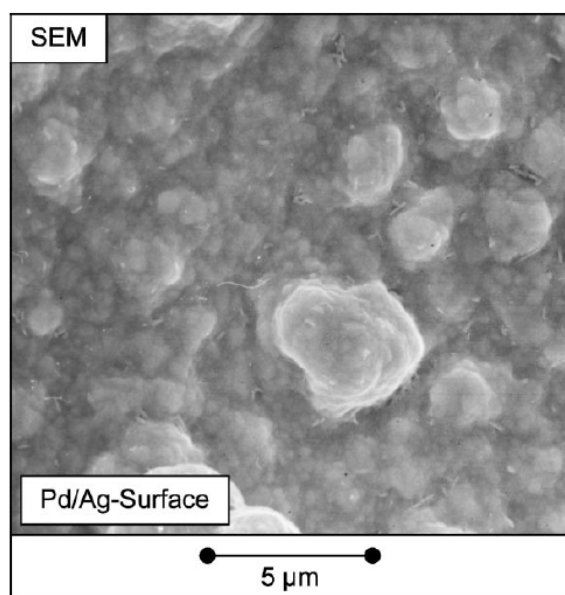


Figura 2.7: Membrana densa paládio/prata. (Dittmeyer *et al.*, 2001.)

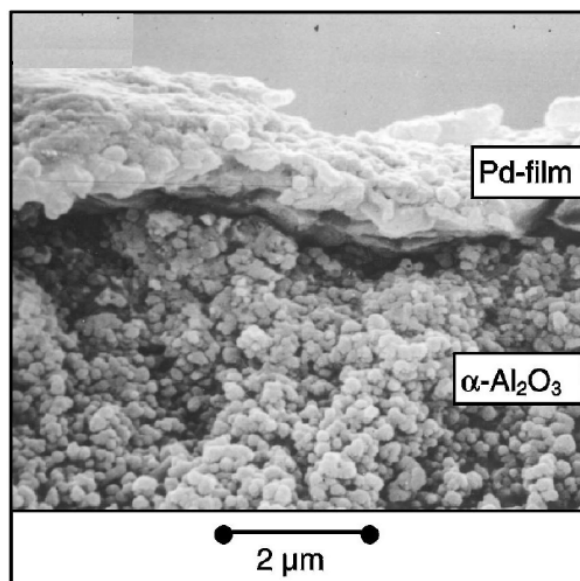


Figura 2.8: Membrana composta de paládio suportada em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Hoillen *et al.*, 2001.)

As membranas de paládio compostas porosas combinam as vantagens dos dois tipos, que é a maior permeseletividade do paládio ao hidrogênio e maior permeabilidade do suporte poroso (Hermann *et al.*, 1997). Nas membranas compostas é possível ter duas direções para o fluxo de permeação do hidrogênio, isto é, do suporte para o metal e vice-versa. A depender da direção do fluxo, a taxa de permeação pode ser afetada. Liang e Hughes (2005) observaram que, sem exceção, em alimentação de hidrogênio puro, a taxa de transferência de hidrogênio obtido da direção do suporte para o metal é maior do que na direção oposta. Entretanto, quando a alimentação continha hidrogênio e outro(s) componente(s), a taxa de transferência de hidrogênio na

direção suporte-metal é significativamente menor do que na direção metal-suporte. Observação semelhante foi realizada por Goto *et al.* (2000) sobre o aumento do fluxo de permeação com o aumento da temperatura e que a taxa de transferência de hidrogênio na direção suporte-metal é maior do que na direção metal-suporte.

2.8 Permeação do hidrogênio na membrana de paládio

Especificamente, em uma membrana de paládio, o processo do transporte do hidrogênio segue o mecanismo solução-difusão que se dá pela dissolução do gás no material da membrana formando uma solução mais ou menos homogênea sem depender da estrutura do mesmo e se difundindo através da membrana. De acordo com o modelo de Ward e Dao (1999) e com o detalhamento de Iwuchukwu e Sheth (2007) a permeação do hidrogênio através do paládio é um processo complexo e ocorre do lado de maior para o de menor pressão parcial, consistindo da adsorção e dissociação das moléculas de hidrogênio, seguido da difusão do átomo de hidrogênio através da rede cristalina do metal e recombinação dos átomos de hidrogênio no lado de menor pressão e dessorção do hidrogênio.

A taxa global observada da permeação pode ser limitada por uma etapa se é muito mais lenta em relação às outras, ou pode ser governada pela combinação das etapas (Ward e Dao, 1999). Dependendo da combinação das propriedades da membrana de paládio e condições operacionais, diferentes etapas limitantes de processo podem prevalecer. Os processos mais comuns são a difusão no interior do metal e a reação de superfície. Para uma membrana em particular, a taxa do transporte no interior do metal depende da espessura da membrana, enquanto que a combinação das características superficiais e condições operacionais determinam a taxa de reação na superfície. A redução da taxa de permeação do hidrogênio devido aos efeitos de superfície é usualmente explicada por espécies fortemente adsorvidas, por exemplo, CO. A extensão desta redução é função da composição, temperatura, pressão e espessura da membrana de paládio (Peters *et al.*, 2008).

A permeabilidade do hidrogênio no paládio aumenta com a temperatura porque a energia de ativação endotérmica para a difusão domina a adsorção do hidrogênio no paládio (Morreale *et al.*, 2003).

Comparado com estas reações de superfície incluindo adsorção de hidrogênio, dissociação, re-associação e dessorção a temperaturas relativamente altas, foi observado através da combinação de experimentos e simulações computacionais, que difusão atômica dentro do metal é a etapa controladora, mas em temperaturas mais baixas, é a reação na superfície é a etapa controladora (Gielens *et al.*, 2007).

Quando a difusão no interior do metal é a etapa limitante, o fluxo de hidrogênio através da

2.8. Permeação do hidrogênio na membrana de paládio

membrana segue a lei de Fick:

$$J_H = -D \frac{dC}{dz} \quad (2.8)$$

na qual J_H é o fluxo de hidrogênio, D é o coeficiente de difusão, C é a concentração de hidrogênio. Integrando a equação 2.8 e assumindo que D independe da concentração de hidrogênio, tem-se:

$$J_H = \frac{D}{\Delta z} (C_1 - C_2) \quad (2.9)$$

$$C = k\eta \quad (2.10)$$

k é uma constante da concentração de H e η é a relação entre a concentração de H e Pd, sendo função da temperatura e pressão parcial de hidrogênio.

Em sistemas diluídos, baixas concentrações de hidrogênio, tem-se:

$$(p_{H_2})^{0,5} = K_s \eta \quad (2.11)$$

na qual K_s é a constante de Lei de Sievert, ($atm^{0,5}$).

Substituindo as equações 2.10 e 2.11 em 2.9 e rearranjando:

$$J_H = \frac{D(k/K_s)}{\Delta z} (p_1^{0,5} - p_2^{0,5}) \quad (2.12)$$

$$S = k/K_s \quad (2.13)$$

sendo S a solubilidade do hidrogênio e Δz é a espessura da membrana. O produto da solubilidade pela difusividade dá a permeabilidade do hidrogênio, Q .

Assim, o fluxo de hidrogênio através da membrana de paládio onde a difusão é a etapa limitante, é dado por:

$$J_H = \frac{Q}{\Delta z} (p_1^{0,5} - p_2^{0,5}) \quad (2.14)$$

Em membranas de espessuras maiores que 10 μm , a taxa de permeação é usualmente controlada pela difusão através da rede cristalina do metal, podendo ser descrita pela Lei de Sievert, ou seja, o fluxo é proporcional à diferença das raízes quadradas das pressões parciais de hidrogênio, como mostra a equação (2.14). No entanto, o fluxo pode não ser limitado apenas pela difusão através da membrana mas também pelas reações de superfície devido a contaminações (Gielens *et al.*, 2007). Para membranas mais finas, o processo de superfície ganha importância

2.8. Permeação do hidrogênio na membrana de paládio

e torna-se a etapa limitante, e neste caso, o fluxo de hidrogênio é proporcional à diferença das pressões parciais. Assim a equação (2.14), pode ser escrita da seguinte maneira:

$$J_H = \frac{Q}{\Delta z} (p_1^n - p_2^n) \quad (2.15)$$

Obviamente, maiores fluxos de hidrogênio podem ser alcançados com membranas mais finas (Kleinert *et al.*, 2005).

O valor do parâmetro n proveniente da equação de fluxo de permeação é dado pela relação atômica de H/Pd, sendo dependente do mecanismo de transporte limitante e pode variar entre 0,5 e 1,0, conforme algumas observações feitas por pesquisadores (Gielens *et al.*, 2007).

Desvios da Lei de Sievert estão sendo sempre reportados e o fluxo de permeação nem sempre varia linearmente com a raiz quadrada da pressão parcial de hidrogênio. Estes desvios podem ser resultantes dos seguintes motivos:

- desvio do comportamento de solução ideal.
- operação em estado não estacionário.
- diferente etapa limitante (Shu *et al.*, 1991).

Para $n=0,5$ é assumido que a etapa limitante é a difusão e o fluxo de permeação segue a Lei de Sievert. O processo de superfície de adsorção de hidrogênio pode tornar-se lento comparado à difusão do hidrogênio na camada de paládio e a permeação de hidrogênio controlada pela taxa de adsorção em superfícies fortemente contaminadas (Shu *et al.*, 1991). Se as reações de superfície no lado permeado limitam o fluxo, tem-se $n=0$. E se a resistência na fase gasosa ou reações de superfície no lado retido limitarem o fluxo, usa-se $n=1$ (Gielens *et al.*, 2007).

CAPÍTULO 3

MODELAGEM MATEMÁTICA

3.1 Introdução

Neste capítulo é apresentada a modelagem matemática da permeação de hidrogênio através de uma membrana de paládio em reator para a reforma a vapor do metano. O modelo utilizado segue o modelo proposto por Ward e Dao (1999). Geralmente, a maioria dos modelos utiliza a expressão semi-empírica para analisar o fluxo de permeação do hidrogênio através da membrana de paládio. No entanto, não é possível reconhecer a contribuição relativa de cada transporte e fenômeno cinético envolvido no processo de permeação, pois o expoente empírico de Sievert não é adequado para descrever os fenômenos de interação. Por esta razão, no cálculo da permeação de hidrogênio no modelo matemático de um reator com membrana para a produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano proposto por Silva (2008) a expressão semi-empírica para permeação foi substituída pelo modelo apresentado neste trabalho, o qual considera todas as etapas de permeação de hidrogênio através da membrana de paládio.

3.2 Modelo da permeação do hidrogênio na membrana de paládio

As seguintes hipóteses foram feitas no desenvolvimento do modelo mecanístico:

- a membrana é isotérmica,
- o fluxo através da membrana é laminar,

3.2. Modelo da permeação do hidrogênio na membrana de paládio

- operação em estado estacionário, e
- equilíbrio termodinâmico existente entre o hidrogênio atômico e molecular.

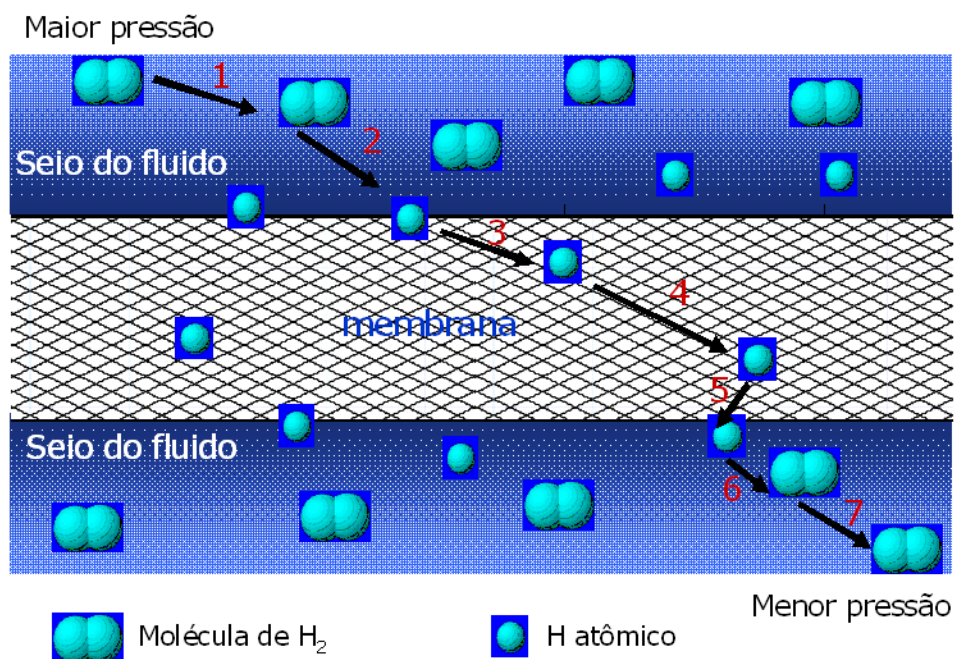


Figura 3.1: Permeação do hidrogênio através da membrana de paládio.

O transporte de hidrogênio através de uma membrana se dá pelo lado de maior pressão parcial para o de menor pressão parcial como mostra a Figura 3.1 e envolve as seguintes etapas:

1. transporte molecular do gás no seio do fluido para a camada adjacente do gás na superfície,
2. adsorção dissociativa das moléculas de hidrogênio na mesma superfície,
3. transição do átomo de hidrogênio da superfície dentro do metal,
4. difusão atômica dentro do metal,
5. transição no interior do metal para a superfície do lado de menor pressão parcial,
6. dessorção recombinativa da superfície, e
7. transporte do gás da superfície para o gás no seio do fluido.

As etapas 2, 3, 5 e 6 são reversíveis e ocorrem em ambos os lados da membrana. A taxa global observada da permeação pode ser limitada por uma etapa se ela é muito mais lenta em relação às outras, ou pode ser governada pela combinação das etapas (Ward e Dao, 1999).

3.2.1 Transferência de massa no filme

É a resistência à transferência de massa externa associada com o transporte molecular do gás do seio do fluido para a camada de gás adjacente à superfície do paládio. Em muitos cálculos a resistência externa à transferência de massa é negligenciada para permitir uma comparação entre os efeitos da superfície e o processo difusivo no interior do metal (paládio) sem a complicação da mesma.

É assumido que a resistência à transferência de massa externa reside no filme gasoso no fluido próximo à superfície. Os processos de transferência de massa externa, etapas (1) e (7), são dados por:

$$J_H = \frac{2h_1(P_1 - P_{1s})}{R_g T} \quad (3.1)$$

e

$$J_H = \frac{2h_2(P_{2s} - P_2)}{R_g T} \quad (3.2)$$

nas quais J_H é o fluxo do hidrogênio atômico ($\text{mol H}/\text{m}^2\text{s}$), h_1 e h_2 são os coeficientes de transferência de massa no lado de maior e menor pressão parcial de hidrogênio, respectivamente, (m/s), P_1 e P_2 são os valores das pressões no seio do gás nos lados de maior e menor pressão da camada metálica (Pa), P_{1s} e P_{2s} são os valores das pressões na camada intermediária da superfície metálica nos lados de maior e menor pressão, T é a temperatura (K) e R_g é a constante do gás ideal (J/mol K), sendo assumido gás ideal.

3.2.2 Adsorção dissociativa na superfície do metal paládio

O fluxo de adsorção do hidrogênio na superfície do paládio é dado por:

$$J_H = 2S(\theta_i)\Gamma_i \quad (3.3)$$

$i = 1$ representa o lado de maior pressão e $i = 2$ representa o lado de menor pressão, θ_i é a fração de cobertura da superfície (relação de superfície entre H/Pd atômico), $S(\theta_i)$ é o coefici-

3.2. Modelo da permeação do hidrogênio na membrana de paládio

ente de adesão e Γ_i é a taxa de bombardeamento molecular ($\text{mol H}/m^2\text{s}$) e é baseada na teoria cinética dos gases, dada por:

$$\Gamma_i = P_{si}(R_g T 2\pi M_{H2})^{-0,5} \quad (3.4)$$

O coeficiente de adesão $S(\theta_i)$ é calculado por:

$$\frac{S(\theta_i)}{S_0} = \frac{1}{1 + K((1/\theta_\infty) - 1)} \quad (3.5)$$

sendo S_0 o coeficiente de adesão na cobertura zero, K é uma constante que depende das probabilidades de adsorção e dessorção em sítios ocupados e desocupados respectivamente (Gabbitto e Tsouris, 2008) e θ_∞ a probabilidade de ter dois sítios desocupados adjacentes na superfície. Baseando na teoria da aproximação do quasi-equilíbrio químico, tem-se:

$$\theta_\infty = 1 - \theta_i - \frac{2\theta_i(1 - \theta_i)}{1 + (1 - 4\theta_i(1 - \theta_i)(1 - \exp(-w/R_g T)))^{0,5}} \quad (3.6)$$

w é a constante de interação de emparelhamento multiplicado pelo número de Avogrado. No limite, quando $K=1$ e $w=0$, a Equação (3.5) é reduzida à equação da adsorção de Langmuir, dada por:

$$\frac{S(\theta_i)}{S_0} = (1 - \theta_i)^2 \quad (3.7)$$

A isoterma de Langmuir é muito utilizada porque descreve bem a quimissorção dissociativa do hidrogênio que adsorve como hidrogênio atômico, formando uma monocamada. O termo $(1 - \theta_i)^2$ implica que cada molécula de hidrogênio que chega até a superfície, dissociará e será quimisorvida desde que encontre na superfície dois sítios vazios. O valor da constante S_0 o qual é o coeficiente de adesão na cobertura zero é geralmente próximo a uma unidade para superfícies limpas de paládio.

3.2.3 Transição da superfície para o interior do metal

O fluxo do lado de maior pressão para o interior do metal, etapa (3), é dado por:

$$J_H = v_d N_s N_b \theta_i (1 - X_{is}) \quad (3.8)$$

N_b é a concentração no interior do Pd atômico (mol Pd/ m^3), X_{is} é a relação atômica de H/Pd no metal adjacente à superfície externa (mol H/ mol Pd), e N_s é a concentração de Pd atômico na superfície (mol Pd/ m^2), sendo expressa por:

$$N_s = N_b^{2/3} N_{av}^{1/3} \quad (3.9)$$

Sendo N_{av} o número de Avogadro, e v_d é a constante ativada da taxa para a transição da superfície para o interior do metal, e é dada por:

$$v_d = v_0 \exp(-E_A/R_g T) \quad (3.10)$$

e v_0 é o fator pré-exponencial e seu cálculo será discutido posteriormente.

Como o fluxo é proporcional ao grau de cobertura da superfície, θ_i , isto indica que as espécies entrando no interior do metal são átomos de hidrogênio e não moléculas de hidrogênio. A energia de ativação E_A (J/mol H) para a transição superfície-interior do metal foi estimada baseada na seguinte relação:

$$E_A - E_B = \frac{(E_{ad} - E_{ab})}{2} \quad (3.11)$$

sendo E_B é a energia de ativação da transição interior do metal-superfície (J/mol H) e é considerada igual à energia de ativação para a difusão (E_{diff}) e E_{ad} e E_{ab} são os calores de adsorção e absorção (J/mol H_2), respectivamente.

3.2.4 Difusão do hidrogênio atômico

Dentro da estrutura cristalina, existe um fluxo de difusão do hidrogênio atômico por unidade de área através da membrana. Para descrever o fluxo de difusão através do metal utilizou-se um modelo linear unidimensional da expressão de Fick:

$$J_H = \frac{DN_b(X_1 - X_2)}{\Delta z} \quad (3.12)$$

sendo, Δz a espessura da membrana (m), X_1 e X_2 são as relações atômicas de H/Pd das superfícies externa e interna (mol H/mol Pd), respectivamente.

O coeficiente de difusão do hidrogênio no paládio, D , é dado por:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_{dif}}{R_g T}\right) \quad (3.13)$$

sendo E_{dif} é a energia de ativação de difusão do átomo de H no Pd (J/mol H).

No modelo, a resistência à transferência de massa entre a superfície e o interior do metal de paládio foi negligenciado, assim $X_1 \approx X_{1s}$ e $X_2 \approx X_{2s}$.

3.2.5 Transição do interior do metal para a superfície de menor pressão parcial

O fluxo dos átomos de hidrogênio do interior do metal para a superfície de menor pressão é dado por:

$$J_H = \beta_d N_s N_b X_{is} (1 - \theta_i) \quad (3.14)$$

β_d é a constante da taxa similar a v_d , ($m^3/\text{mol H s}$) e dada por:

$$\beta_d = \beta_0 \exp(-E_B/R_g T) \quad (3.15)$$

β_0 é fator pré-exponencial similar a v_0 e será discutido posteriormente.

O fator $(1 - \theta_i)$ demonstra que deve existir um sítio vazio na superfície para a difusão dos

átomos de hidrogênio que alcancem a superfície. O fluxo é também dependente da concentração do hidrogênio no interior da membrana de paládio.

3.2.6 Dessorção associativa do hidrogênio na superfície do lado de menor pressão parcial

O fluxo da dessorção associativa no lado de menor pressão parcial pode ser expresso como:

$$J_H = 2k_d N_{AAi} \quad (3.16)$$

N_{AA} é a concentração na superfície de sítios vizinhos ocupados, ($\frac{mol}{m^2}$) e k_d é a constante da taxa de dessorção em ($m^2 / mol \text{ H s}$) e dada por:

$$k_d = \frac{k_0 N_s \exp\left(\frac{-2E_d}{R_g T}\right)}{2} \quad (3.17)$$

k_0 é o fator pré-exponencial da dessorção em ($m^2 / mol \text{ H s}$) e E_d é a energia de ativação para a dessorção do H atômico ($J / mol \text{ H}$).

O fator 2 na exponencial considera que dois átomos de H devem desorver simultaneamente.

$$N_{AAi} = 2N_s \theta_i F(\theta_i) \quad (3.18)$$

$$F(\theta_i) = 1 - \frac{2 - 2\theta_i}{1 + (1 - 4\theta_i(1 - \theta_i)(1 - \exp(-w/R_g T)))^{0,5}} \quad (3.19)$$

$F(\theta_i)$ fator de cobertura usado para determinar N_{AA}

No limite, ou seja, quando os valores do grau de cobertura são bem pequenos ($\theta_i \ll 1$),

a equação (3.16) torna-se:

$$J_H = 4k_d N_s \theta_i^2 \quad (3.20)$$

o fator θ_i^2 aumenta porque dois sítios devem ser adjacentes para que a dessorção ocorra.

De acordo com a literatura (Ward e Dao, 1999) o valor da energia de ativação para a dessorção é aproximadamente igual ao calor de adsorção. A energia de adsorção para o H_2 no Pd depende da face do cristal e valores na faixa de 20 - 27 kcal/mol H_2 foram reportados.

3.2.7 Relações entre os parâmetros cinéticos e equilíbrio termodinâmico

Não existe uma relação bem definida entre a frequência em que os átomos de hidrogênio migram no interior da membrana (difusão) e a frequência de entrada ou incorporação dos átomos de hidrogênio na estrutura da membrana. Ward e Dao (1999), acreditam ser o caso de o estado de vibração do átomo de H na superfície ser diferente do estado no interior do metal.

O valor estimado da relação β_0/v_0 foi obtido comparando dados de equilíbrio de solubilidade da literatura com as relações teóricas de equilíbrio.

No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são iguais (3.3) e (3.16) assim como as de transição superfície-interior do metal e interior do metal-superfície (3.8) e (3.14).

Equacionando e combinando estas expressões, e aplicando a lei do gás ideal, tem-se:

$$\frac{1-X}{X} p_{H_2}^{0,5} = \frac{\beta_0 k_0^{0,5} N_s (2\pi M_{H_2} RT)^{0,5}}{v_0 S_0^{0,5}} \exp\left(\frac{E_A - E_B - E_d}{R_g T}\right) \quad (3.21)$$

Comparando com a relação termodinâmica derivada do equilíbrio na dissolução durante a etapa de transição, tem-se:



3.2. Modelo da permeação do hidrogênio na membrana de paládio

sendo H^* e $[H]$ corresponde ao estado de hidrogênio adsorvido e absorvido respectivamente.

$$k_{-1} = \frac{p^{0,5}H_2}{H^*} \quad (3.24)$$

$$k_{-2} = \frac{H^*}{[H]} \quad (3.25)$$

A constante de Sievert, K_s , é dada por:

$$k_s = k_{-1}k_{-2} \quad (3.26)$$

Se a concentração de hidrogênio atômico no estado absorvido, $[H]$, é expressa como: $X=H/Pd$, a constante da Lei de Sievert para a reação acima é:

$$K_s = \frac{p^{0,5}H_2}{X} \quad (3.27)$$

A constante de Sievert algumas vezes é definida como o inverso da equação 3.27. É necessário expressar K_s como função da temperatura. Então, sob a condição de $X \ll 1$, uma expressão para K_s pode ser obtida como (Ward e Dao, 1999):

$$K_s = \exp(\Delta\bar{H}_H^0/RT - \Delta\bar{S}_H^0/R) \quad (3.28)$$

Os valores usados para a expressão acima foram baseados nos dados de Holleck (1970), ($\Delta\bar{H}_H^0 = 2000cal/mol$ e $\Delta\bar{S}_H^0 = 1,65cal/molK$), então:

$$K_s = \exp(-2000/R_g T + 23,3/R_g) \quad (3.29)$$

$$K_s = 351,6 \exp(-1007/T) \quad (3.30)$$

na qual, T é a temperatura em Kelvin e a unidade de K_s é $atm^{0,5}$.

Para uma região de fase simples, a pressão de equilíbrio, p_{H_2} , varia com a temperatura, de acordo com Shu e Grandjean (1991), e é dada por:

$$RT \ln p_{H_2}^{0,5} = \Delta \bar{G}_H \quad (3.31)$$

$\Delta \bar{G}_H$ é a energia livre de Gibbs parcial molar relativa da dissolução do hidrogênio atômico, ($\frac{J}{molH}$):

$$\Delta \bar{G}_H = \bar{G}_H - 0,5G_{H_2}^0 = (\bar{H}_H - 0,5H_{H_2}^0) - T(\bar{S}_H - 0,5S_{H_2}^0) \quad (3.32)$$

Em regiões de baixa concentração de hidrogênio, onde a lei de Sievert aplica-se, a solução é considerada ideal, e então,

$$\Delta \bar{G}_H = \Delta \bar{G}_H^0 - T(\Delta \bar{S}_H^0 + \bar{S}^{c(ideal)}_H) \quad (3.33)$$

$\Delta \bar{H}_H^0$ e $\Delta \bar{S}_H^0$ são entalpia e entropia parcial molar relativa da dissolução na diluição infinita, ($\frac{J}{molH}$) e ($\frac{J}{molK}$), respectivamente, e a entropia configuracional é dada por:

$$\bar{S}^{c(ideal)}_H = -R \ln \frac{X}{1-X} \quad (3.34)$$

Combinando as equações (3.27), (3.31), (3.33), (3.34) para $X \ll 1$ (sistemas diluídos) e temperaturas moderadamente elevadas, tem-se:

$$\frac{\beta_0}{v_0} = \frac{10,154}{T^{0,25}} \quad (3.35)$$

usando o valor prévio para β_0 de $6,8 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{mol H s}$, o valor de v_0 como função da temperatura pode ser obtido pela equação (3.35).

3.3 Implementação do modelo da permeação da membrana

O modelo é aplicado por estabelecimento de pontos de balanço de massa localizados em várias posições. A hipótese de estado estacionário é assumida. A Figura 3.2 representa o esquema utilizado neste modelo da permeação do hidrogênio em uma membrana a base de paládio, ilustrando os seis planos de transferência de massa e considerando os lados externo e interno da superfície metálica.

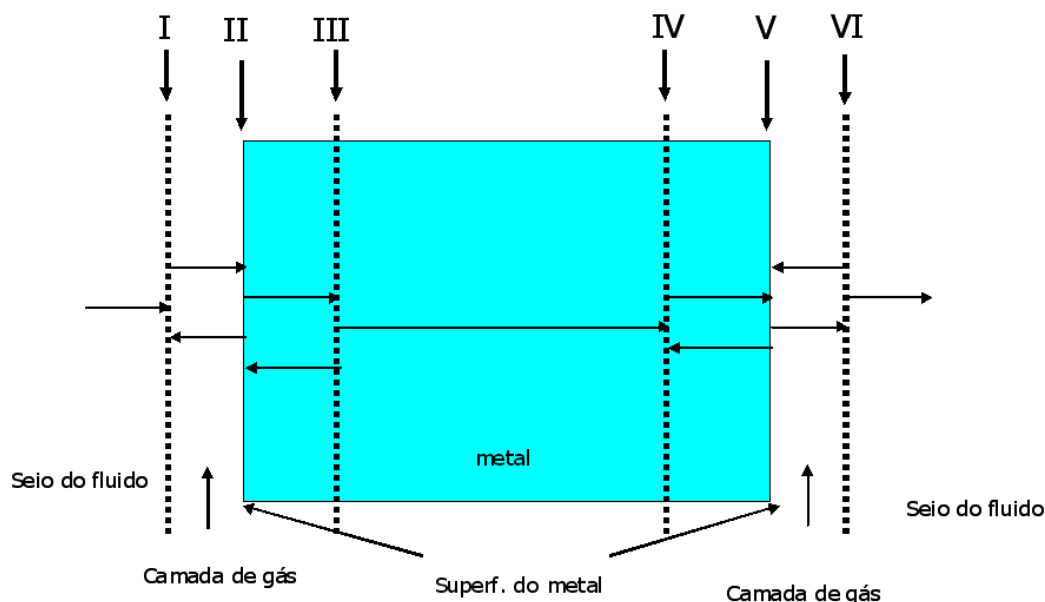


Figura 3.2: Esquema de uma membrana densa de paládio onde foi realizado o balanço de massa pontual.

A partir do balanço de massa em cada um dos pontos, foi obtido um sistema de seis equações algébricas não lineares que descreve cada etapa de permeação do hidrogênio na membrana densa de paládio. Este sistema apresenta quatro variáveis dependentes que correspondem à

fração da superfície de cobertura do lado de maior e menor pressão parcial (θ_1 e θ_2 , respectivamente), mais X_1 e X_2 que são as relações de concentrações atômicas H/Pd nas superfícies de maior e menor pressão parcial, respectivamente. E as outras duas variáveis são os valores das pressões na camada intermediária da superfície metálica nos lados de maior e menor pressão (P_{1s} e P_{2s} , respectivamente). Assim, tem-se um sistema com seis equações algébricas não lineares e seis incógnitas.

3.3.1 Sistema de equações algébricas não lineares

De acordo com a Figura 3.2 existem seis planos principais. Fazendo um balanço de massa em cada um destes planos, assumindo estado estacionário, tem-se:

Primeira interface

A primeira interface representa o transporte molecular do gás do seio do fluido para a camada adjacente do gás na superfície da membrana como mostra a Figura 3.3, e a equação correspondente é:

fluxo de H na transferência de massa + fluxo de H na dessorção = fluxo de H na adsorção

$$\frac{2h_1(P_1 - P_{1s})}{R_g T} + 2k_d N_{AA1} = 2S(\theta_1)\Gamma_1 \quad (3.36)$$

Segunda interface

A segunda interface separa a camada de transferência de massa do lado de maior pressão com a superfície da membrana, a equação que representa esta interface é:

fluxo de H na adsorção + fluxo de H do interior do metal =
fluxo de H na dessorção + fluxo de H dentro do metal

$$2S(\theta_1)\Gamma_1 + \beta_d N_s N_b X_1 (1 - \theta_1) = 2k_d N_{AA1} + v_d N_s N_b \theta_1 (1 - X_1) \quad (3.37)$$

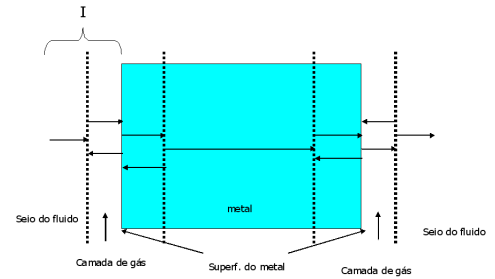


Figura 3.3: Primeira interface.

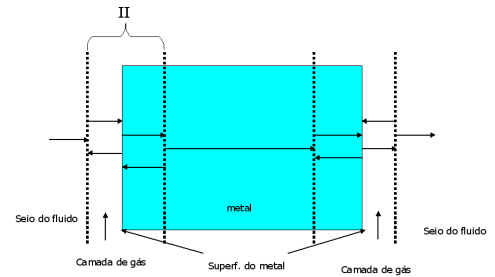


Figura 3.4: Segunda interface.

Terceira interface

A terceira interface representa a interface entre a camada de transferência de massa sólido-superfície e a do interior do metal. A equação é:

fluxo de H dentro do metal = fluxo de H do interior do metal + difusão do H no metal

$$v_d N_s N_b \theta_1 (1 - X_1) = \beta_d N_s N_b X_1 (1 - \theta_1) + \frac{DN_b(X_1 - X_2)}{\Delta z} \quad (3.38)$$

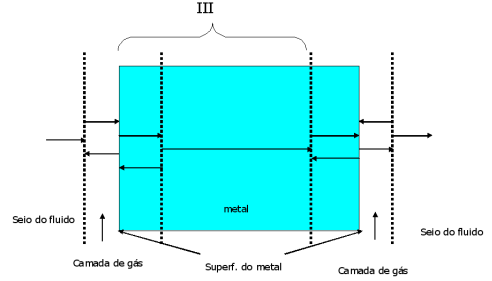


Figura 3.5: Terceira interface.

Quarta interface

A quarta interface representa a transferência de massa entre o interior do metal e o sólido do lado de menor pressão parcial. A equação correspondente é:

fluxo de H dentro do metal + difusão do H no metal = fluxo de H do interior do metal

$$v_d N_s N_b \theta_2 (1 - X_2) + \frac{DN_b(X_1 - X_2)}{\Delta z} = \beta_d N_s N_b X_2 (1 - \theta_2) \quad (3.39)$$

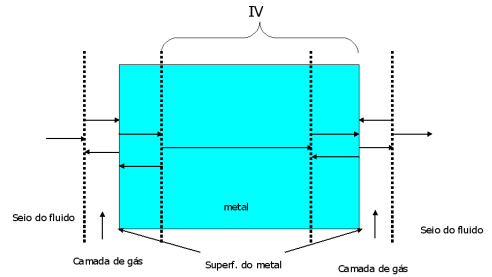


Figura 3.6: Quarta interface.

Quinta interface

A quinta interface está localizada na superfície da membrana no lado de menor pressão parcial de hidrogênio. Esta interface separa a camada de transferência de massa do lado de menor pressão com a superfície da membrana.

fluxo de H na adsorção + fluxo de H do interior do metal = fluxo de H na dessorção + fluxo de H dentro do

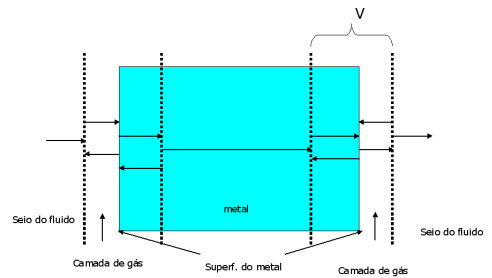


Figura 3.7: Quinta interface.

metal

$$2S(\theta_2)\Gamma_2 + \beta_d N_s N_b X_2 (1 - \theta_2) = 2k_d N_{AA2} + v_d N_s N_b \theta_2 (1 - X_2) \quad (3.40)$$

Sexta interface

Esta interface corresponde ao transporte molecular do gás da camada adjacente à superfície da membrana para o seio do fluido no lado de menor pressão. A equação que representa esta interface é:

fluxo de H na dessorção = fluxo de H na transferência de massa + fluxo de H na adsorção

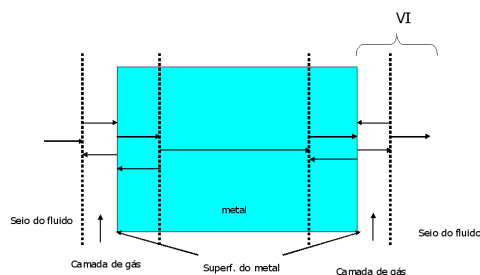


Figura 3.8: Sexta interface.

$$2k_d N_{AA2} = \frac{2h_2(P_{2s} - P_2)}{R_g T} + 2S(\theta_2)\Gamma_2 \quad (3.41)$$

Este sistema de seis equações algébricas não lineares e seis incógnitas (θ_1 , θ_2 , X_1 , X_2 , P_{1s} e P_{2s}) foi inicialmente resolvido utilizando o ambiente *SCILAB*. Posteriormente foi solucionado adotando o método de Newton-Raphson na linguagem Fortran a fim de ser incorporado ao modelo matemático de um reator com membrana o qual utilizava a Eq. (2.15) para descrever a permeação de hidrogênio através da membrana, em substituição desta pelo fluxo de hidrogênio obtido neste trabalho.

3.4 Modelo do reator com membrana

O modelo do reator com membrana foi implementado por Silva (2008). Parte do texto apresentada neste trabalho, mais especificamente esta seção, é uma reprodução do texto de Silva (2008). Torna-se necessário esta colocação para melhor entendimento da modelagem do reator.

Na modelagem matemática do reator com membrana, Silva (2008) adotou a equação semi-empírica para analisar o fluxo de hidrogênio. Este presente trabalho substitui esta equação, por um conjunto de equações que descrevem o comportamento do fluxo de hidrogênio em cada etapa de permeação na membrana, descrita anteriormente. A substituição da equação está no balanço de massa e energia do permeado, bem como no do meio reacional. Os demais cálculos adotados por Silva, (2008), mantém-se inalterados.

O modelo do reator adotado neste trabalho é de um reator em escala de laboratório reportado por Shu *et al.*, (1994). Este reator, como mostra a Figura 3.9, proposto para analisar a conversão do metano e recuperação de hidrogênio é do tipo onde os reagentes e o gás de arraste são alimentados com vazões concorrentes. O empacotamento do catalisador no reator é na região anular, foi adotado operação em estado estacionário e a difusão foi desconsiderada, ou seja, foi adotado o perfil de fluxo empistonado para ambos os lados do reator.

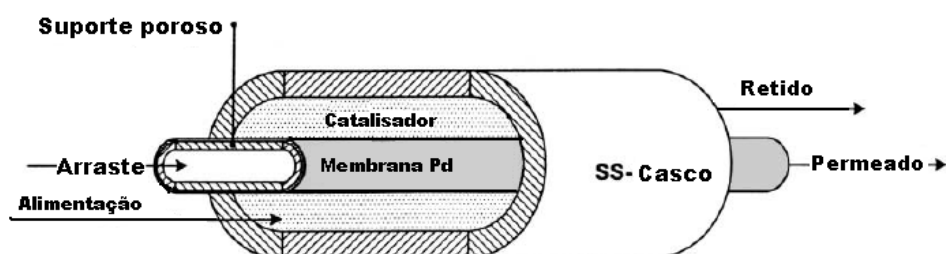


Figura 3.9: Reator com membrana com catalisador na região anular. (Marigliano *et al.*, 2001.)

Foram utilizadas as seguintes variáveis adimensionais na obtenção do modelo:

Pressão do meio reacional:

$$P_r = \frac{P_r}{P_r^0} \quad \text{ou} \quad P_r = P_r \times P_r^0 \quad (3.42)$$

P_r é a pressão do meio reacional, (Pa), P_r é a pressão adimensional do meio reacional (-) e P_r^0 é a pressão do meio reacional em $z=0$ (entrada do reator), (Pa).

Temperatura do meio reacional:

$$T_r = \frac{\mathbf{T}_r}{T_w} \quad \text{ou} \quad \mathbf{T}_r = T_r \times T_w \quad (3.43)$$

$\mathbf{T}_r$ é a temperatura do meio reacional, (K), T_r é a temperatura adimensional do meio reacional (-) e T_w é a temperatura da parede externa do reator, (K).

Temperatura do permeado:

$$T_p = \frac{\mathbf{T}_p}{T_w} \quad \text{ou} \quad \mathbf{T}_p = T_p \times T_w \quad (3.44)$$

$\mathbf{T}_p$ é a temperatura do permeado, (K), T_p é a temperatura adimensional do meio reacional (-).

Vazão molar de metano:

$$f_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad \text{ou} \quad F_{CH_4} = f_{CH_4} \times F_{CH_4}^0 \quad (3.45)$$

$F_{CH_4}^0$ é a vazão molar de alimentação de metano, (mol/s), F_{CH_4} é a vazão molar do metano no meio reacional, (mol/s) e f_{CH_4} é a vazão molar adimensional do metano no meio reacional, (-).

Vazão molar de água:

$$f_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}}{mF_{CH_4}^0} \quad \text{ou} \quad F_{H_2O} = f_{H_2O} \times mF_{CH_4}^0 \quad (3.46)$$

F_{H_2O} é a vazão molar de água no meio reacional, (mol/s), f_{H_2O} é a vazão molar adimensional de água, (-), m é a razão de alimentação entre H_2O e CH_4 .

Vazão molar de monóxido de carbono:

$$f_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4}^0} \quad \text{ou} \quad F_{CO} = f_{CO} \times F_{CH_4}^0 \quad (3.47)$$

3.4. Modelo do reator com membrana

F_{CO} é a vazão molar de monóxido carbono no meio reacional, (mol/s) e f_{CO} é a vazão molar adimensional de monóxido carbono, (-).

Vazão molar de dióxido de carbono:

$$f_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CH_4^0}} \quad \text{ou} \quad F_{CO_2} = f_{CO_2} \times F_{CH_4^0} \quad (3.48)$$

F_{CO_2} é a vazão molar de dióxido carbono no meio reacional, (mol/s) e f_{CO_2} é a vazão molar adimensional de dióxido carbono (-).

Vazão molar de hidrogênio:

$$f_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{4F_{CH_4^0}} \quad \text{ou} \quad F_{H_2} = f_{H_2} \times F_{CH_4^0} \quad (3.49)$$

F_{H_2} é a vazão molar de hidrogênio, (mol/s) e f_{H_2} é a vazão molar adimensional de hidrogênio, (-).

Vazão molar de hidrogênio no permeado:

$$f_{H_{2p}} = \frac{F_{H_{2p}}}{4F_{CH_4^0}} \quad \text{ou} \quad F_{H_{2p}} = f_{H_{2p}} \times F_{CH_4^0} \quad (3.50)$$

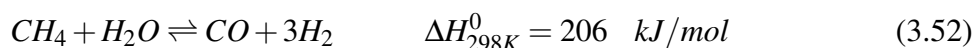
$F_{H_{2p}}$ é a vazão molar de água no meio reacional, (mol/s) e $f_{H_{2p}}$ é a vazão molar adimensional de hidrogênio no permeado, (-).

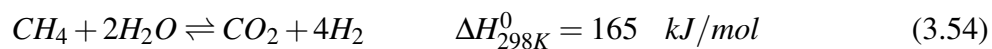
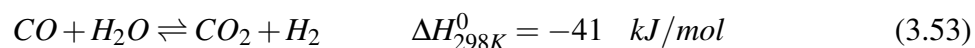
Comprimento adimensional do reator:

$$z = \frac{\mathbf{z}}{L} \quad (3.51)$$

$\mathbf{z}$ é a posição axial do reator, (m), L é o comprimento do reator, (m) e z é a posição axial adimensional do reator, (-).

As reações de reforma a vapor do metano são:





A cinética utilizada para a reforma a vapor do metano, apresentada a seguir, foi descrita por Froment e Xu, (1989a).

- Reação 1 (Equação 3.52)

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right)}{(DEN)^2} \quad (3.55)$$

- Reação 2 (Equação 3.53)

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2} \right)}{(DEN)^2} \quad (3.56)$$

- Reação 3 (Equação 3.54)

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}^{3.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3} \right)}{(DEN)^2} \quad (3.57)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (3.58)$$

K_1 , K_2 e K_3 são as constantes de equilíbrio das reações (3.52), (3.53) e (3.54), k_i ($i=1,2$ e 3) são as constantes das taxas de reações (3.52), (3.53) e (3.54) em sentido direto e K_j ($j=CH_4, CO, H_2, H_2O$) representam as constantes de equilíbrio de adsorção. Estes valores são relacionados com a temperatura de acordo com as equações (3.59) e (3.60).

- Arrhenius

$$k_i = A(k_i) \exp\left(\frac{-E_i}{RT_r}\right) = A(k_i) \exp\left(\frac{-E_i}{RT_w T_r}\right), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.59)$$

- van't Hoff

$$K_i = A(k_i) \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT_r}\right) = A(k_i) \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT_w T_r}\right), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.60)$$

$$K_j = A(K_j) \exp\left(\frac{-\Delta H_j}{RT_r}\right) = A(k_j) \exp\left(\frac{-\Delta H_j}{RT_w T_r}\right), \quad j = CH_4, CO, H_2, H_2O \quad (3.61)$$

Os valores dos parâmetros estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Constantes das taxas das reações de adsorção e equilíbrio da cinética intrínseca de Froment e Xu, (1989a).

Cálculo de:	Constante	Valor	Unidade	Constante	Valor	Unidade
k_1	$A(k_1)$	$3,73 \times 10^{17}$	$\text{mol } Pa^{0,5}/(\text{kg s})$	$-E_1$	-240,1	kJ/mol
k_2	$A(k_2)$	5,36	$\text{mol } /(\text{kg s } Pa)$	$-E_2$	-67,13	kJ/mol
k_3	$A(k_3)$	$9,02 \times 10^{16}$	$\text{mol } Pa^{0,5}/(\text{kg s})$	$-E_3$	-243,9	kJ/mol
K_{CH_4}	$A(K_{CH_4})$	$6,56 \times 10^{-9}$	Pa^{-1}	$-\Delta H_{CH_4}$	-38,28	kJ/mol
K_{CO}	$A(K_{CO})$	$8,12 \times 10^{-10}$	Pa^{-1}	$-\Delta H_{CO}$	70,65	kJ/mol
K_{H_2}	$A(K_{H_2})$	$6,04 \times 10^{-14}$	Pa^{-1}	$-\Delta H_{H_2}$	88,68	kJ/mol
K_{H_2O}	$A(K_{H_2O})$	$1,77 \times 10^5$	-	$-\Delta H_{H_2O}$	-70,65	kJ/mol
K_1	$A(K_1)$	$8,06 \times 10^{22}$	Pa^2	$-\Delta H_1$	-220,2	kJ/mol
K_2	$A(K_2)$	$1,41 \times 10^{-2}$	-	$-\Delta H_2$	-37,72	kJ/mol
K_3	$A(K_3)$	$1,14 \times 10^{21}$	Pa^2	$-\Delta H_3$	-182,4	kJ/mol

O símbolo p_j representa a pressão parcial 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:

$$p_j = y_j \mathbf{P}_r = y_j P_r P_r^0 \quad (3.62)$$

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

$$y_j = \frac{F_j}{\sum_{l=1}^5 \mathbf{F}_l}, \quad j, l = CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2 \quad (3.63)$$

sendo F_j a vazão molar do componente j .

Nas variáveis adimensionais:

$$\sum_{l=1}^5 \mathbf{F}_l = \mathbf{F}_{CH_4} (f_{CH_4} + m f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4f_{H_2}) \quad (3.64)$$

$$y_{CH_4} = \frac{f_{CH_4}}{(f_{CH_4} + m f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4f_{H_2})} \quad (3.65)$$

$$y_{CO} = \frac{f_{CO}}{(f_{CH_4} + m f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4f_{H_2})} \quad (3.66)$$

$$y_{CO_2} = \frac{f_{CO_2}}{(f_{CH_4} + m f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4f_{H_2})} \quad (3.67)$$

$$y_{H_2} = 4 \frac{f_{H_2}}{(f_{CH_4} + m f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4f_{H_2})} \quad (3.68)$$

$$y_{H_2O} = \frac{f_{H_2O}}{(f_{CH_4} + m f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4f_{H_2})} \quad (3.69)$$

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:

$$r_{H_2O} = -r_1 - r_2 - 2r_3 \quad (3.70)$$

CH_4 :

$$r_{CH_4} = -r_1 - r_3 \quad (3.71)$$

H_2O :

$$r_{H_2O} = -r_1 - r_2 - 2r_3 \quad (3.72)$$

CO :

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (3.73)$$

CO_2 :

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (3.74)$$

H_2 :

$$r_{H_2} = 3r_1 + r_2 + 4r_3 \quad (3.75)$$

Balanço de massa

Em função das variáveis adimensionais, para os componentes que não permeiam, tem-se:

CH_4 :

$$\frac{df_{CH_4}}{dz} = \frac{r_{CH_4}W}{F_{CH_4^0}} \quad (3.76)$$

em que W é a massa de catalisador, (kg).

H_2O :

$$\frac{df_{H_2O}}{dz} = \frac{r_{H_2O}W}{mF_{CH_4^0}} \quad (3.77)$$

CO:

$$\frac{df_{CO}}{dz} = \frac{r_{CO}W}{F_{CH_4^0}} \quad (3.78)$$

CO₂:

$$\frac{df_{CO_2}}{dz} = \frac{r_{CO_2}W}{F_{CH_4^0}} \quad (3.79)$$

Para o caso do hidrogênio, é acrescentado um termo para a permeação pela membrana, o modelo normalmente utilizado é apresentado a seguir:

H₂:

$$\frac{df_{H_2}}{dz} = \frac{r_{H_2}W}{4F_{CH_4^0}} - \frac{J_{H_2}A_m}{4F_{CH_4^0}} \quad (3.80)$$

no qual J_{H_2} é o fluxo molar de permeação de hidrogênio (mol H₂/m²s) e A_m é a área de permeação (m²). O fluxo de permeação, neste caso, é dado por:

$$J_{H_2} = \frac{\beta}{\delta} ((p_{H_2})^n - (p_{H_2p})^n) \quad (3.81)$$

sendo p_{H_2} e p_{H_2p} , as pressões parciais do lado de maior e menor pressão parcial respectivamente, δ é a espessura da membrana, (m) e β é a permeabilidade da membrana, cuja unidade depende do valor de n . Para $n=0,5$, tem-se (mol H₂/m s Pa^{0,5}) e para $n=1$, tem-se (mol H₂/m s Pa). A permeabilidade é uma função da temperatura, conforme a seguinte expressão:

$$\beta = A_0 \exp\left(\frac{-E}{RT_m}\right) \quad (3.82)$$

no qual T_m é a temperatura média da membrana, (K).

O valor da permeabilidade utilizado por Silva (2008), foi retirado do trabalho de Shu *et al.*, (1994), devido à utilização para validação dos dados experimentais. Assim, tem-se:

$$\beta = 2,19 \times 10^5 \exp\left(\frac{-29730}{RT_m}\right) \quad (3.83)$$

Balanço no permeado

$$\frac{dF_{H_2p}}{dz} = J_{H_2}A_m \quad (3.84)$$

$$\frac{df_{H_2p}}{dz} = \frac{J_{H_2}A_m}{4F_{CH_4^0}} \quad (3.85)$$

O interesse principal deste estudo é analisar o comportamento do fluxo de hidrogênio em cada etapa de permeação através da membrana. Assim a Equação 3.81 será substituída por uma das seguintes Equações: 3.1, 3.2, 3.3, 3.8, 3.12, 3.14 ou 3.16, a depender do menor valor de fluxo encontrado, pois o menor fluxo é a etapa limitante da permeação. E este é que será utilizado nas Equações 3.80 e 3.85.

Balanço de energia

- No meio reacional

Da equação da energia Eq: 10.1-20 de Bird *et al.*, (1982) *apud* Silva (2008), 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:

$$\rho_r C_{vr} \underline{v_r} \cdot \frac{d\mathbf{T_r}}{d\mathbf{z}} = \mathbf{T_r} \frac{\partial \mathbf{P_r}}{\partial \mathbf{T_r}} \bigg|_V \frac{dv_r}{dz} + \frac{1}{V_{an}} \left(Q_1 - Q_2 + W \sum_{i=1}^3 (-\Delta H_i(\mathbf{T_r})) r_i - H_{H_2}(\mathbf{T_r}) J_{H_2} A_m \right) \quad (3.86)$$

Sendo V_{an} o volume da região anular, (m^3). O termo de condutividade, na Equação 3.86, foi substituído pelos termos de troca térmica Q_1 e Q_2 , que representam as energias trocadas entre a parede do reator e o meio reacional, e entre o meio reacional e o permeado, respectivamente, (J/s). E estes são calculados da seguinte forma:

$$Q_1 = U_1 A_1 (T_w - \mathbf{T_r}) \quad (3.87)$$

3.4. Modelo do reator com membrana

A_1 é a área de troca térmica entre o meio reacional e a superfície externa do reator, (m^2).

$$Q_2 = U_2 A_2 (\mathbf{T}_r - \mathbf{T}_p) \quad (3.88)$$

A_2 é a área de troca térmica entre o meio reacional e o permeado, (m^2).

Os valores dos coeficientes globais de troca térmica (U_1 e U_2) foram retirados de Ohmori *et al.*, (2005) *apud* Silva, (2008), ($W/m^2 K$).

O termo ρ_r na Equação 3.86, é a densidade da mistura gasosa (kg/m^3), sendo calculada utilizando a equação de estado do Virial, mostrado a seguir:

$$\rho_r = \frac{\sum_{i=1}^5 F_i M_{o_i}}{(R\mathbf{T}_p/\mathbf{P}_r + B) \sum_{i=1}^5 F_i} \quad (3.89)$$

B é o segundo coeficiente da equação de estado do Virial, (m^3/mol), sendo M_{o_j} a massa molecular do componente j , C_{vr} é a capacidade calorífica a volume constante, de acordo com Sandler (1997), pode ser calculada por:

$$C_v(\underline{V}, \mathbf{T}_r) = C_p^*(\mathbf{T}_r) - \mathbf{T}_r \int_{\mathbf{P}_r=0, \mathbf{T}_r}^{\mathbf{P}_r, \mathbf{T}_r} \left(\frac{\partial^2 \underline{V}}{\partial \mathbf{T}_r^2} \right)_{\mathbf{P}_r} d\mathbf{P}_r - \mathbf{T}_r \left(\frac{\partial \mathbf{P}_r}{\partial \mathbf{T}_r} \right)_{\underline{V}} \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial \mathbf{T}_r} \right)_{\mathbf{P}_r} \quad (3.90)$$

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

$$\underline{V} = \frac{R\mathbf{T}}{\mathbf{P}_r} + B \quad (3.91)$$

ou

$$\mathbf{P}_r = \frac{R\mathbf{P}_r}{\underline{V} - B} \quad (3.92)$$

$\underline{V}$ é o volume molar, (m^3/mol).

A partir destas equações obtêm-se:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{T}_r} \right)_{\mathbf{P}_r} = \frac{R}{\mathbf{P}_r} + \frac{dB}{d\mathbf{T}_r} \quad (3.93)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{T}_r^2} \right)_{\mathbf{P}_r} = \frac{d^2 B}{d\mathbf{T}_r^2} \quad (3.94)$$

e

$$\left(\frac{\partial \mathbf{P}_r}{\partial \mathbf{T}_r} \right)_{\underline{V}} = \frac{R}{\underline{V} - B} + \frac{R\mathbf{T}_r}{(\underline{V} - B)^2} \frac{dB}{d\mathbf{T}_r} \quad (3.95)$$

O segundo coeficiente da equação do Virial (B), foi estimado pela correlação de Pitzer:

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B^0 + \omega B^1) \quad (3.96)$$

em que:

$$B^0 = 0,083 - 0,422 \frac{T_c^{1,6}}{\mathbf{T}_r^{1,6}} \quad (3.97)$$

e

$$B^1 = 0,139 - 0,172 \frac{T_c^{4,2}}{\mathbf{T}_r^{4,2}} \quad (3.98)$$

Derivando B com relação a T_r obtém-se:

$$\frac{dB}{d\mathbf{T}_r} = \frac{RT_c}{P_c} \left(0,6752 \frac{T_c^{1,6}}{\mathbf{T}_r^{2,6}} + 0,7224 \omega \frac{T_c^{4,2}}{\mathbf{T}_r^{5,2}} \right) \quad (3.99)$$

sendo ω é o fator acêntrico, (-), e

$$\frac{d^2 B}{d\mathbf{T}_r^2} = \frac{RT_c}{P_c} \left(-\frac{1,75552 T_c^{3,6}}{\mathbf{T}_r^{3,6}} - \frac{3,75648 \omega T_c^{6,2}}{\mathbf{T}_r^{6,2}} \right) \quad (3.100)$$

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

sendo:

$$B_m = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n (y_l y_k B_{kl}) \quad (3.101)$$

$$\frac{dB_m}{dT_r} = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \left(y_l y_k \frac{dB_{kl}}{dT_r} \right) \quad (3.102)$$

$$\frac{d^2 B_m}{dT_r^2} = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \left(y_l y_k \frac{d^2 B_{kl}}{dT_r^2} \right) \quad (3.103)$$

Sendo $\frac{dB_{kl}}{dT_r}$ e $\frac{d^2 B_{kl}}{dT_r^2}$ calculados pelas Equações 3.99 e 3.100 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.

O termo $\underline{v}_r$, na Equação 3.86, representa a velocidade média da mistura (m/s), e foi calculada da seguinte maneira:

$$\underline{v}_r = \frac{((RT_r/P_r + B_m) \sum_{i=1}^5 F_i)}{A_s} \quad (3.104)$$

$$\frac{dv_r}{dz} = \frac{1}{A_s} \left(\frac{dV}{dz} \sum_{i=1}^5 F_i + V \sum_{i=1}^5 \frac{dF_i}{dz} \right) \quad (3.105)$$

na qual:

$$\frac{dV}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\frac{RT_r}{P_r} + B \right) \quad (3.106)$$

ou seja:

$$\frac{dV}{dz} = \frac{dT_r}{dz} \left(\frac{R}{P_r} + \frac{dB}{dT_r} \right) - \frac{RT_r}{P_r^2} \frac{dP_r}{dz} \quad (3.107)$$

e por conseguinte:

$$\frac{dv_r}{dz} = \frac{1}{A_s} \frac{dT_r}{dz} \left(\frac{R}{P_r} + \frac{dB}{dT_r} \right) \sum_{i=1}^5 F_i - \frac{RT_r}{P_r^2 A_s} \frac{dP_r}{dz} \sum_{i=1}^5 F_i + V \sum_{i=1}^5 F_i \frac{dF_i}{dz} \quad (3.108)$$

O termo ΔH_{ri} , na equação 3.86, é a entalpia de reação para gases reais, (J/mol). A entalpia de gás real pode ser calculada através da entalpia de gás ideal somada à entalpia residual, $\Delta H_{ri} = \Delta H_{ri}^* + \Delta H_{ri}^R$. 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:

$$\Delta H_{ri}^* = \Delta H_{ri}^0(T_r) \int_{T_R}^{T_r} \Delta C_{pi} dT_r = \Delta H_{ri}^0(T_R) + \int_{T_R}^{T_r T_w} \Delta C_{pi} dT_r \quad (3.109)$$

T_R é a temperatura de referência, (K). ΔC_{pi} é a variação da capacidade calorífica, (J/mol K), da reação i , (com $i=1,2,3$) e é dado por:

$$\Delta C_{p1} = -C_{pCH_4} - C_{pH_2O} + C_{pCO} + 3C_{pH_2} \quad (3.110)$$

$$\Delta C_{p2} = -C_{pCO} - C_{pH_2O} + C_{pCO_2} + C_{pH_2} \quad (3.111)$$

$$\Delta C_{p3} = -C_{pCH_4} - 2C_{pH_2O} + C_{pCO_2} + 4C_{pH_2} \quad (3.112)$$

a relação de C_{pj} com a temperatura geralmente é dada por:

$$C_{pj}/R = A_j + B_j T_r + C_j T_r^2 + D_j T_r^3 \quad (3.113)$$

na qual R é a constante universal dos gases, (J/mol K), T_r é a temperatura (K), e $j = CH_4, CO, H_2, H_2O, CO_2$. Os valores das constantes A_j, B_j, C_j, D_j foram obtidos de Smith *et al.*, (2000) *apud* Silva (2008). $H_{H_2}^*$ é dado na temperatura da reação e sua relação com a temperatura é:

$$H_{H_2}^* = H_{H_2}^0(T_R) + \int_{T_R}^{T_r} C_{pH_2} dT_r = H_{H_2}^0(T_R) + \int_{T_R}^{T_w T_r} C_{pH_2} dT_r \quad (3.114)$$

A entalpia residual de reação é dada por:

$$H_i^R = B\mathbf{P_r} - \mathbf{P_r T_r} \frac{dB_i}{dT_r} \quad (3.115)$$

logo,

$$\Delta H_1^R = \mathbf{P_r T_r} \left(\frac{dB_{CH_4}}{dT_r} + \frac{dB_{H_2O}}{dT_r} - \frac{dB_{CO}}{dT_r} - 3 \frac{dB_{H_2}}{dT_r} \right) + \mathbf{P_r} (B_{CO} + 3B_{H_2} - B_{CH_4} - B_{H_2O}) \quad (3.116)$$

$$\Delta H_2^R = \mathbf{P_r T_r} \left(\frac{dB_{H_2O}}{dT_r} + \frac{dB_{CO}}{dT_r} - \frac{dB_{H_2}}{dT_r} - \frac{dB_{CO_2}}{dT_r} \right) + \mathbf{P_r} (B_{H_2} + B_{CO_2} - B_{H_2O} - B_{CO}) \quad (3.117)$$

$$\Delta H_3^R = \mathbf{P_r T_r} \left(\frac{dB_{CH_4}}{dT_r} + 2 \frac{dB_{H_2O}}{dT_r} - 4 \frac{dB_{H_2}}{dT_r} - \frac{dB_{CO_2}}{dT_r} \right) + \mathbf{P_r} (B_{CO_2} + 4B_{H_2} - 2B_{H_2O} - B_{CH_4}) \quad (3.118)$$

Para o permeado:

$$\rho_p C_{v_p} \underline{v_p} \cdot \frac{d\mathbf{T_p}}{dz} = \mathbf{T_p} \frac{\partial \mathbf{P_p}}{\partial \mathbf{T_p}} \bigg|_v \frac{dv_p}{dz} + \frac{1}{V_{pe}} (Q_2 + H_{H_2} J_{H_2} A_m) \quad (3.119)$$

Queda de pressão no leito catalítico

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

$$-\frac{d\mathbf{P_r}}{dz} = f \frac{\rho_r v_r^2}{d_p} \quad (3.120)$$

$$-\frac{dP_r}{dz} = \frac{L}{P_r^0} f \frac{\rho_r v_r^2}{d_p} \quad (3.121)$$

3.4. Modelo do reator com membrana

na qual ρ_r é a massa específica da mistura gasosa, (kg/m^3), v_r é a velocidade superficial da mistura gasosa, (m/s), e dp é o diâmetro equivalente de partícula do catalisador, (m). O valor de f pode ser calculado pela expressão proposta por Ergun:

$$f = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \left[a + \frac{b(1 - \epsilon)}{Re} \right] \quad (3.122)$$

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.

O valor de dp foi adotado como o valor médio do diâmetro de peneira reportado por Shu *et al.*, (1994) *apud* Silva (2008), 18 - 30 mesh, ou seja, $dp = 7,9 \times 10^{-4}$ (diâmetro médio).

$$Re = \frac{dp v_r \rho_r}{\mu_m} \quad (3.123)$$

E a massa específica da mistura gasosa, ρ_r , é dada por:

$$\rho_r = \frac{1}{RT_r} \sum_{j=1}^5 p_j M_j = \frac{1}{RT_r T_w} \sum_{j=1}^5 p_j M_j \quad (3.124)$$

em que p_j é pressão parcial do componente i , (Pa) e M_j é a massa molecular do componente j . A velocidade superficial (m/s) do gás, v_r , pode ser dada por:

$$v_r = \frac{RT_r}{P_r A_s} \sum_{j=1}^5 F_j = \frac{RT_r T_w}{P_r A_s P_r^0} F_{CH_4}^0 (f_{CH_4} + m f_{H_2O} + f_{CO} + f_{CO_2} + 4 f_{H_2}) \quad (3.125)$$

μ_m é a viscosidade dinâmica da mistura gasosa, (kg/m s), e pode ser calculada pelo método de Wilke (Poling, (2004) *apud* Silva, (2008)):

$$\mu_m = \sum_{j=1}^5 \frac{y_j \mu_j}{\sum_{j=1}^5 y_j \phi_{ij}} \quad (3.126)$$

em que

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2}(M_j/M_i)^{1/4}\right]^2}{\left[8(1 + M_i/M_j)\right]^{1/2}} \quad (3.127)$$

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, (kg/kgmol) , respectivamente; μ_i e μ_j são as viscosidades do componente i e j, (kg/m s), respectivamente. Estas grandezas foram estimadas pelo metodo de Chung (Poling, (2004) *apud* Silva, (2008)).

Assim, o modelo completo é dado pelas seguintes equações e suas respecitvas condições iniciais:

$$\frac{df_{CH_4}}{dz} = \frac{r_{CH_4}W}{F_{CH_4^0}} \quad (3.128)$$

$$f_{CH_4}(0) = 1$$

$$\frac{df_{H_2O}}{dz} = \frac{r_{H_2O}W}{mF_{CH_4^0}} \quad (3.129)$$

$$f_{H_2O}(0) = 1$$

$$\frac{df_{CO}}{dz} = \frac{r_{CO}W}{F_{CH_4^0}} \quad (3.130)$$

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

$$\frac{df_{CO_2}}{dz} = \frac{r_{CO_2}W}{F_{CH_4^0}} \quad (3.131)$$

$$f_{CO_2}(0) = 0$$

$$\frac{df_{H_2}}{dz} = \frac{r_{H_2}W}{4F_{CH_4^0}} - \frac{J_{H_2}A_M}{4F_{CH_4^0}} \quad (3.132)$$

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

$$\frac{df_{H_{2p}}}{dz} = \frac{J_{H_2}A_M}{4F_{CH_4^0}} \quad (3.133)$$

$$f_{H_{2p}}(0) = 0$$

$$\frac{dP_r}{dz} = -\frac{L}{P_r^0} f \rho_r v_r^2 \quad (3.134)$$

$$P_r(0) = 1$$

$$\frac{dT_r}{dz} = \frac{L}{T_w \rho_r C_{vr} \underline{v}_r} \left(\frac{1}{V_{an}} \left(Q_1 - Q_2 + W \sum_{i=1}^3 (-\Delta H_i(\mathbf{T}_r)) r_i - H_{H_2}(\mathbf{T}_r) J_{H_2} A_m \right) + \mathbf{T}_r \frac{\partial \mathbf{P}_r}{\partial \mathbf{T}_r} \bigg|_v \frac{dv_r}{dz} \right) \quad (3.135)$$

$$T_p(0) = 1$$

$$\frac{dT_p}{dz} = \left(\mathbf{T}_p \frac{\partial \mathbf{P}_r}{\partial \mathbf{T}_r} \bigg|_v \frac{dv_p}{dz} + \frac{1}{V_{pe}} (Q_2 + H_{H_2} J_{H_2} A_m) \right) \frac{L}{T_w \rho_p C_{vp} \underline{v}_p} \quad (3.136)$$

$$T_p(0) = 1$$

A conversão de metano e a recuperação de hidrogênio foram definidas por:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4^0} - F_{CH_4}}{F_{CH_4^0}} = 1 - f_{CH_4} \quad (3.137)$$

$$Y_{H_2} = \frac{f_{H_2p}}{f_{H_2p} + f_{H_2} - f_{H_2}(0)} \quad (3.138)$$

3.4.1 Solução numérica do modelo do reator

O modelo do reator com membrana é constituído por nove equações diferenciais ordinárias não lineares e acopladas, de valor inicial. Estas equações foram integradas com o integrador DLSODE, em Fortran, utilizando as condições iniciais descritas no item anterior. O DLSODE faz uso do método de Adams (preditor-corretor) no caso de sistemas sem rigidez, usa-se 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 do reator foi implementado por Silva, (2008) em sub-rotinas em Fortran, mostrado no apêndice C. A sub-rotina que calcula a permeabilidade da membrana (adota por Silva, (2008)) utiliza uma expressão semi-empírica para calcular o fluxo de hidrogênio através da membrana de paládio, foi substituída pela sub-rotina (subroutine PERM) que contempla todas as etapas de permeação de hidrogênio através da membrana. Esta subrotina (subroutine PERM) está apresentada no apêndice B.

A implementação do modelo em Fortran consta de uma sub-rotina principal (subroutine FMBR) do modelo e esta chama a sub-rotina para o cálculo das taxas das reações (subroutine CALCTAXAS), a sub-rotina para o cálculo do segundo coeficiente do Virial (subroutine BIJ),

3.4. Modelo do reator com membrana

a sub-rotina para o cálculo da derivada do segundo coeficiente do virial (subroutine DBDTS), a subrotina para o cálculo das viscosidades (subroutine CALCVISCOS), a sub-rotina para o cálculo das entalpias de reação (subrotina CALCDELTAH) e a subrotina para o cálculo da permeabilidade da membrana (subroutine PERM). Estas subrotinas estão apresentadas no apêndice C.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Introdução

Neste capítulo será apresentada a validação do modelo da permeação de hidrogênio através da membrana, proposto no presente trabalho. A validação foi realizada a partir de dados da literatura, tanto de modelos simulados como de dados experimentais. Também será apresentada a comparação da conversão de metano e recuperação de hidrogênio obtida utilizando um modelo de permeação que segue a lei de Sievert (considera a permeabilidade da membrana e as pressões parciais de hidrogênio na reação e no permeado) para a obtenção da permeação de hidrogênio através da membrana com um modelo que considera cada etapa de permeação em um reator com membrana para a produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano.

4.2 Validação do modelo da permeação da membrana

A Tabela 4.1 mostra os valores utilizados neste trabalho, os quais foram extraídos da literatura (Ward e Dao, 1999).

Com o sistema de equações algébricas não lineares solucionado, é possível calcular o fluxo em cada etapa da permeação de hidrogênio através da membrana de paládio. O comportamento da permeação de hidrogênio através da membrana com a temperatura permite observar qual é a etapa limitante no processo de permeação. A Figura (4.1) representa o fluxo de permeação de hidrogênio predito por este modelo para diferentes espessuras de membrana, desconsiderando a transferência de massa externa e usando $E_d = 12$ kcal/mol em comparação com o modelo de Iwuchukwu e Sheth (2008). As condições operacionais são $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$. A Figura

4.2. Validação do modelo da permeação da membrana

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros usados no modelo

Parâmetro	Valor
E_d	41841 - 50210 J/mol H (10 - 12 kcal/mol H)
E_A	55651 - 64020 J/mol H (13,3 - 15,3 kcal/mol H)
E_B	22180 J/mol H (5,3 kcal/mol H)
E_{diff}	22180 J/mol H (5,3 kcal/mol H)
k_0	$4,8 \times 10^{17} \text{ m}^2/\text{mol H s}$
β_0	$6,8 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{mol H s}$
D_0	$2,9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
N_b	$1,13 \times 10^5 \text{ mol Pd/m}^3$
N_s	$2,8 \times 10^{-5} \text{ mol Pd/m}^2$
S_0	1
v_0	Eq. (3.35)

(4.1) mostra também uma linha representando o fluxo da dessorção limitante (Eq. (3.16) com $\theta=1$). Os resultados obtidos por este modelo mostram boa concordância com o modelo predito por Iwuchukwu e Sheth (2008). Pode ser observado também que em temperaturas mais baixas, o fluxo de permeação aproxima-se do valor predito quando a dessorção é a etapa limitante e independe da espessura da membrana.

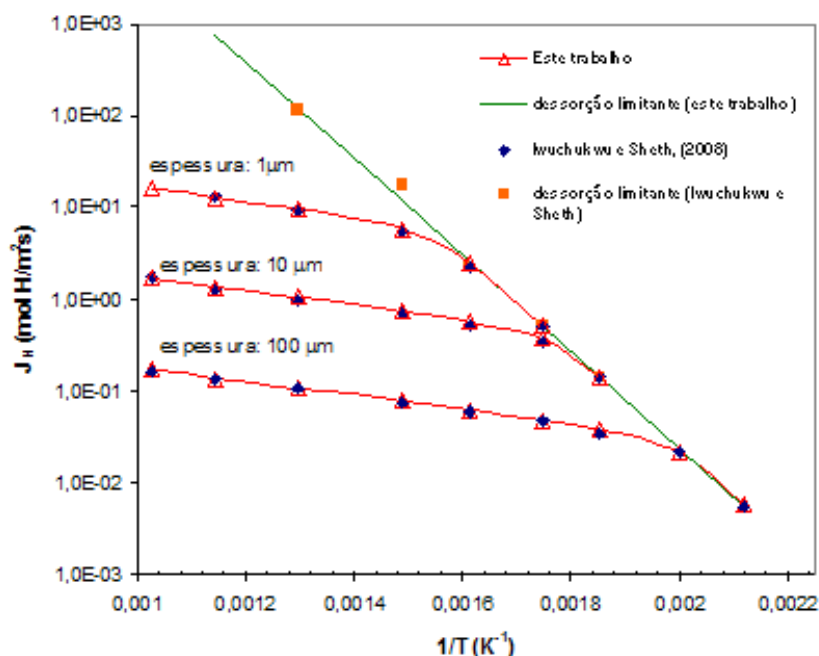


Figura 4.1: Comparação do fluxo de permeação de hidrogênio neste trabalho com o fluxo de permeação predito por Iwuchukwu e Sheth (2008), para diferentes espessuras de membrana.

A Figura 4.2 compara o fluxo de hidrogênio entre o modelo predito e o modelo obtido por

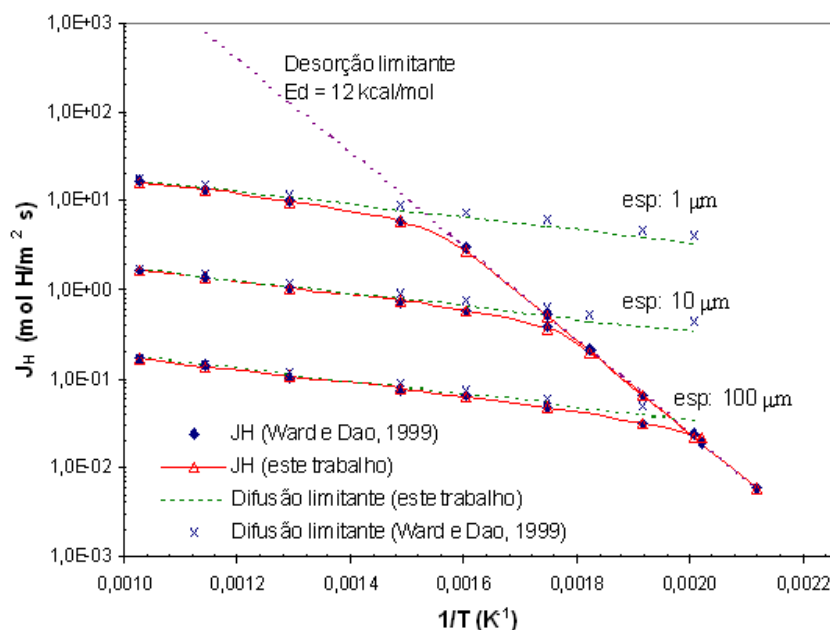


Figura 4.2: Comparação do fluxo de permeação de hidrogênio neste trabalho com o fluxo predito por Ward e Dao (1999), utilizando $E_d = 12 \text{ kcal/mol H}$, desconsiderando a transferência de massa externa, com $P_1 = 1 \text{ atm}$, $P_2 = 0$ e para diferentes espessuras de membrana.

Ward e Dao, negligenciando a transferência de massa externa, para diferentes espessuras de membranas com $E_d = 12 \text{ kcal/mol}$, $P_1 = 1 \text{ atm}$ e $P_2 = 0$. As linhas tracejadas representam a permeação sendo limitada pela difusão limitante, sendo esta calculada a partir das equações (3.12), (3.13), (3.27) e (3.29).

O modelo predito neste trabalho apresenta uma boa concordância com o modelo de Ward e Dao (1999). Na situação onde a transferência de massa é negligenciada, pode-se observar que em temperaturas elevadas ($T > 600^\circ\text{C}$), para todas as espessuras de membrana, a etapa controladora é a difusão. Em temperaturas intermediárias, a dessorção é limitante somente nas membranas mais finas. E em baixas temperaturas ($T < 500^\circ\text{C}$), independentemente da espessura da membrana, os fenômenos de superfície controlam o fluxo.

De acordo com a literatura (Ward e Dao, 1999), o calor de adsorção diminui em superfícies com grau de cobertura muito próximos ou excedendo a unidade, e como o valor da energia de ativação para a dessorção é aproximadamente igual ao calor de adsorção, então E_d que é a energia de ativação para a dessorção do H atômico ($E_d = \Delta E_{ads}/2$) também sofre variação. Por isto, o efeito de E_d foi analisado.

A Figura 4.3 compara o fluxo de permeação do hidrogênio predito pelo modelo proposto entre dois valores de E_d para diferentes espessuras de membrana, $P_1 = 1 \text{ atm}$, $P_2 = 0$ e transferência de massa externa negligenciada. Comparando o fluxo de hidrogênio para uma mesma espessura, o menor valor da energia de dessorção proporciona um maior fluxo de permeação

4.2. Validação do modelo da permeação da membrana

nas temperaturas de moderada a baixas, e o mesmo se mantém igual nas temperaturas mais elevadas.

No fluxo obtido a partir de $E_d = 10$ kcal/mol H, a queda do fluxo de permeação devido à limitação da dessorção, começa nas temperaturas que são aproximadamente 100 K menores em relação ao obtido por $E_d = 12$ kcal/mol H.

Em temperaturas maiores, o valor de E_d é indiferente no fluxo da permeação do hidrogênio. Também é possível observar que em membranas menos espessas, a faixa de temperatura no qual o valor de E_d pouco influencia no fluxo de hidrogênio, é menor em relação às membranas mais espessas.

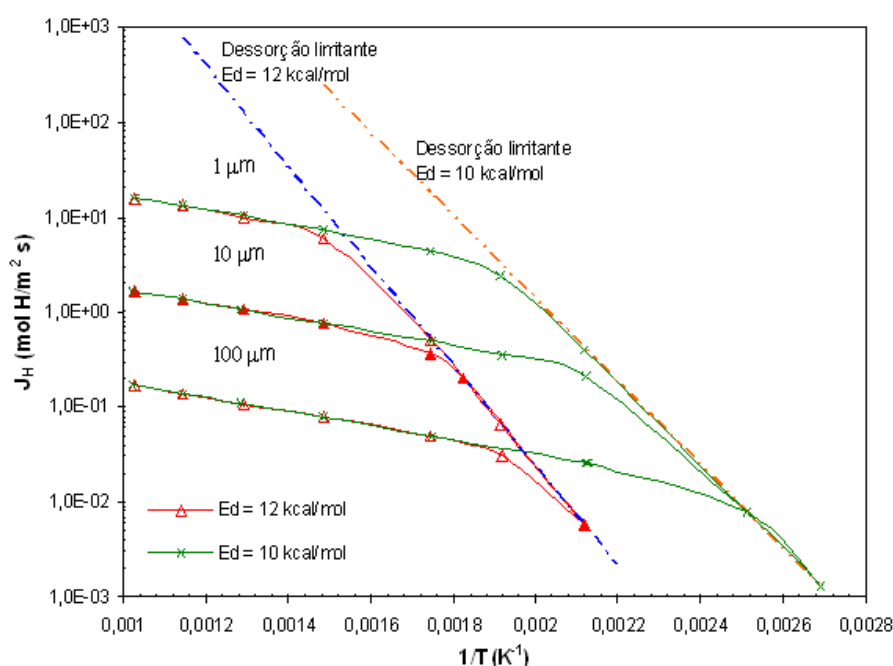


Figura 4.3: Comparação do fluxo de permeação de hidrogênio do modelo predito entre $E_d = 12$ kcal/mol H e $E_d = 10$ kcal/mol H, desconsiderando a transferência de massa externa, com $P_1 = 1$ atm, $P_2 = 0$ e para diferentes espessuras de membrana.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram o fluxo de permeação do hidrogênio através de diferentes espessuras de membrana com e sem transferência de massa externa, respectivamente e $E_d = 10$ kcal/mol H. Utilizou-se as condições operacionais de $P_1 = 1$ atm, $P_2 = 0$, e $h = 0,05$ m/s no lado de menor pressão parcial.

Comparando as Figuras 4.4 e 4.5, observa-se que o efeito de transferência de massa externa é altamente significativo nas membranas mais finas ($1 \mu\text{m}$), apresentando relativo impacto na membrana de $10 \mu\text{m}$ e praticamente nenhum efeito na membrana mais espessa ($100 \mu\text{m}$).

De acordo com Ward e Dao (1999), usando correlações de transferência de massa, valores de h na ordem de 10-100 cm/s podem ser alcançados com fluxo turbulento nos tubos ou na configuração fluxo contra corrente fora dos tubos ou capilares (com base em cálculos da difusão

4.2. Validação do modelo da permeação da membrana

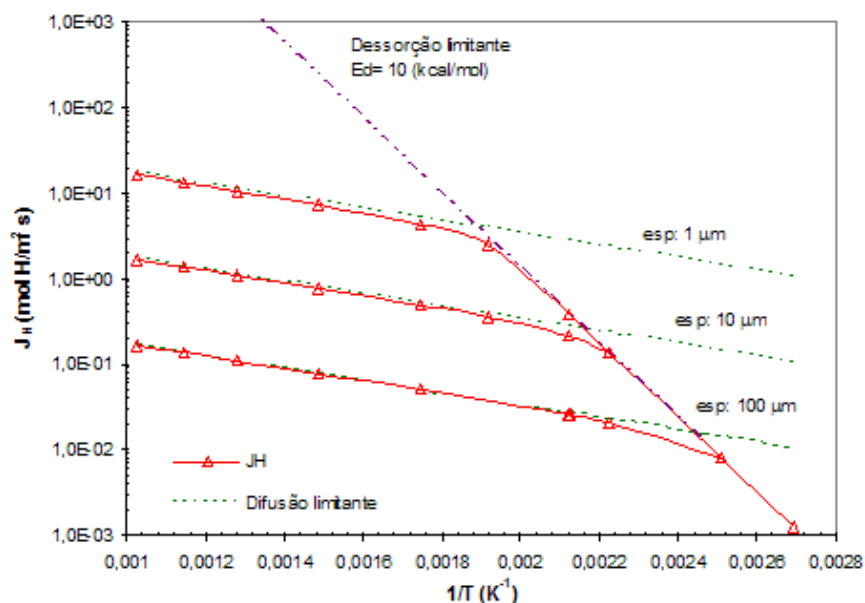


Figura 4.4: Fluxo de permeação de hidrogênio negligenciando a transferência de massa externa, com $E_d = 10$ kcal/mol H, $P_1 = 1$ atm, $P_2 = 0$ e para diferentes espessuras de membrana .

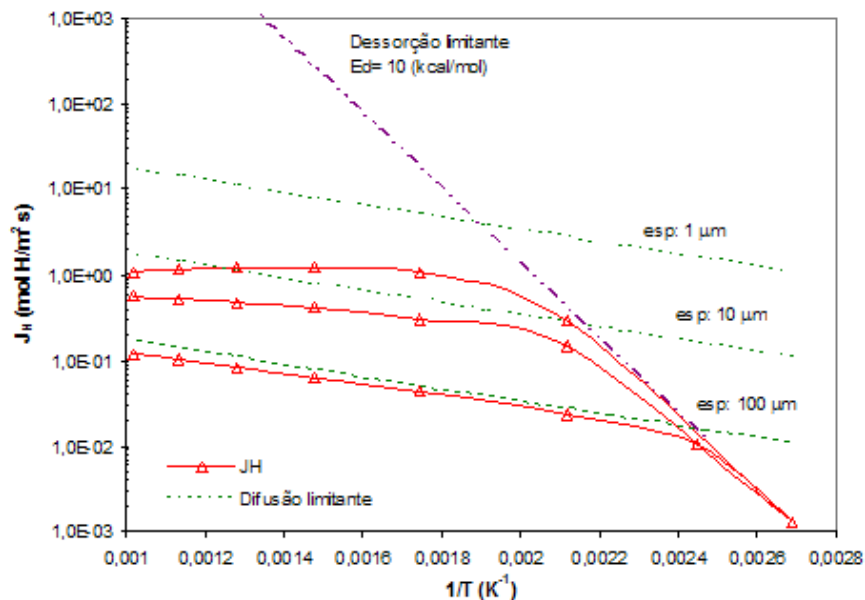


Figura 4.5: Fluxo de permeação de hidrogênio considerando a transferência de massa externa no lado de menor pressão parcial ($h = 0,05$ m/s), com $E_d = 10$ kcal/mol H, $P_1 = 1$ atm, $P_2 = 0$ e para diferentes espessuras de membrana .

de H_2 em N_2 a 750 K e 1 atm). Sendo assim, é pouco provável, que em sistemas práticos de membranas de finas ($1 \mu\text{m}$), os efeitos da transferência de massa externa possam ser totalmente

4.2. Validação do modelo da permeação da membrana

evitados; porém, para membranas mais espessas ($10\ \mu\text{m}$), as limitações da transferência de massa provavelmente podem ser minimizadas, especialmente no lado de maior pressão. No entanto, evitar os efeitos da transferência de massa no lado de menor pressão parcial é mais complicado devido à necessidade de valores maiores de h , e porque membranas mais finas são usualmente suportadas por substrato poroso neste lado. A resistência à transferência de massa associada ao fluxo viscoso (tipo Hagen- Poiseuille) ou difusão de Knudsen através do suporte poroso pode ser significativa em membranas compostas.

Desvios da Lei de Sievert Eq. (2.14), foram reportados em vários trabalhos, como mostra a Figura 4.6. Estes desvios ocorrem com todas as espessuras de membranas, na temperatura mais baixa, sendo muito mais acentuada na membrana menos espessa. Isto se deve à transição da permeação da difusão para a dessorção, (Ward e Dao, 1999).

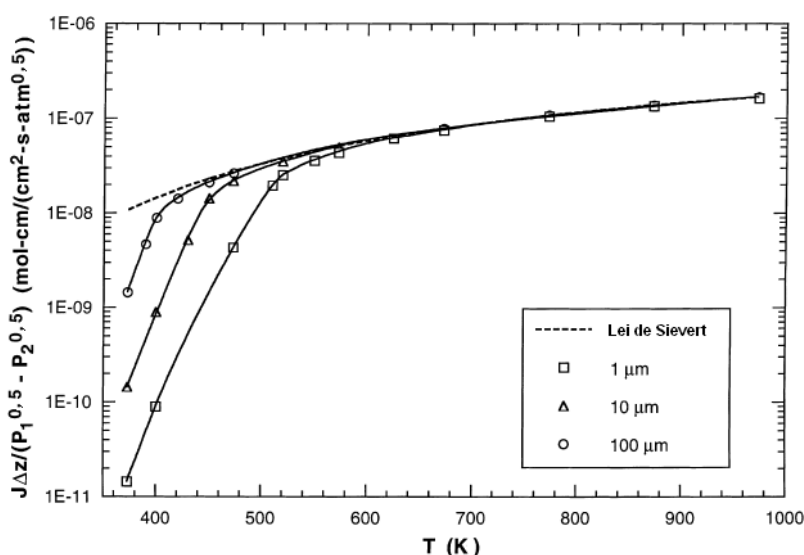


Figura 4.6: Permeabilidade da Lei de Sievert calculada como função da temperatura para diferentes espessuras de membrana, com transferência de massa externa negligenciada, nas condições operacionais de $P_1 = 1\ \text{atm}$, $P_2 = 0$.

A Figura 4.7 mostra o efeito que a transferência de massa externa causa no fluxo de permeação através de três situações, com $T = 673\ \text{K}$, $\Delta z = 10\ \mu\text{m}$ e $P_2 = 0$:

1. transferência de massa externa completamente negligenciada;
2. $h_1 = 0,05\ \text{m/s}$ (lado de maior pressão parcial) e sem transferência de massa externa no lado de menor pressão ($h_2 = 1000\ \text{m/s}$);
3. $h_2 = 0,05\ \text{m/s}$ (lado de menor pressão parcial) e sem transferência de massa externa no lado de maior pressão ($h_1 = 1000\ \text{m/s}$).

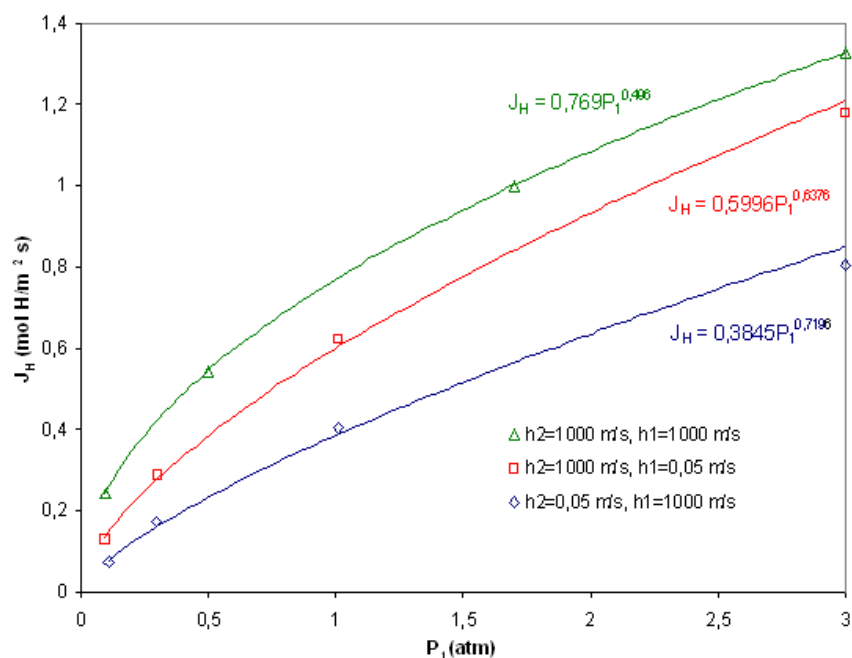


Figura 4.7: Dependência do fluxo de hidrogênio com a pressão parcial (lado de maior pressão) nas seguintes condições: transferência de massa externa negligenciada ($h_1 = h_2 = 1000 \text{ m/s}$), com transferência de massa externa em cada lado ($h_i = 0,05 \text{ m/s}$), $T = 673 \text{ K}$, $\Delta z = 10 \mu\text{m}$ e $P_2 = 0$.

Como pode ser observado, o valor do expoente de P_1 da curva (caso 1) obtida quando a transferência de massa é completamente negligenciada se aproxima de 0,5, estando em concordância com a Lei de Sievert, e neste caso, a difusão limita o processo. Nas outras duas situações onde a transferência de massa foi considerada, tanto no lado de maior pressão como no de menor, o valor do expoente de P_1 foi maior que 0,5, desviando da lei de Sievert. Neste caso, o desvio foi devido à transferência de massa externa e não pelas reações de superfície, como muitas vezes é erradamente justificado, de acordo com Ward e Dao (1999). Outra observação a partir desta figura, é que o expoente obtido quando a transferência de massa é considerada no lado de menor pressão, é maior do que na outra situação, pois os efeitos da transferência são bem fortes neste lado. Resultados semelhantes foram obtidos por Gabitto e Tsouris (2008) que utilizaram membrana de paládio suportada por fina camada porosa, e por Ward e Dao (1999) que utilizaram membrana de paládio, igual a este trabalho.

A Figura 4.8 compara o modelo predito neste trabalho da permeação do fluxo de hidrogênio em função da pressão parcial do lado retido (maior pressão parcial), com o modelo predito por Iwuchukwu e Sheth (2008) e dados experimentais por eles obtidos, nas condições operacionais de $T = 866,48 \text{ K}$ e $P_2 = 0$. Iwuchukwu e Sheth (2008) realizaram o experimento utilizando uma membrana composta de $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, cujos parâmetros estão descritos na Tabela 4.2. O fluxo predito neste trabalho apresentou uma boa concordância entre os dados experimentais e

4.2. Validação do modelo da permeação da membrana

o modelo de Iwuchukwu e Sheth (2008), praticamente em quase toda faixa de pressão, exceto para a pressão de 3,3 atm, onde este modelo apresentou um maior desvio em relação ao dado experimental e o modelo de Iwuchukwu e Sheth (2008).

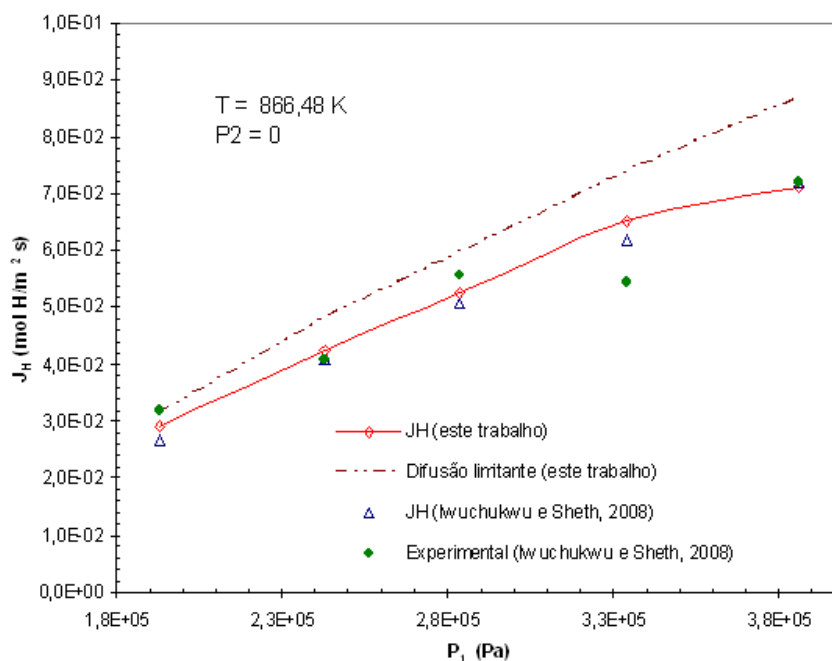


Figura 4.8: Comparação do fluxo de hidrogênio entre o modelo predito por este trabalho e por Iwuchukwu e Sheth (2008) com os dados experimentais obtidos por Iwuchukwu e Sheth (2008), nas seguintes condições: transferência de massa externa negligenciada, $T = 866,48$ K e $P_2 = 0$.

A Figura 4.9 apresenta uma comparação entre o fluxo da permeação de hidrogênio em função da temperatura e diferentes condições de pressão dos dois lados da membrana. Para temperaturas intermediárias a altas não existe uma grande influência da pressão no fluxo de permeação e o mesmo se aproxima da difusão limitante. No entanto, nas temperaturas abaixo de 570 K, o fluxo de permeação de hidrogênio nas condições de $P_1 = 10$ atm e $P_2 = 4,6754$ atm é menor do que o obtido em $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$ atm. Isto ocorre porque a taxa de dessorção líquida para $P_2 \neq 0$ é reduzida pela taxa de adsorção (2ST) na superfície que é maior nesta condição.

O efeito das pressões diferentes de zero (no lado de menor pressão) sobre o grau de cobertura (θ_1) na superfície pode ser observado na Figura 4.10. Os valores calculados pelo modelo proposto apresentaram boa concordância com os valores encontrados por Ward e Dao (1999). Observa-se uma diminuição no grau de cobertura (θ_1) nas temperaturas mais elevadas. Isto se deve ao aumento da taxa de dessorção a partir desta superfície. Simulações foram feitas variando a espessura da membrana (negligenciando a transferência de massa), porém nenhuma alteração no valor de (θ_1) foi encontrada.

4.2. Validação do modelo da permeação da membrana

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros usados para comparação entre o modelo predito neste trabalho e o experimento de Iwuchukwu e Sheth (2008)

Parâmetro	Valor
E_d	41841 J/mol H (10 kcal/mol H)
E_A	56270 J/mol H (13,45 kcal/mol H)
E_B	22800 J/mol H (5,45 kcal/mol H)
E_{diff}	22800 J/mol H (5,45 kcal/mol H)
k_0	$4,8 \times 10^{17} \text{ m}^2/\text{mol H s}$
β_0	$6,8 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{mol H s}$
D_0	$3,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
N_b	$1,13 \times 10^5 \text{ mol Pd}/\text{m}^3$
N_s	$2,8 \times 10^{-5} \text{ mol Pd}/\text{m}^2$
S_0	0,95
v_0	Eq. (3.35)

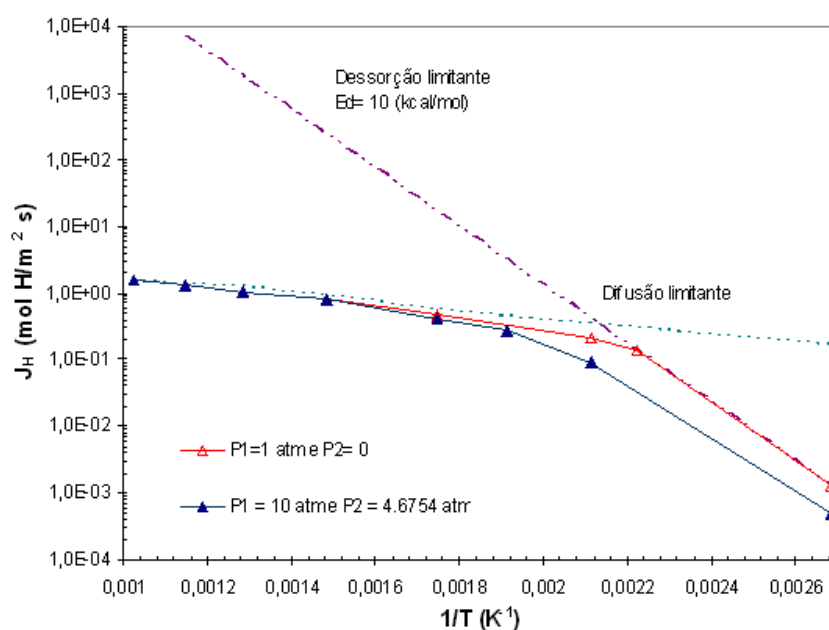


Figura 4.9: Fluxo da permeação de hidrogênio variando com a temperatura nas seguintes condições operacionais: $\Delta z = 10 \mu\text{m}$, $P_1 = 1 \text{ atm}$ e $P_2 = 0 \text{ atm}$; $P_1 = 10 \text{ atm}$ e $P_2 = 4,6754 \text{ atm}$.

Na determinação das etapas limitantes, os cálculos foram obtidos considerando que apenas uma etapa seria mais lenta e que as outras são muito rápidas. A Figura 4.11 mostra o fluxo do hidrogênio predito por este trabalho em cada etapa de permeação através da membrana de paládio, considerando $E_d = 10 \text{ kcal/mol H}$, $P_1 = 1 \text{ atm}$ e $P_2 = 0$.

As curvas obtidas na Figura 4.11 mostram a mudança da etapa limitante da dessorção para a difusão a partir de 525 K e a competição entre as taxas de difusão e transição da superfície

4.2. Validação do modelo da permeação da membrana

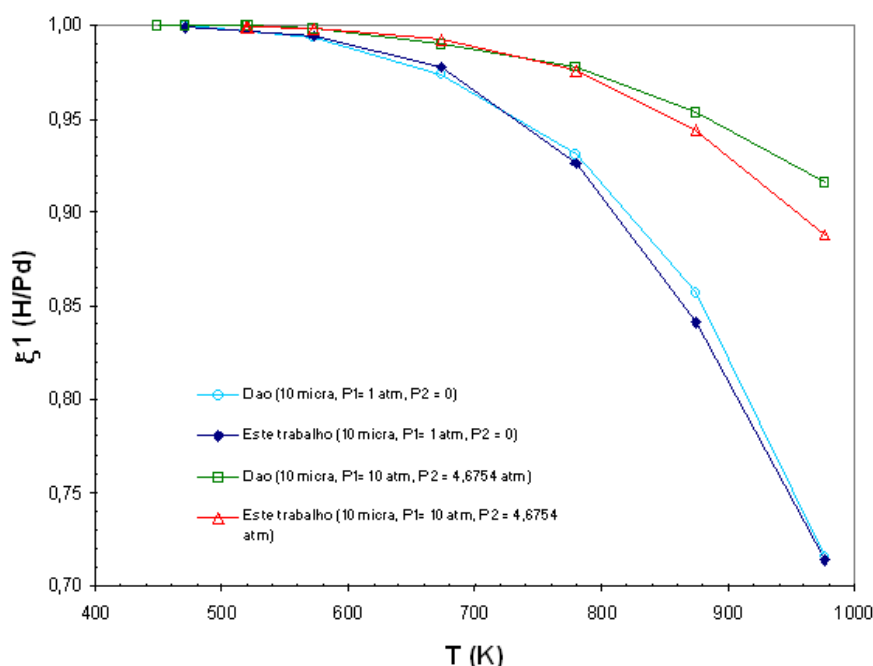


Figura 4.10: Comportamento do grau de cobertura na superfície com a variação da temperatura, $E_d = 12$ kcal/mol H nas seguintes condições operacionais: com $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$ atm; $P_1 = 10$ atm e $P_2 = 4,6754$ atm. Os valores de fluxo utilizado nos cálculos foram obtidos na Figura 4.9.

para o interior do metal a 373 K. O mesmo acontecendo com as taxas de adsorção e dessorção em $T = 974$ K. Também pode ser observado que nesta condição de membrana com $1 \mu\text{m}$ de espessura, $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$, o processo é praticamente limitado somente pela difusão, salvo nas temperaturas inferiores à 525 K. Outra observação é sobre a adsorção, cujos valores são muito maiores quando comparados com a curva da difusão.

As equações e os parâmetros utilizados para calcular os fluxos na etapas limitantes são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Sumário das etapas de permeação considerando-as limitantes e as equações relacionadas.

Etapas limitantes	Equação
Adsorção	Eq. (3.3) com $S(\theta) = 1$
Transição superfície-interior do metal	Eq. (3.8) com $\theta_1 = 1$ e $X_1 = 0$
Difusão	Eq. (3.12) com X_1 e X_2 obtidos por Eq. (3.27) e (3.29)
Transição interior do metal-superfície	Eq. (3.14) com $\theta_2 = 0$ e $X_2 = 1$
Dessorção	Eq. (3.16) com $\theta_2 = 0$

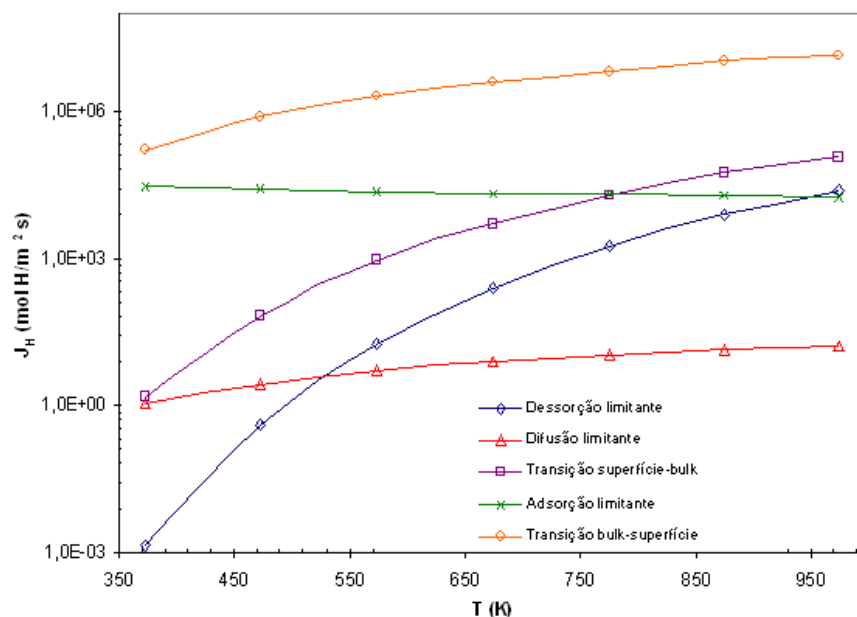


Figura 4.11: Fluxo hipotético de hidrogênio predito quando as etapas de permeação são taxas limitantes, $E_d = 10$ kcal/mol H nas seguintes condições operacionais: com $P_1 = 1$ atm e $P_2 = 0$ atm.

4.3 Avaliação do modelo do reator considerando cada etapa de permeação da membrana

O modelo utilizado por Silva (2008), foi validado utilizando dados experimentais reportados por Shu *et al.*, (1994). O experimento realizado por Shu *et al.*, (1994) utilizou 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 e Xu (1989a) que foi de 15% de Ni/ $MgAl_2O_4$. 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 a 550 °C (573,15 a 823,15 K), a uma pressão de 136 kPa. Uma vazão de 42 SCCM, que corresponde a uma velocidade espacial de aproximadamente $1067\ h^{-1}$, da mistura metano e hélio foi utilizada. As características geométricas do reator são apresentadas a seguir:

- Área de permeação da membrana (A_m): $10,4 \times 10^{-4}\ m^2$
- Espessura da camada de paládio (d): $20 \times 10^{-6}\ m$

4.3. Avaliação do modelo do reator considerando cada etapa de permeação da membrana

- Área de seção transversal (A_s): $2,32 \times 10^{-4} \text{ m}^2$

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): $62,83 \times 10^{-4} \text{ m}^2$
- Área de troca térmica entre o meio reacional e o permeado é equivalente a área da membrana (A_m): $10,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$
- Coeficiente global de troca térmica entre o exterior e o meio reacional (U_1): $227,0 \text{ J/sm}^2\text{K}$
- Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e o permeado (U_2): $2;4 \text{ J/sm}^2\text{K}$
- Diâmetro equivalente da partícula de catalisador (d_p): $7,9 \times 10^{-4} \text{ m}$
- Comprimento do reator (L): $3,6 \times 10^{-2} \text{ m}$
- Porosidade do leito catalítico (ϵ): 0,2¹
- Constante da equação de Ergun (a): 1,75
- Constante da equação de Ergun (b): 150

Foram considerados, de acordo com Shu *et al.*, (1994) *apud* Silva, (2008), valores padrões de operação dos reatores com membrana:

- Pressão de operação do reator (neste trabalho, pressão de alimentação) (P_R^0): 136000,0 Pa
- Vazão molar de alimentação de metano ($F_{CH_4^0}$): $2,75 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ ²
- Vazão de gás de arraste ou inerte (FI): $2,75 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$
- Temperatura do reator (neste trabalho, temperatura externa ao reator) (T_w): 773,15 K
- Razão molar de alimentação entre vapor d'água e metano (m): 3,0

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 mostram os resultados obtidos após a implementação do modelo. A Figura 4.12 compara a conversão de metano obtida neste trabalho com a obtida por Silva (2008) e com a conversão experimental obtida por Shu *et al.* (1994).

¹valor retirado de Kleinert *et al.*, (2005) *apud* Silva, (2008).

²A vazão volumétrica utilizada no trabalho de Shu *et al.*, (1994) *apud* Silva, (2008) foi convertida para vazão molar utilizando-se volume molar de gás ideal.

4.3. Avaliação do modelo do reator considerando cada etapa de permeação da membrana

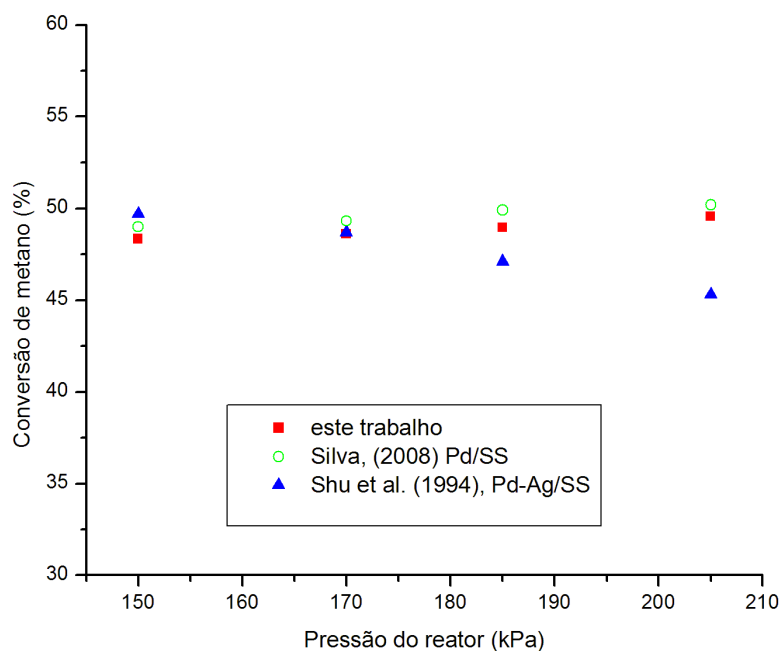


Figura 4.12: Comparação da conversão de metano obtida entre os modelos de permeação e dados experimentais a diferentes pressões. $P_p = 101325$ Pa, $\Delta z = 20 \mu\text{m}$, $T_w = 773,15$ K, $F_{CH_4^0} = 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s e $m=3$.

Observa-se que em pressões mais baixas, os valores encontrados nas simulações estão muito próximos dos valores experimentais, e com o aumento da pressão os valores simulados aumentam, enquanto que os experimentais diminuem. Os valores de conversão encontrados neste trabalho foram ligeiramente menores que os encontrados por Silva, (2008), possivelmente porque a etapa controladora (difusão) da permeação nesta condição operacional apresentou um fluxo de permeação inferior quando comparado ao outro modelo e necessariamente este é que será utilizado no cálculo da conversão.

O reator utilizado no experimento por Shu *et al.* (1994) é isobárico, e para efeito de comparação com o reator não isobárico simulado neste trabalho, a pressão do reator experimental foi tomada como sendo a pressão na entrada do reator.

A Figura 4.13 mostra a conversão do metano obtida entre os modelos de permeação e dados experimentais a diferentes razões de alimentação de vapor d'água e metano.

A razão molar vapor d'água e metano influencia a conversão de metano por causa da inibição do catalisador pelo vapor (Kleinert, 2005). Observa-se que os valores obtidos neste trabalho aproximam-se mais dos valores experimentais e do modelo proposto por Silva (2008) nos valores de razões de alimentação maiores. Nos valores menores de razões molares, observa-se uma discrepância entre os valores obtidos pelos modelos e os experimentais, pois baixas razões molares de alimentação de vapor d'água e metano favorecem a formação de coque levando à

4.3. Avaliação do modelo do reator considerando cada etapa de permeação da membrana

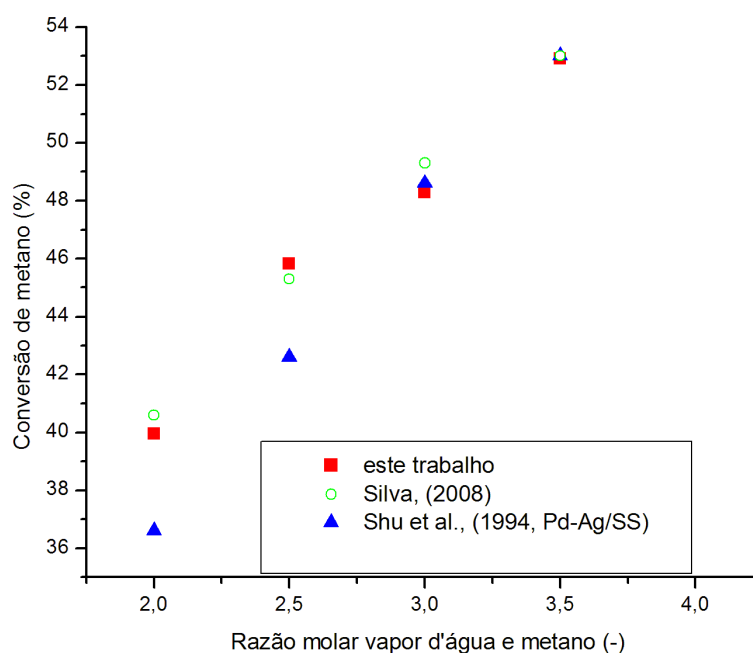


Figura 4.13: Comparação da conversão de metano obtida entre os modelos de permeação e dados experimentais a diferentes razões de alimentação de vapor d'água e metano. $P_R^0=136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $\Delta z = 20 \mu\text{m}$, $T_w=773,15$ K, $F_{CH_4^0} = 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s.

desativação do catalisador mais rapidamente.

A Figura 4.14 mostra a conversão do metano obtida entre os modelos de permeação e dados experimentais a diferentes temperaturas.

Observa-se que os valores obtidos pelos dois modelos seguem o mesmo comportamento, apresentando resultados semelhantes, mostrando uma pequena variação apenas nas temperaturas mais elevadas, assim a temperatura é igualmente relevante nos dois modelos quanto a permeação do hidrogênio. Em relação aos dados experimentais, observa-se que nas temperaturas intermediárias (623 e 673 K) os valores obtidos tanto pelos modelos quanto pelo experimento estão bem próximos. Shu *et al.* (1994) consideraram a temperatura do reator constante em seu experimento e neste trabalho, esta temperatura foi considerada como sendo a temperatura externa ao reator (T_w).

As Figuras 4.15 mostra os perfis de composição ao longo do reator nas mesmas condições do experimento de Shu *et al.* (1994). Observa-se, na Figura 4.15, que em torno de 20% do reator o sistema entra em equilíbrio termodinâmico, porém no início há variação na composição da mistura. Pequenos traços de CO foram encontrados devido a eficiente remoção de hidrogênio, o que favorece a formação de produtos pelo deslocamento do equilíbrio termodinâmico. A redução da formação de CO é um fator importante pois, em muitas situações este componente é considerado o responsável pela redução da taxa de permeação do hidrogênio devido aos efeitos

4.3. Avaliação do modelo do reator considerando cada etapa de permeação da membrana

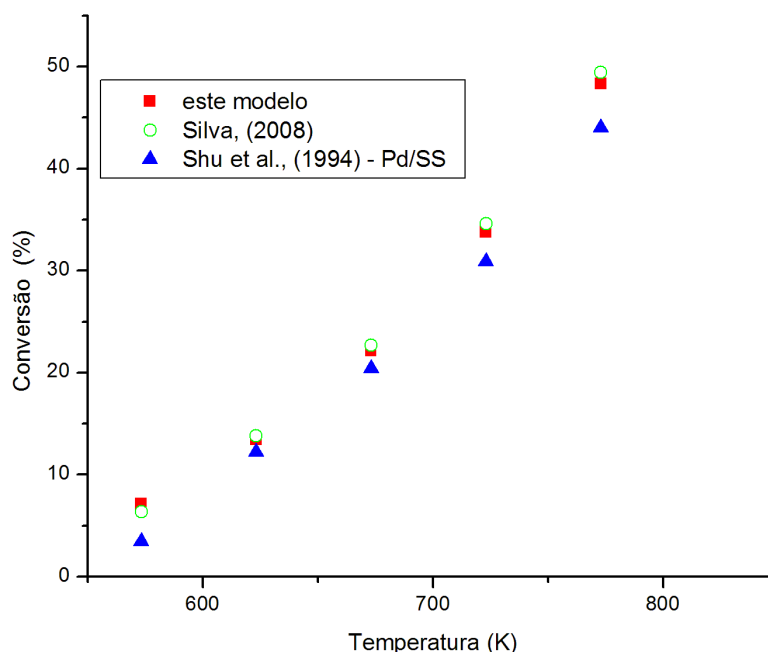


Figura 4.14: Comparação da conversão de metano obtida entre os modelos de permeação e dados experimentais a diferentes temperaturas. $P_R^0=136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $m=3$, $\Delta z = 20$ μm e $F_{CH_4^0} = 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s.

de superfície por ser uma espécie fortemente adsorvível (Peters *et al.*, 2008). No entanto, o dióxido de carbono foi produzido e este é considerado o maior produto contaminante de carbono. Este mesmo comportamento foi encontrado por outros pesquisadores, como Gallucci *et al.*, (2004a), Lin *et al.*, (2003) e Silva, (2008).

A Figura 4.16 mostra os perfis de composição ao longo do reator comparando os dois tipos de modelo de permeação de hidrogênio.

Para esta condição operacional e espessura de membrana, os perfis são idênticos, mostrando assim, que o fluxo de hidrogênio obtido por Silva, (2008) que supôs em todo o trabalho que a permeação segue o modelo de difusão é satisfatória, pois de acordo com o modelo adotado neste trabalho a etapa limitante é a difusão, o que foi previamente considerado pelo modelo de Silva, (2008).

A Figura 4.17 mostra os perfis da conversão e recuperação em comparação aos obtidos por Silva, (2008). Observa-se que o modelo de Silva (2008), entra em equilíbrio dinâmico primeiro e atinge mais rapidamente o valor máximo de conversão e recuperação que o obtido neste trabalho. No entanto, no equilíbrio os valores de conversão e recuperação alcançados são iguais nos dois casos (48%).

4.3. Avaliação do modelo do reator considerando cada etapa de permeação da membrana

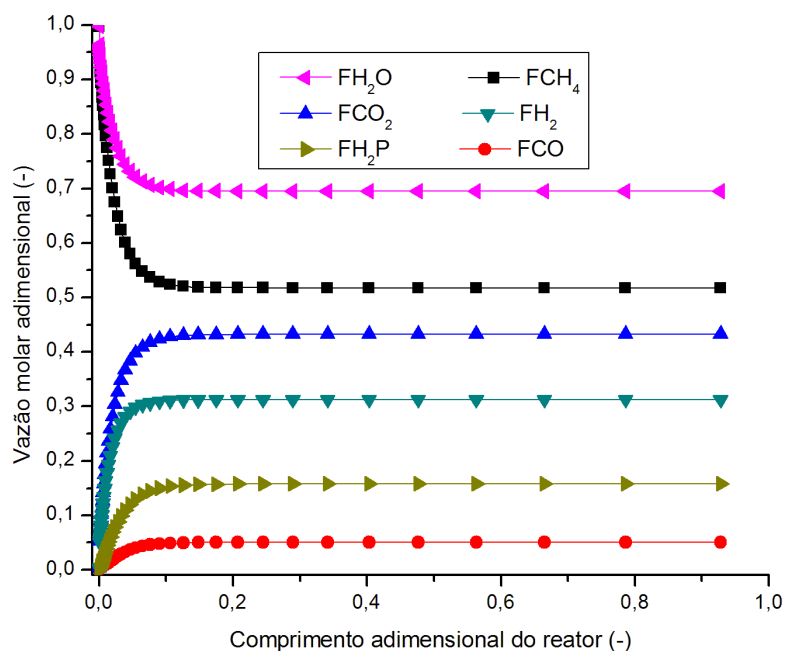


Figura 4.15: Perfis da composição ao longo do reator. $P_R^0=136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $T_w=773,15$ K, $m=3$, $\Delta z = 20 \mu\text{m}$ e $F_{CH_4^0} = 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s.

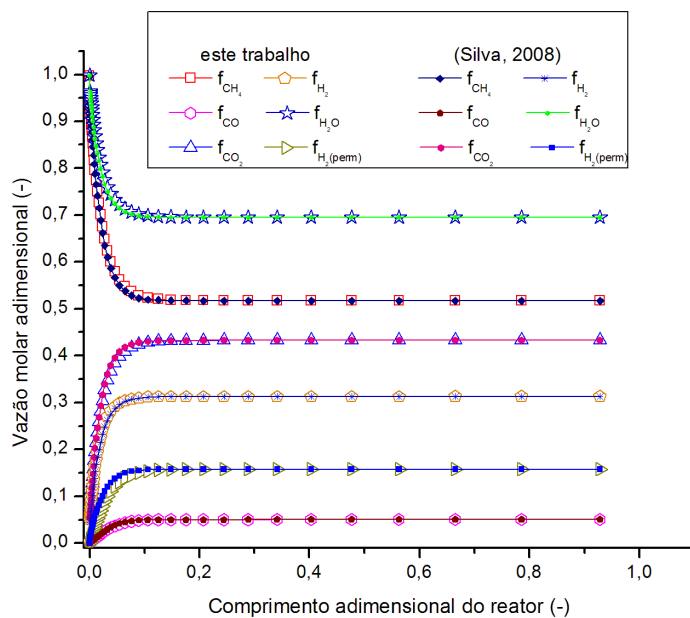


Figura 4.16: Comparação do perfis da composição ao longo do reator entre o modelo de permeação deste trabalho e o modelo de Silva, (2008). $P_R^0=136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $T_w=773,15$ K, $m=3$, $\Delta z = 20 \mu\text{m}$ e $F_{CH_4^0} = 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s.

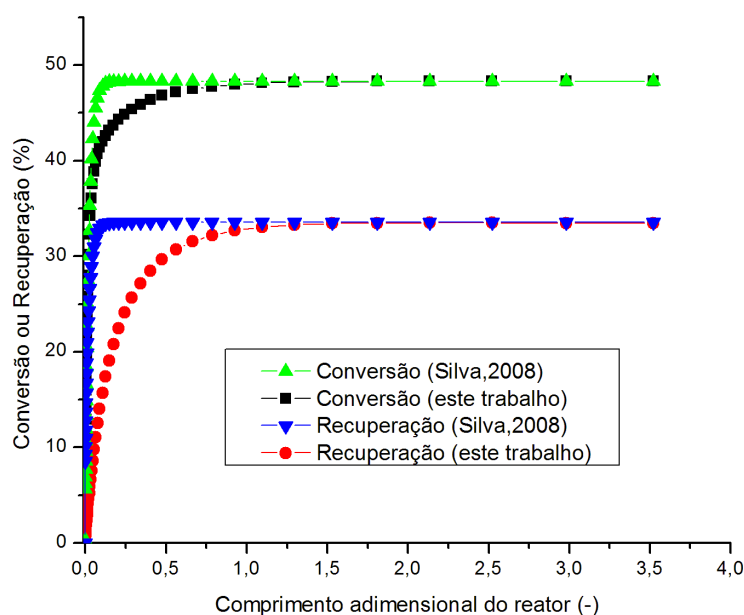


Figura 4.17: Perfis da conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator. $P_R^0=136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $T_w=773,15$ K, $m=3$, $\Delta z = 20 \mu\text{m}$ e $F_{CH_4^0} = 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s.

4.3.1 Análise de variáveis que afetam o fluxo de permeação de hidrogênio através da membrana

Efeito da temperatura

O perfil da conversão em diferentes temperaturas é mostrado na Figura 4.18, observa-se que em torno de 25% do reator o sistema entra em equilíbrio dinâmico, assim as pressões parciais do meio reacional e no permeado são igualadas. Outro fato observado é que quanto maior a temperatura maior é a conversão. No entanto, de acordo com Sjardin *et al.*, (2006), a temperatura de operação em reatores com membrana é no máximo de 873,15 K, e em temperaturas em torno de 573,15 K ocorre uma alteração entre as duas fases metálicas do paládio, podendo gerar microrupturas na membrana. A Figura 4.19 mostra o comportamento da conversão de metano e recuperação de hidrogênio em situações hipotéticas (extrapolada) onde a temperatura de operação são mais elevadas. Na temperatura de 873,15 K a conversão de metano é 81% e a recuperação de hidrogênio em torno de 40% e na temperatura de 973,17 K a conversão de metano chega a 97% e a recuperação de hidrogênio em torno de 42%.

Observa-se que a temperatura do meio reacional tem efeito positivo na conversão do metano. De acordo com Shu *et al.* (1994), a conversão de metano é afetada pela temperatura e pela porcentagem de remoção de hidrogênio.

4.3. Avaliação do modelo do reator considerando cada etapa de permeação da membrana

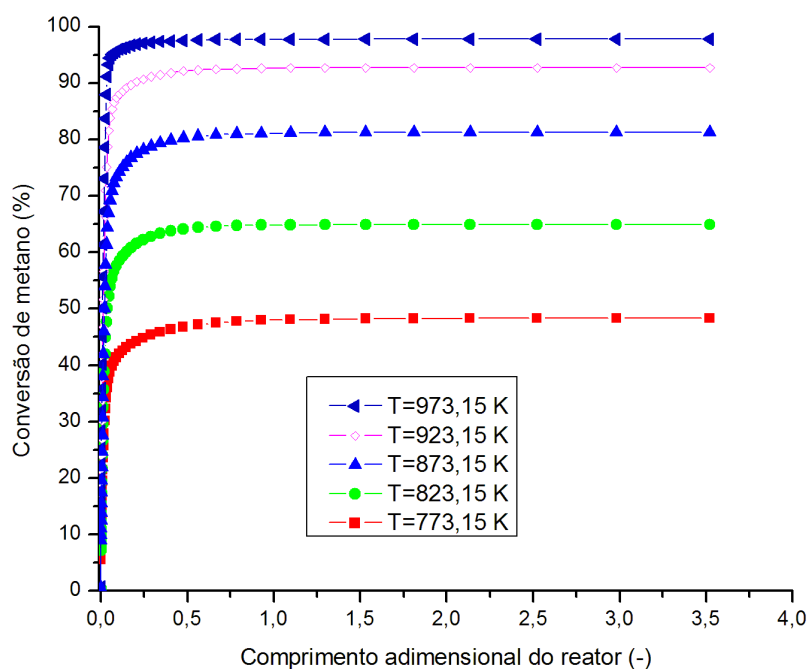


Figura 4.18: Perfis da conversão em diferentes temperaturas. $P_R^0=136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $m=3$, $\Delta z = 20 \mu\text{m}$ e $F_{CH_4^0} = 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s.

Efeito da transferência de massa externa

A Figura 4.20 compara a conversão do metano considerando e desconsiderando a transferência de massa externa no lado de menor pressão parcial. Observa-se que na situação onde a transferência de massa externa foi negligenciada a conversão máxima é atingida em torno de 20% do comprimento do reator e onde a transferência de massa externa é considerada o equilíbrio foi atingido em torno de 45% do comprimento do reator.

Este fato se deve aos efeitos de transferência de massa externa influenciarem significativamente nas membranas finas ($\Delta z = 1 \mu\text{m}$) devido ao maior fluxo de permeação de hidrogênio, como foi mostrado anteriormente na Figura 4.5.

Efeito da espessura da membrana

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram os perfis da conversão do metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator em diferentes espessuras de membrana. Observa-se que a membrana

4.3. Avaliação do modelo do reator considerando cada etapa de permeação da membrana

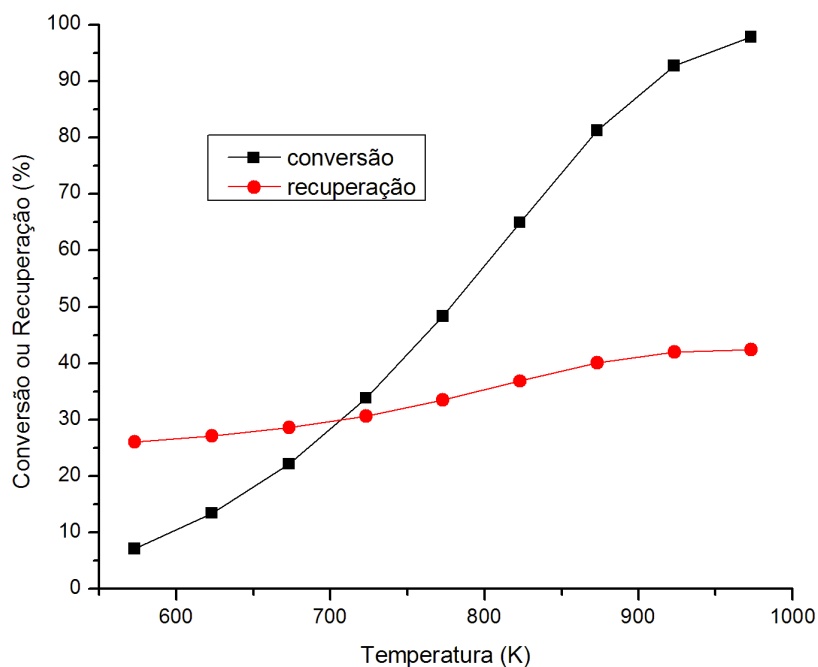


Figura 4.19: Efeito da temperatura na conversão do metano e recuperação de hidrogênio. $P_R^0=136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $m=3$, $\Delta z = 20 \mu\text{m}$ e $F_{CH_4^0} = 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s.

com espessura de $1 \mu\text{m}$ atinge a conversão e recuperação máximas e consequentemente atingem o equilíbrio termodinâmico logo no início do reator, enquanto que a membrana mais espessa ($100 \mu\text{m}$) leva quase toda a extensão do reator para atingir o equilíbrio. No caso da conversão de metano, a membrana com espessura maior atinge o mesmo valor de conversão que as de menores espessuras. No entanto, o valor alcançado de recuperação de hidrogênio para a membrana mais espessa é inferior em relação às outras membranas.

4.3. Avaliação do modelo do reator considerando cada etapa de permeação da membrana

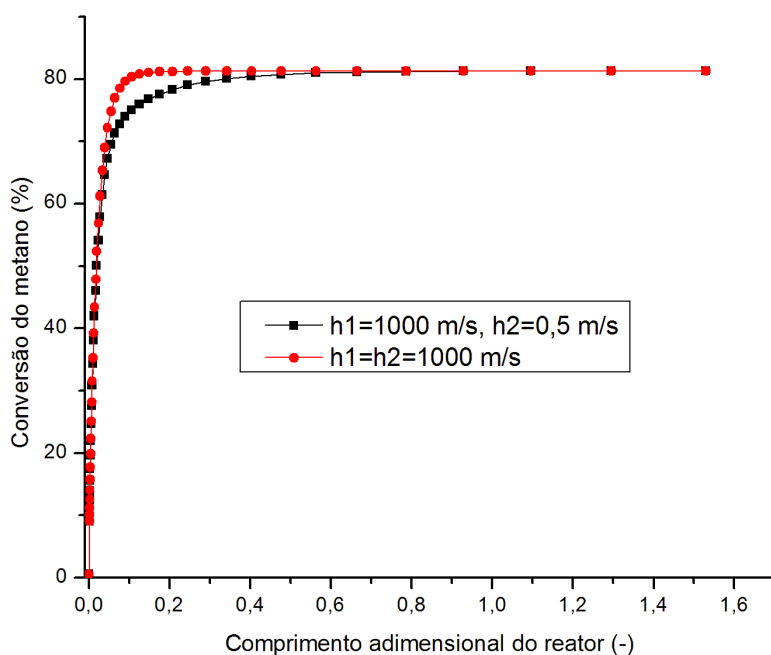


Figura 4.20: Comparação da conversão de metano obtida com e sem transferência de massa externa. $P_R^0=136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $m=3$, $T_w=873,15$ K, $\Delta z = 1 \mu\text{m}$, $h_1= 1000$ m/s, $h_2= 0,05$ m/s e $F_{CH_4^0}= 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s.

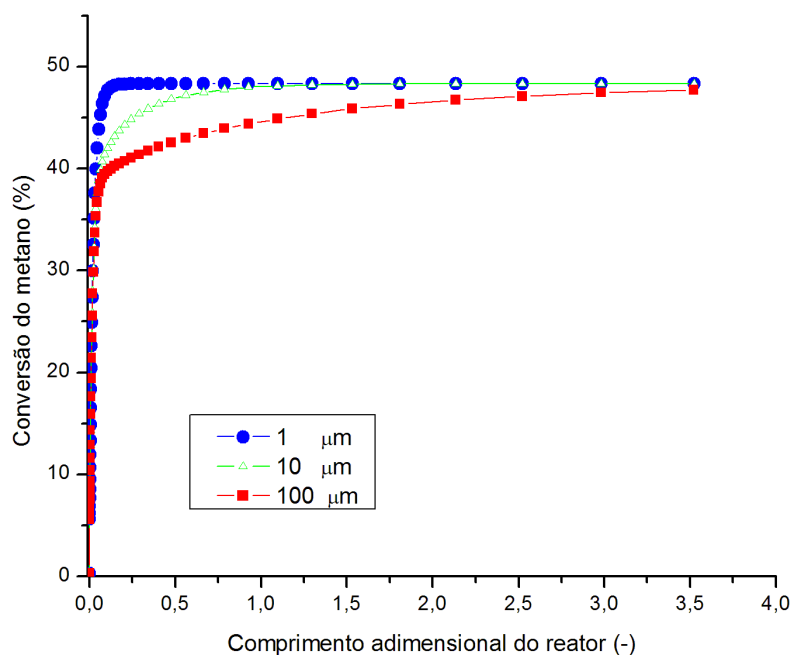


Figura 4.21: Perfis da conversão de metano ao longo do reator a diferentes espessuras. $P_R^0=136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $m=3$, $T_w=773,15$ K, e $F_{CH_4^0}= 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s.

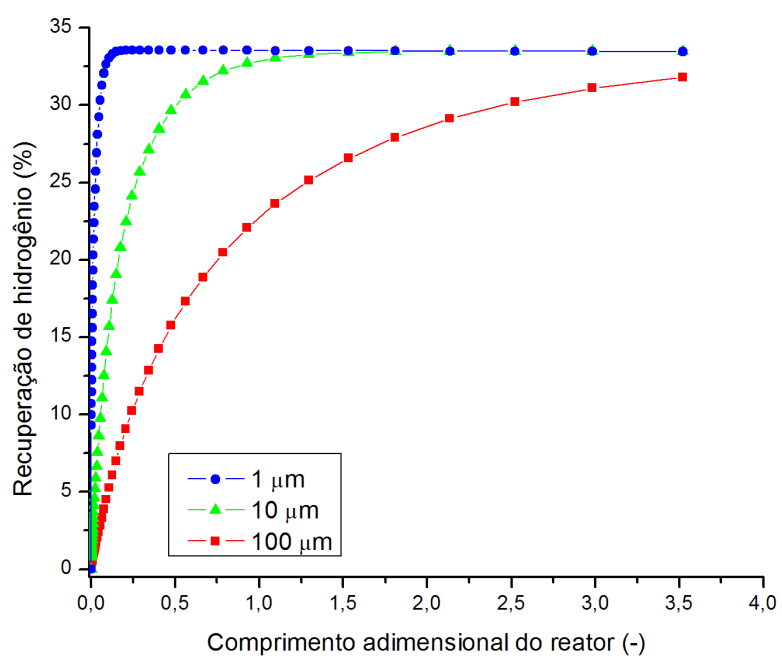


Figura 4.22: Perfis da recuperação de hidrogênio ao longo do reator a diferentes espessuras. $P_R^0=136000$ Pa, $P_p = 101325$ Pa, $m=3$, $T_w=773,15$ K, e $F_{CH_4^0}= 2,75 \times 10^{-5}$ mol/s.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Um modelo de permeação de hidrogênio em membrana densa de paládio foi apresentado considerando todas etapas cinéticas em um processo de permeação. Os parâmetros necessários na modelagem foram extraídos da literatura referente à ciência da superfície e membranas.

Os resultados obtidos com o modelo apresentado neste trabalho representaram bem a permeação de hidrogênio através da membrana, com boa concordância tanto com os modelos descritos na literatura quanto com os dados experimentais disponíveis.

Em concordância com a literatura, a difusão, é provavelmente, a etapa limitante em todo o processo de permeação em membranas mais espessas (maiores que $10\ \mu\text{m}$). A dessorção é a etapa limitante em baixas temperaturas, independente da espessura da membrana.

Os cálculos indicaram que, nas situações onde a transferência de massa é negligenciada, a difusão do hidrogênio através da membrana é normalmente a etapa limitante do processo, nas temperaturas moderadamente altas, inclusive em membranas mais finas. Devido à limitação pela dessorção, a queda provocada no fluxo de hidrogênio com $E_d = 10\ \text{kcal/mol H}$ começou aproximadamente em 100 K menor do que em relação ao obtido com $E_d = 12\ \text{kcal/mol H}$.

Nas temperaturas mais elevadas, os efeitos da transferência de massa, no lado de menor pressão no fluxo de hidrogênio, são bem notados nas membranas mais finas, possivelmente devido aos altos fluxos que ocorrem nestas membranas.

O modelo que analisa cada etapa de permeação de hidrogênio através da membrana foi utilizado para calcular o fluxo de hidrogênio através de uma membrana de paládio em um reator com membrana em substituição à equação semi-empírica convencionalmente utilizada baseada

na lei de Sievert. Este modelo de reator envolve balanço de massa, balanço de energia e queda de pressão ao longo do leito catalítico. Neste trabalho, medindo a performance do reator quanto à conversão de metano, os valores obtidos são ligeiramente menores quando comparados com a modelagem que utiliza a equação semi-empírica para analisar o fluxo de permeação de hidrogênio. A comparação foi realizada com os valores de conversão obtidos quando o reator entra em equilíbrio dinâmico para diferentes pressões do reator, temperaturas operacionais e razões de alimentação vapor/metano.

O perfil de composição dos componentes ao longo do reator mostrou uma variação no início do reator seguido de estabilização em torno de 20% do comprimento do reator e se mostrou idêntico ao obtido por Silva (2008) na condição operacional adotada por Shu *et al.* (1994). Os perfis de conversão de metano e recuperação de hidrogênio ao longo do reator são equivalentes aos obtidos por Silva (2008), porém, neste trabalho, o equilíbrio dinâmico é atingido posteriormente bem como o valor máximo, e os valores alcançados são 48% e 33%, respectivamente.

Na situação onde a transferência de massa externa foi negligenciada a conversão máxima é atingida em torno de 20% do comprimento do reator e onde a transferência de massa externa é considerada o equilíbrio foi atingido em torno de 45% do comprimento do reator. Este fato se deve aos efeitos de transferência de massa externa influenciarem significativamente nas membranas finas (1 μm) devido ao maior fluxo de permeação de hidrogênio. A espessura da membrana influencia a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio para atingir o equilíbrio termodinâmico. Membranas mais finas atingem o equilíbrio termodinâmico mais rapidamente, enquanto que a membrana mais espessa leva quase toda a extensão do reator para atingir valor máximo de conversão de metano obtido como as demais membranas. No entanto, a recuperação de hidrogênio para a membrana mais espessa não atingiu os valores obtidos como as demais membranas ao longo do reator.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Comparar os resultados obtidos com o modelo e valores experimentais, em uma unidade experimental.
- Modelar uma membrana composta e analisar o fluxo de hidrogênio em cada etapa de permeação.
- Analisar qual configuração proporciona maior fluxo de permeação de hidrogênio: permeação no sentido da membrana porosa para a densa ou no sentido contrário.
- Analisar a conversão de metano e recuperação de hidrogênio adotando este modelo de permeação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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).
- ARMOR, J.N.: The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂. *Applied Catalysis A: General*. 21, 159-176, (1999).
- ARMOR, J.N.: Catalysis and the hydrogen economy. *Catalysis letter*. vol 101, n. 3-4, 131-135, (2005).
- AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA T.; KIKUCHI R.; SASAKI K.; TERAOKA Y.; EGUCHI K.: Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 241, 261-269, (2003).
- BASILE, A.; PATURZO, L.; LAGANA, F.: The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor: simulation and experimental studies. *Catalysis Today*. Vol. 67, 65-75, (2001).
- BURNS, L.D; MCCORMICK, J. B.; BORRONI-BIRD, C. E., Um futuro limpo. *Scientific American Brazil*. Vol 2, N. 6, 1-9, (2002).
- CORONAS, J.; SANTAMARIA, J.: Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. *Catalysis Today*, vol. 51, 377-389, (1999).
- DIXON, A. G.: Recent research in a catalytic inorganic membrane reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. vol. 1, review R6, 1=35, (2003).
- DITTMAYER, R.; HOLLEIN, V.; DAUB, K.: Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173, 135-184, (2001).

- FREDIN, N.; HOERRMANN, J.; VOITL, T.: Advances in Membrane Reactor Technology. Chemical Engineering, 735, (2003).
- FROMENT, G. F.; XU, J.: Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics, AIChE Journal, vol 35, n.1, 88-96, (1989a).
- FROMENT, G. F.; XU, J.: Methane Steam Reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation, AIChE Journal, vol 35, n.1, 97-103, (1989b).
- GABITTO, J.; TSOURIS, C.: Hydrogen transport in composite inorganic membranes. Journal of Membrane Science, 312, 132-142, (2008).
- 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. Vol 29, 611-617, (2004a).
- GIELENS, F.C.; TONG, H.D.; VORSTMAN, M.A.G.; KEURENTJES, J.T.F.: Measurement and modelling of hydrogen transport through high-flux Pd membranes. Journal of Membrane Science 289, 15-25, (2007).
- GOBINA E.; HOU, K.; HUGHES, R.: Ethane dehydrogenation in a catalytic membrane reactor coupled with a reactive sweep gas. Chemical Engineering Science, vol. 50, 14, 2311-2319 (1995a).
- GOBINA, E.; HOU, K.; HUGHES, R.: Mathematical analysis of ethylbenzene dehydrogenation: comparison of microporous and dense systems. Journal of Membrane Science, vol. 105, 163-176 (1995b).
- GOTO, S.; ASSABUMRUNGRAT, S.; TAGAWA, T.; PRASERTHDAM, P.: The effect of direction of hydrogen permeation on the rate through a composite palladium membrane. Journal of Membrane Science, vol. 175, 19-24, (2000).
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.: Processos de Separação por Membranas. E-paper serviços editoriais Ltda, (2006).
- HERMANN, CH.; QUICKER, P.; DITTMAYER, R.: Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor. Journal of Membrane Science. vol. 136, issues 1-2, 161-172, (1997).
- HOLLECK, G. L.: Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys. Journal Physical and Chemical, vol. 74, 3, 503-511, (1970).

- HOLLEIN, V.; THORNTON, M.; QUICKER, P.; DITTMAYER, R.: Preparation and characterization of palladium composite membranes for hydrogen removal in hydrocarbon dehydrogenation membrane reactors. *Catalysis Today*, 67, 33-42, (2001).
- HURLBERT, R.; KONECNY, J. O.: Diffusion of hydrogen through palladium. *Journal Chemical and Physical*. vol. 34, 655, (1995).
- IWUCHUKWU, I. J.; SHETH, A.: Mathematical modeling of high temperature and high-pressure dense membrane separation of hydrogen from gasification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 47, issue 8, 1292-1304, (2008).
- KUMAR, S.; SHAH, P. R.; SHANKAR, S.; KUMAR, S.: A comprehensive model for catalytic membrane reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. vol.4, article A5, (2006).
- 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*, 104, 267-273, (2005).
- LI, L.; BORRAYA, R. W.; IGLESIA, E.: Design and optimization of catalysts and membrane reactor for the non-oxidative conversion of methane. *Chemical Engineering Science*, 57, 4595-4604, (2002).
- LIANG, W.; HUGHES, R.: The effect of diffusion direction on the permeation rate of hydrogen in palladium composite membranes. *Chemical Engineering Journal*, vol.112, 81-86, (2005).
- LIN, Y.; LIU, S.; CHUANGA, C.; CHUB, Y.: Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming: experimental and modeling. *Catalysis Today*. Vol 82, 127-139, (2003).
- MARIGLIANO, G.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E.: Effect of energy transport on palladium-based membrane reactor for methane steam reforming process. *Catalysis Today*, vol. 67, 85-99, (2001).
- MORREALE, B. D.; CIOCCO, M. V.; ENICK, R. M.; MORSI, B. I.; HOWARD, B. H.; CUGINI, A. V.; ROTHENBERGER, K. S.: The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, 212, 87-97, (2003).
- MÚNERA, J.; IRUSTA, S.; CORNAGLIA, L.; LOMBARDO, E.: CO_2 reforming of methane as a source of hydrogen using a membrane reactor. *Applied Catalysis A: General*, 245, 383-395, (2003).

- NOBREGA, R.; HABERT, A.C.; BORGES, C.P.: Processos de separação com membranas. Escola Piloto em Engenharia Química. COPPE/UFRJ p. 132, (2003).
- PEÑA, M.A.; GÓMEZ, J.P.; FIERRO, J.L.G.: New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production. *Applied Catalysis A: General*. 144, 7-57, (1996).
- PEREIRA, C.C.; FIGUEIREDO, K.C.S.; KRONEMBERGER, F.A.: Processos de separação por membranas - Aspectos Gerais. Colóquio Anual de Engenharia Química 2008.COPPE/UFRJ [http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/\\$PRG_0599\\$/mini_membranas.pdf](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599/mini_membranas.pdf). Acesso em: 28 Nov 2008.
- PETERS, T. A.; STANGE, M.; KLETTE, H.; BREDESEN, R.: High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. *Journal of Membrane Science*. vol. 316, issues 1-2, 119-127, (2008).
- RANGEL, M.C., Membranas inorgânicas e reatores catalíticos. *Química Nova*, Vol. 20, n. 5, 486-492, (1997).
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; ANDERSON, J. R.; BOUDART, M.: *Catalysis, Science and Technology* . Springer, Berlin Heidelberg New York, Vol.5, 1-117, (1984).
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R.: Syngas in perspective. *Catalysis Today*. n. 71, p. 243-247,(2002).
- SANDLER, S. I.: *Chemical and Engineering Thermodynamics*. New York : Wiley, 2nd. ed., (1977).
- SCHWANKE, R. O.: Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas e por métodos cromatográficos. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis-SC, UFSC, (2003).
- SHU, J.; GRANDJEAN, B. P. A.; VAN NESTE, A.; KALIAGUINE, S.: Catalytic palladium-based membrane reactors: a review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol 69. 1036-1060. October, (1991).
- SHU, J.; GRANDJEAN, P. A.; KALIAGUINE, S.: Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors. *Applied Catalysis A: General*. Vol 119, 305-325, (1994).
- SILVA, L. C.: Otimização da produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano em reator com membrana laboratorial. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Uberlândia-MG, UFU, 152p., (2008).

- SJARDIN, M.; DAMEN, K. J.; FAALJ, A. P. C.: Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector. *Energy*. Vol31, 2523-2555, (2006).
- WARD, T. L.; DAO, T.: Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes. *J. Membr. Sci* 153, 211, (1999).

Programa para cálculo dos sistema de equações algébricas não lineares em SCILAB.

```

/ Considera X1~X1s e X2~X2s
//-----Implementacao modelo:-----
//-----Permeacao na Membrana de Paladio-----
clear;
clc;
mode(-1);
//-----NOMENCLATURA-----
//theta1=x(1)
//X1=x(2)
//X2=x(3)
//theta2=x(4)
//P1s=x(5)
//P2s=x(6)
//-----DEFINICAO DAS FUNCOES-----
function [f] = fun(x,So,K,thetainf1,gama1,P1,Rg,T,MH2,kd,Naal,Ed,kdo,Ns,w,F1,h1,Nid1,Nido,Nb,Ea,
betad1,beta0,Eb,D,esp,Do,Edif,S2,gama2,thetainf2,F2,Naa2,P2,h2,FHads,FHdes,F2$_lim, Naa2$_lim,
gtheta1, Ks,C1,C2,gamaj0)
thetainf1=1-x(1)-((2*x(1)*(1-x(1)))/(1+(1-4*x(1)*(1-x(1))*(1-exp(-w/(Rg*T)))^0.5)));
S1=So/(1+K*(1/thetainf1-1));
gama1=x(5)*1000*(Rg*T*1000*2*pi*MH2)^(-.5);
F1=1-((2-2*x(1))/((1+(1-4*x(1)*(1-x(1))*(1-exp(-w/(Rg*T)))^0.5))));
Naal=2*Ns*x(1)*F1;
kd=(kdo*Ns*exp(-2*Ed/(Rg*T)))/2;
betad1=beta0*exp(-Eb/(Rg*T));
D=Do*exp(-Edif/(Rg*T));
Ks=351.6*exp(-1007/T);
C1=(P1/101300)^0.5/Ks;
C2=(P2/101300)^0.5/Ks;
gtheta1=(1+K*(1/thetainf1-1))^(-1);
Nido=beta0*T^(0.25)/10.154;
Nid1=Nido*exp(-Ea/(Rg*T));
thetainf2=1-x(4)-((2*x(4)*(1-x(4)))/(1+(1-4*x(4)*(1-x(4))*(1-exp(-w/(Rg*T)))^0.5)));

```

```

S2=So/(1+K*(1/thetainf2-1));
gama2=x(6)*1000*(Rg*T*1000*2*pi*MH2)^(-.5);
F2=1-((2-2*x(4))/((1+(1-4*x(4)*(1-x(4))*(1-exp(-w/(Rg*T)))^0.5)))));
Naa2=2*Ns*x(4)*F2;
F2_lim=1-((2-2*1)/((1+(1-4*1*(1-1)*(1-exp(-w/(Rg*T)))^0.5)))));
Naa2_lim=2*Ns*1*F2_lim;
//f(1)=ads-des-tm
f(1)=(2*S1*gama1)-(2*kd*Naa1)-(2*h1*(P1-x(5))/(Rg*T));
//f(2)=des+intosol-ads-fromsol
f(2)=(2*kd*Naa1)+(Nid1*Ns*Nb*x(1)*(1-x(2)))-(2*S1*gama1)-(betad1*Nb*Ns*x(2)*(1-x(1)));
//f(3)=fromsol+dif-intosol
f(3)=(betad1*Nb*Ns*x(2)*(1-x(1)))+(D*Nb*(x(2)-x(3))/esp)-(Nid1*Ns*Nb*x(1)*(1-x(2)));
//f(4)=fromsol-intosol-dif
f(4)=(betad1*Nb*Ns*x(3)*(1-x(4)))-(Nid1*Ns*Nb*x(4)*(1-x(3)))-(D*Nb*(x(2)-x(3))/esp);
//f(5)=des+intosol-ads-fromsol
f(5)=(2*kd*Naa2)+(Nid1*Ns*Nb*x(4)*(1-x(3)))-(2*S2*gama2)-(betad1*Nb*Ns*x(3)*(1-x(4)));
//f(6)=tm+ads-des
f(6)=(2*h2*(x(6)-P2)/(Rg*T))+(2*S2*gama2)-(2*kd*Naa2);
FHtm1=(2*h1*(P1-x(5))/(Rg*T));
printf('Fluxo de H na transf. de massa 1 molH/m2.s: \n');
disp(FHtm1);
FHads=2*S1*gama1;
printf('Fluxo de H na adsorcao molH/m2.s: \n');
disp(FHads);
FHsb= Nid1*Ns*Nb*x(1)*(1-x(2));
printf('Fluxo de H na sup_bulk molH/m2.s: \n');
disp(FHsb);
FHdif=D*Nb*(x(2)-x(3))/esp;
printf('Fluxo de H na difusao molH/m2.s: \n');
disp(FHdif);
FHbs=betad1*Nb*Ns*x(3)*(1-x(4));
printf('Fluxo de H bulk_sup molH/m2.s: \n');
disp(FHbs);
FHdes=(2*kd*Naa2);
printf('Fluxo de H na dessorcao molH/m2.s: \n');
disp(FHdes);
FHtm2=(2*h2*(x(6)-P2))/(Rg*T);
printf('Fluxo de H na transf. de massa 2 molH/m2.s: \n');
disp(FHtm2);
//----- Cálculo das etapas limitantes -----
FHads_lim=2*gama1;
printf('Fluxo de H na adsorcao_lim molH/m2.s: \n');
disp(FHads_lim);
FHsb_lim= Nid1*Ns*Nb*1*(1-0);
printf('Fluxo de H na sup_bulk_lim molH/m2.s: \n');
disp(FHsb_lim);
FHdif_lim=D*Nb*(C1-C2)/esp;
printf('Fluxo de H na difusao_lim molH/m2.s: \n');
disp(FHdif_lim);
FHbs_lim=betad1*Nb*Ns*1*(1-0);
printf('Fluxo de H bulk_sup_lim molH/m2.s: \n');
disp(FHbs_lim);
FHdes_lim=(2*kd*Naa2_lim);
printf('Fluxo de H na dessorcao_lim molH/m2.s: \n');
disp(FHdes_lim);
endfunction
//-----Parâmetros-----

```

```

So=1; //-
K=1; //- 0.05
P1=1.*101300.0;//Pa
Rg=8.314;//J/mol.K
T=593.33+273.15;//K
MH2=2; //g/gmol
Ed=41840.0;// 41480 J/mol (10 kcal/mol H) ou 50208.0 J/mol (12 kcal/mol H)
//Ed=50208.0;// J/mol (12 kcal/mol H) ou 41480 J/mol (10 kcal/mol H)
kdo=4.8d17; //m2/molH.s
Ns=2.8d-5; //molPd/m2
w=0; //J/mol 2092
//P1s=600.0*1000;//Pa
h1=1000.;//m/s 0.05
esp=10.d-6; //m
Do=2.9d-7; //m2/s
Edif=22180.0;//J/mol ou 5.3 kcal/molH
Nb=1.13d5; //molPd/m3
Ea=55651. //J/molH (13.3 kcal/mol H) ou 64020 J/mol H (15.3 kcal/mol H)
//Ea= 64020. //J/molH (15.3 kcal/mol H) ou 55651 J/mol H (13.3 kcal/mol H)
beta0=6.8d7; //m3/molH.s
Eb=22180.0;//J/mol ou 5.3 kcal/molH
P2=0.*101300; //Pa
h2=1000.;//m/s
//----- condições iniciais -----
x0(1)=0.9;
x0(2)=0.001;
x0(3)=0.00001;
x0(4)=0.8;
x0(5)=1.*101300;
x0(6)=0.0000001*101300;
//-----
thetainf1=1-x0(1)-((2*x0(1)*(1-x0(1)))/(1+(1-4*x0(1)*(1-x0(1))*(1-exp(-w/Rg*T)))^0.5));
S1=So/(1+K*(1/thetainf1-1));
gamal=x0(5)*1000*(Rg*T*1000*2*pi*MH2)^(-.5);
F1=1-((2-2*x0(1))/(1+(1-4*x0(1)*(1-x0(1))*(1-exp(-w/(Rg*T)))^0.5))));
Naal=2*Ns*x0(1)*F1;
kd=(kdo*Ns*exp(-2*Ed/(Rg*T)))/2;
betad1=beta0*exp(-Eb/(Rg*T));
D=Do*exp(-Edif/(Rg*T));
Ks=351.6*exp(-1007/T);
C1=(P1/101300)^0.5/Ks;
C2=(P2/101300)^0.5/Ks;
thetainf2=1-x0(4)-((2*x0(4)*(1-x0(4)))/(1+(1-4*x0(4)*(1-x0(4))*(1-exp(-w/Rg*T)))^0.5));
S2=So/(1+K*(1/thetainf2-1));
gama2=x0(6)*1000*(Rg*T*1000*2*pi*MH2)^(-.5);
F2=1-((2-2*x0(4))/(1+(1-4*x0(4)*(1-x0(4))*(1-exp(-w/(Rg*T)))^0.5))));
Naa2=2*Ns*x0(4)*F2;
Nido=beta0*T^(0.25)/10.154;
Nid1=Nido*exp(-Ea/(Rg*T));
gthetal=(1+K*(1/thetainf1-1))^(1);
Nid1=Nido*exp(-Ea/(Rg*T));
F2_lim=1-((2-2*1)/(1+(1-4*1*(1-1)*(1-exp(-w/(Rg*T)))^0.5))));
Naa2_lim=2*Ns*1*F2_lim;
lista = list(fun,So,K,thetainf1,gamal,P1,Rg,T,MH2,kd,Naal,Ed,kdo,Ns,w,F1,h1,Nid1,Nido,Nb,Ea,
betad1,beta0,Eb,D,esp,Do,Edif,S2,gama2,thetainf2,F2,Naa2,P2,h2,F2_lim,Naa2_lim,gthetal,Ks,C1,C2,gama20);
[xres,v,info]=fsolve(x0,lista)
printf('Solucao:\n');

```

```
disp(xres);
```

Programa para cálculo dos sistema de equações algébricas não linear na linguagem Fortran

```

C-----
C IMPLEMENTACAO DO PROBLEMA
C
C Cristiane Junqueira Bernardes
C-----
      PROGRAM xmnewt
C      driver for routine mnewt
      INTEGER NTRIAL,N,NP
      REAL TOLX,TOLF
C Given an initial guess X for a root in n dimensions, take NTRIAL
C Newton-Raphson steps to improve the root. Stop if the root converges
C in either summed absolute variable increments TOLX or summed absolute
C function values TOLF.
C
C User subroutine supplies function values at X in FVEC
C errf=0. and Jacobian matrix in fjac.
C
C
C
      PARAMETER (NTRIAL=50,TOLX=1.0E-10,N=6,TOLF=1.0E-10,NP=21)
      INTEGER i,j,k,kk,So,MH2,w
      REAL xx,fjac(NP,NP),fvec(NP),x(NP), T
DOUBLE PRECISION thetainf1,gama1,P1,Rg,kd,Naal,Ed,kdo,Ns,F1,
      & h1,Nid1,Nido,Nb,Ea,betad1,beta0,Eb,esp,D,D0,Edif,S2,gama2,
      & thetainf2,F2,Naa2,P2,h2,F2_lim,Naa2_lim,gthetal,
      & Ks,C1,C2,FH,FTM1,FADS,FSB,FD,FBS,FDES,FTM2,FHadslim,FHsblim,
      & FHdiflim,FHbslim,FHdeslim
C=====
C CONDICAOES INICIAIS
C=====
      x(1)=0.59
      x(2)=0.009
      x(3)=0.00006

```

```

x(4)=0.0177
x(5)=101000.0
x(6)=0.09
C
C
C=====
C Parâmetros
C=====
c So: adimensional
So=1
c K=0.05
K=1
c P1: pressão parcial (lado retido) [Pa]
c P1=1.0*101300.0
P1=136000.
c Rg: Constante dos gases [J/mol.K]
Rg=8.314
c T: temperatura do gás [K]
T=500.+273.15
c MH2: peso molecular [g/gmol]
MH2=2
c Ed:energia de dessorção: 41480 J/mol (10 kcal/mol H) ou 50208.0 J/mol (12 kcal/mol H )
Ed=41840.0
c kdo: [m2/molH.s]
kdo=4.8d17
c Ns: conc. de Pd na superfície [molPd/m2]
Ns=2.8d-5
c w: 2092 J/mol
w=0
c h1: coeficiente de transf massa [m/s]
c h1=0.05
h1=1000.
c espessura da membrana: [m]
esp=20.d-6
c D0: coeficiente de difusividade [m2/s]
D0=2.9d-7
c Edif: energia de difusão [J/mol] ou 5.3 kcal/molH
Edif=22180.0
c Nb: conc. Pd no bulk do metal [molPd/m3]
Nb=1.13d5
c Ea: energia de .....55651. //J/molH (13.3 kcal/mol H) ou 64020 J/mol H (15.3 kcal/mol H)
Ea= 55651.
c beta0: [m3/molH.s]
beta0=6.8d7
c gamaj0: (s-1)
c gamaj0=2.3d13
c Eb: energia ....22180.0; //J/mol ou 5.3 kcal/molH
Eb=22180.0
c P2: pressão parcial no lado permeado [Pa]
c P2=0.00*101300.
P2=101325.
c h2: coeficiente de transferência de massa no lado permeado [m/s]
c h2=0.05
h2=1000.
pi=3.141592654
c=====
c Equações

```

```

C=====
thetainf1=1-x(1)-((2*x(1)*(1-x(1)))/(1+(1-4*x(1)*(1-x(1))*(1-dexp(
&-w/Rg*T))**0.5))
C
S1=So/(1.+K*(1./thetainf1-1.))
gama1=x(5)*1000./sqrt(Rg*T*1000.*2.*pi*MH2)
F1=1-((2-2*x(1))/((1+(1-4*x(1)*(1-x(1))*(1-dexp(
&-w/(Rg*T))**0.5))))
C
Naa1=2.*Ns*x(1)*F1
kd=(kdo*Ns*exp(-2.*Ed/(Rg*T)))/2.
C
betad1=beta0*exp(-Eb/(Rg*T))
D=D0*exp(-Edif/(Rg*T))
Ks=351.6*exp(-1007/T)
C1=(P1/101300.)*0.5/Ks
C2=(P2/101300.)*0.5/Ks
C
Nido=beta0*T**(0.25)/10.154
Nid1=Nido*exp(-Ea/(Rg*T))
C
thetainf2=1-x(4)-((2*x(4)*(1-x(4)))/(1+(1-4*x(4)*(1-x(4))*(1-dexp(
&-w/Rg*T))**0.5))
C
S2=So/(1.+K*(1./thetainf2-1.))
gama2=x(6)*1000./sqrt(Rg*T*1000.*2.*pi*MH2)
F2=1-((2-2*x(4))/((1+(1-4*x(4)*(1-x(4))*(1-dexp(
&-w/(Rg*T))**0.5))))
C
Naa2=2.*Ns*x(4)*F2
C
F2_lim=1-((2-2*1)/((1+(1-4*1*(1-1)*(1-dexp(-w/(Rg*T))**0.5))))
C
Naa2_lim=2.*Ns*1.*F2_lim
C
C =====CALCULO DAS TAXAS LIMITANTES=====
C
FHadslim=2*gama1;
FHsblim= Nid1*Ns*Nb*1*(1-0);
FHdiflim=D*Nb*(C1-C2)/esp;
FHbslim=betad1*Nb*Ns*1*(1-0);
FHdeslim=(2*kd*Naa2_lim);
C
C =====
do 13 j=1,NTRIAL
call mnewt(1,x,N,TOLX,TOLF)
C
FTM1=(2.*h1*(P1-x(5)))/(Rg*T)
FADS=2.*S1*gama1
FSB=Nid1*Ns*Nb*x(1)*(1.-x(2))
FD=D*Nb*(x(2)-x(3))/esp
FBS=betad1*Nb*Ns*x(3)*(1.-x(4))
FDES=(2.*kd*Naa2)
FTM2=(2.*h2*(x(6)-P2))/(Rg*T)
C
FH=FTM1
IF (FADS .LT. FH) THEN

```

```

FH = FADS
    ELSEIF (FSB .LT. FH) THEN
FH = FSB
ELSEIF (FD .LT. FH) THEN
FH = FD
ELSEIF (FBS .LT.FH) THEN
FH = FBS
ELSEIF (FDES .LT. FH) THEN
FH = FDES
ELSEIF (FTM2 .LT. FH) THEN
FH = FTM2
END IF
C
C chama mnewt para calculo de newton raphson multivariavel
    call usrfun(x,n,NP,fvec,fjac)
C chama a funcao do usuario
    open(42,file='result.txt',status='unknown')
    open(43,file='fluxo_lim.txt',status='unknown')
        write(42,' (/lx,t5,a,t14,a,t29,a,t45,a,t58,a,t69,a,t86,a/)' )
            &'I','X(I)','F','FH','FD',' FADS', ' FDES'
write(43,' (/lx,t6,a,t22,a,t38,a,t53,a,t68,a,t85,a,t95,a,t105,a/)' )
            &'FHadslim','FHsblim','FHdiflim','FHbslim','FHdeslim','FH','T',
            &'esp'
        do 12 i=1,N
write(42,' (lx,i4,6e15.6)' ) i,x(i),fvec(i),FH,FD, FADS, FDES
write(43,' (lx,6e15.6,1f8.2,1e10.2)' )FHadslim,FHsblim,FHdiflim,
            &FHbslim,FHdeslim,FH, T, esp
12      continue
13      continue
14      continue
15      continue
    END
C
    SUBROUTINE usrfun(x,n,np,fvec,fjac)
C contem a matriz de derivadas (fjac) e as funcoes a serem calculadas (fvec)

    INTEGER i,n,np
    REAL fjac(np,np),fvec(np),x(np),T
DOUBLE PRECISION thetainf1,gama1,P1,Rg,kd,Naal,Ed,kdo,Ns,F1,
    & h1,Nid1,Nido,Nb,Ea,betad1,beta0,Eb,D,D0,esp,Edif,S2,gama2,
    & thetainf2,F2,Naa2,P2,h2,F2_lim, Naa2_lim,gtheta1,
    & Ks,C1,C2,FH,FTM1,FADS,FSB,FD,FBS,FDES,FTM2,FHadslim,FHsblim,
    & FHdiflim,FHbslim,FHdeslim
C
C=====
C Parâmetros
C=====
c So: adimensional
So=1
c K=0.05
K=1
c P1: pressão parcial (lado retido) [Pa]
c P1=1.0*101300.
P1=136000.
c Rg: Constante dos gases [J/mol.K]
Rg=8.314
c T: temperatura do gás [K]

```

```

T=500.+273.15
c MH2: peso molecular [g/gmol]
MH2=2
c Ed:energia de dessorção: 41480 J/mol (10 kcal/mol H) ou 50208.0 J/mol (12 kcal/mol H)
Ed=41840.0
c kdo: [m2/molH.s]
kdo=4.8d17
c Ns: conc. de Pd na superfície [molPd/m2]
Ns=2.8d-5
c w: 2092 J/mol
w=0
c h1: coeficiente de transf massa [m/s]
h1=0.05
h1=1000.
c espessura da membrana: [m]
esp=20.d-6
c D0: coeficiente de difusividade [m2/s]
D0=2.9d-7
c Edif: energia de difusão [J/mol] ou 5.3 kcal/molH
Edif=22180.0
c Nb: conc. Pd no bulk do metal [molPd/m3]
Nb=1.13d5
c Ea: energia de .....55651. //J/molH (13.3 kcal/mol H) ou 64020 J/mol H (15.3 kcal/mol H)
Ea= 55651.
c beta0: [m3/molH.s]
beta0=6.8d7
c gamaj0: (s-1)
gamaj0=2.3d13
c Eb: energia ....22180.0; //J/mol ou 5.3 kcal/molH
Eb=22180.0
c P2: pressão parcial no lado permeado [Pa]
P2=0.
P2=101325.
c h2: coeficiente de transferência de massa no lado permeado [m/s]
h2=0.05
h2=1000.
pi=3.141592654
C
C=====
c Equações
C=====
      thetainf1=1-x(1)-((2*x(1)*(1-x(1)))/(1+(1-4*x(1)*(1-x(1)))*(1-exp(
      &-w/Rg*T)))*0.5))
c thetainf1=1.-x(1)-((2.*x(1)*(1.-x(1)))/2.)
C
S1=So/(1+K*(1./thetainf1-1.))
c S1=So*(1-x(1))**2
gamal=x(5)*1000./sqrt(Rg*T*1000.*2.*pi*MH2)
F1=1-((2-2*x(1))/(1+(1-4*x(1)*(1-x(1)))*(1-dexp(
      &-w/(Rg*T)))*0.5))))
c F1=1.-((2.-2.*x(1))/2.)
C
Naal=2.*Ns*x(1)*F1
kd=(kdo*Ns*exp(-2.*Ed/(Rg*T)))/2.
C
betadl=beta0*exp(-Eb/(Rg*T))
D=D0*exp(-Edif/(Rg*T))

```

```

Ks=351.6*exp(-1007/T)
C1=(P1/101300.)*0.5/Ks
C2=(P2/101300.)*0.5/Ks
C
c gtheta1=(1.+K*(1./thetainf1-1.))**(-1.)
Nido=beta0*T**(0.25)/10.154
Nid1=Nido*exp(-Ea/(Rg*T))
C
thetainf2=1-x(4)-((2*x(4)*(1-x(4)))/(1+(1-4*x(4)*(1-x(4))*(1-dexp(
&-w/Rg*T))))**0.5))
c thetainf2=1.-x(4)-((2.*x(4)*(1.-x(4)))/2.)
S2=So/(1.+K*(1./thetainf2-1.))
c S2=So*(1-x(4))**2
gama2=x(6)*1000./sqrt(Rg*T*1000.*2.*pi*MH2)
F2=1-((2-2*x(4))/(1+(1-4*x(4)*(1-x(4))*(1-dexp(
&-w/(Rg*T))))**0.5))))
C
c F2=1.-((2.-2.*x(4))/2.)
Naa2=2*Ns*x(4)*F2
C
F2_lim=1-((2-2*1)/((1+(1-4*1*(1-1)*(1-dexp(-w/(Rg*T))))**0.5))))
c F2_lim=1.-((2.-2.*1.)/2.)
Naa2_lim=2*Ns*1*F2_lim
C
c      fjac(1,1)=(-4.*kd*Ns)*(1.-2.-2.*x(1))/(2.-4.*x(1)*(1.-x(1))*sqrt(
c      &1.-exp(-w/(Rg*T))))-4.*kd*Ns*x(1)*(2./(2.-4.*x(1)*(1.-x(1))*sqrt(
c      &1.-exp(-w/(Rg*T))))+(2.-2.*x(1))/(2.-4.*x(1)*(1.-x(1))*sqrt(1.-exp(
c      &-w/(Rg*T))))^2.*(-4.*(1.-x(1))*sqrt(1.-exp(-w/(Rg*T)))+4.*x(1)*
c      &sqrt(1.-exp(-w/(Rg*T))))))
fjac(1,1)=-89.44271908*So*(1.-x(1))*x(5)/sqrt(Rg*T*pi*MH2)-8.*kd*
&Ns**2.*x(1)
fjac(1,2)=0.
fjac(1,3)=0.
fjac(1,4)=0.
fjac(1,5)=44.72135954*So*(1.-x(1))**2/sqrt(Rg*T*pi*MH2)+(
&2.*h1/(Rg*T))
fjac(1,6)=0.
C
C
fjac(2,1)=8.*kd*Ns*x(1)+Nid1*Ns*Nb*(1.-x(2))+89.44271908*So*
&(1-x(1))*x(5)/sqrt(Rg*T*pi*MH2)+betad1*Nb*Ns*x(2)
fjac(2,2)=-Nid1*Ns*Nb*x(1)-betad1*Nb*Ns*(1.-x(1))
fjac(2,3)=0.
fjac(2,4)=0.
fjac(2,5)=-44.72135954*So*(1.-x(1))**2/sqrt(Rg*T*pi*MH2)
fjac(2,6)=0.
C
C
C
fjac(3,1)=-betad1*Nb*Ns*x(2)-Nid1*Ns*Nb*(1.-x(2))
fjac(3,2)=betad1*Nb*Ns*(1.-x(1))+(D*Nb/esp)+Nid1*Ns*Nb*x(1)
fjac(3,3)=-D*Nb/esp
fjac(3,4)=0.
fjac(3,5)=0.
fjac(3,6)=0.

fjac(4,1)=0.

```

```

fjac(4,2)=-D*Nb/esp
fjac(4,3)=betad1*Nb*Ns*(1.-x(4))+Nid1*Ns*Nb*x(4)+(D*Nb/esp)
fjac(4,4)=-betad1*Nb*Ns*x(3)-Nid1*Ns*Nb*(1.-x(3))
fjac(4,5)=0.
fjac(4,6)=0.
C
C
fjac(5,1)=0.
fjac(5,2)=0.
fjac(5,3)=-Nid1*Ns*Nb*x(4)-betad1*Nb*Ns*(1.-x(4))
fjac(5,4)=8.*kd*Ns*x(4)+Nid1*Ns*Nb*(1.-x(3))+89.44271908*So*
&(1-x(4))*x(6)/sqrt(Rg*T*pi*MH2)+betad1*Nb*Ns*x(3)
fjac(5,5)=0.
fjac(5,6)=-44.72135954*So*(1.-x(4))**2./sqrt(Rg*T*pi*MH2)
C
fjac(6,1)=0.
fjac(6,2)=0.
fjac(6,3)=0.
fjac(6,4)=-89.44271908*So*(1.-x(4))*x(6)/sqrt(Rg*T*pi*MH2)-
&8.*kd*Ns*x(4)
fjac(6,5)=0.
fjac(6,6)=2.*h2/(Rg*T)+44.72135954*So*(1.-x(4))**2./sqrt(Rg*T*
&pi*MH2)
C
fvec(1)=(2.*S1*gama1)-(2.*kd*Naa1)-(2.*h1*(P1-x(5))/(Rg*T))
fvec(2)=(2.*kd*Naa1)+(Nid1*Ns*Nb*x(1)*(1.-x(2)))-(2.*S1*gama1)-
&(betad1*Nb*Ns*x(2)*(1.-x(1)))
fvec(3)=(betad1*Nb*Ns*x(2)*(1.-x(1)))+(D*Nb*(x(2)-x(3))/esp)-
&(Nid1*Ns*Nb*x(1)*(1.-x(2)))
fvec(4)=(betad1*Nb*Ns*x(3)*(1.-x(4)))-(Nid1*Ns*Nb*x(4)*(1.-x(3)))-
&(D*Nb*(x(2)-x(3))/esp)
fvec(5)=(2.*kd*Naa2)+(Nid1*Ns*Nb*x(4)*(1.-x(3)))-(2.*S2*gama2)-
&(betad1*Nb*Ns*x(3)*(1.-x(4)))
fvec(6)=(2.*h2*(x(6)-P2)/(Rg*T))+(2.*S2*gama2)-(2.*kd*Naa2)
END
C (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software .

```

Subrotina para cálculo do sistema de equações algébricas não lineares - Método Newton-Raphson

```

SUBROUTINE mnewt(ntrial,x,n,tolx,tolf)
C
C The following routine mnewt performs ntrial iterations starting from an initial
C guess at the solution vector x of length n variables. Iteration stops if either the sum
C of the magnitudes of the functions Fi is less than some tolerance tolf, or the sum of
C the absolute values of the corrections to .xi is less than some tolerance tolx. mnewt
C calls a user supplied subroutine usrfun which must return the function values F and
C the Jacobian matrix J. If J is difficult to compute analytically, you can try having
C usrfun call the routine fdjac to compute the partial derivatives by finite
C differences. You should not make ntrial too big; rather inspect to see what is
C happening before continuing for some further iterations.
C
C
C INTEGER n,ntrial,NP
C REAL tolf,tolx,x(n)
C PARAMETER (NP=21)
C

```

```

C Up to NP variables.
C
C Given an initial guess x for a root in n dimensions, take ntrial
C Newton-Raphson steps to improve the root. Stop if the root converges
C in either summed absolute variable increments tolx or summed absolute
C function values tolf.
C
C USES lubksb,ludcmp,usrfun
      INTEGER i,k,indx(NP)
      REAL d,errf,errx,fjac(NP,NP),fvec(NP),p(NP)
      do 14 k=1,ntrial
        call usrfun(x,n,NP,fvec,fjac)
        errf=0.
        do 11 i=1,n
          errf=errf+abs(fvec(i))
11      continue
        if(errf.le.tolf)return
        do 12 i=1,n
          p(i)=-fvec(i)
C Right-hand side of linear equations.
12      continue
        call ludcmp(fjac,n,NP,indx,d)
        call lubksb(fjac,n,NP,indx,p)
C Check function convergence
        errx=0.
        do 13 i=1,n
          errx=errx+abs(p(i))
          x(i)=x(i)+p(i)
13      continue
        if(errx.le.tolx)return
14      continue
      return
      END subroutine mnewt
C (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software .

```

Subrotina para cálculo das equações diferenciais do modelo

```

C=====REATOR COM MEMBRANA COM BM, BE E QUANTIDADE DE MOVIMENTO=====C
C REFERENTE A DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROG
C ENIO PELA REFORMA A VAPOR DO METANO EM REATOR COM MEMBRANA LABORATORIAL
C-----
c Demonstration program for the DLSODE package.
c This is the version of 14 June 2001.
c
c This version is in double precision.
c
c The package is used to solve two simple problems,
c one with a full Jacobian, the other with a banded Jacobian,
c with all 8 of the appropriate values of mf in each case.
c If the errors are too large, or other difficulty occurs,
c a warning message is printed. All output is on unit lout = 6.
C-----

      EXTERNAL FMBR
      INTEGER IOPT, IOUT, ISTATE, ITASK, ITOL, IWORK, LIW, LRW,
      *      MF, NEQ,CONT,I,NE,lin
      DOUBLE PRECISION ATOL(9), RTOL, RWORK, T, TOUT, Y, CONV,par
      &,TESTE,M,FCH40,TW,FI,PRO,TEX,TIME,FH
      PARAMETER (NEQ=9,LRW = 20 + 16*NEQ, LIW = 20)
c      PARAMETER (NEQ=9,LRW = 200 + 16*NEQ, LIW = 200)
c PARAMETER (NEQ=9, LRW = 22 + 9*NEQ + NEQ**2, LIW = 20 + NEQ)
C      DIMENSION Y(9),RWORK(LRW),IWORK(LIW)
      DIMENSION Y(9),RWORK(LRW),IWORK(LIW)
      EXTERNAL CPSEC
      OPEN (6,file='RESULTADOSCJB.dat',STATUS='UNKNOWN')
      OPEN (7,file='conversaoCJB.dat',STATUS='UNKNOWN')
      OPEN (81,FILE='DEBUG.TXT',STATUS='UNKNOWN')
      OPEN (56,FILE='PLANEJ.TXT', STATUS='OLD')
c OPEN (431,FILE='PLANEJAM.TXT',STATUS='OLD')
C --- VAR INDEPENDENTE
C      T = 0.0D0
C      TOUT = 1.0d-8
C TIME=CPSEC()
C --- A TOLERÂNCIA ABSOLUTA É 1-ESCALAR 2-VETORIAL
      ITOL = 1

```

```

C --- VALOR DA TOLERANCIA RELATIVA
      RTOL = 1.D-15
C --- VALOR DA TOLERANCIA ABSOLUTA
      DO CONT=1,7
        ATOL(CONT) = 1.D-10
      END DO
      ATOL(8) = 1.0D-10
      ATOL(9) = 1.0D-10
C ---
      ITASK = 1
C ---
      ISTATE = 1.0d0
C --- USO DE PARAMETROS OPCIONAIS
      IOPT = 1
C      LRW = 500
C      LIW = 500
C      LRW = 184
C      LIW = 29
      MF = 10
C --- MÁXIMO NÚMERO DE PASSOS
      RWORK(1)=1.0d0
      RWORK(5)=1.0D-14
      IWORK(6)=5000
      WRITE(6,*) 'T', 'fch4', 'fco', 'fco2', 'fh2'
      &, 'fh2o', 'fh2p', 'Pr', 'Tr', 'Tp'
      WRITE(7,*) 'T', 'CONV', 'REC'
c      Laço
c
C --- VAZAO INICIAL ADIMENSIONAL DE CH4
      Y(1)=1.0D0
      Y(2)=1.0D-5
      Y(3)=0.0D0
      Y(4)=1.0d-4
      Y(5)=1.0D0
      Y(6)=0.0D0
      Y(7)=1.0D0
      Y(8)=1.0D0
      Y(9)=1.0D0
C --- VAR INDEPENDENTE
      T = 0.0D0
      TOUT = 1.0d-8
TEX=1.0d-3
C
10      CALL DLSODE (FMBR, NEQ, Y, T, TOUT, ITOL, RTOL, ATOL, ITASK,
*          ISTATE, IOPT, RWORK, LRW, IWORK, LIW, JEX, MF,FH)
C
C
      CONV=(1-Y(1))*100
C
      WRITE(6,20) TOUT, Y(1), Y(2)
      &, Y(3), Y(4), Y(5), Y(6), Y(7), Y(8), Y(9)
C
      WRITE(7,*) TOUT, CONV, Y(6)/(Y(4)+Y(6)-1.0d-6)*100.0
      open(761,file='modelo.dat',status='unknown')
WRITE(761,*) 'TOUT', 'FH'
      WRITE(761,20) TOUT,FH
C

```

```

TEX=TEX+1.0D-3
C
c diminuindo o divisor do tex diminuiu os pontos iniciais
      TOUT=0.001*dexp((TEX)/0.006)
c TOUT=TOUT+1.0D-3
      IF (TOUT.LT.4.0) GO TO 10
c READ(42,*)M,FCH40,TW,FI,PR0,lin
c REWIND(UNIT=42)
      WRITE(56,*)CONV,      Y(6)/(Y(4)+Y(6)-1.0d-6)*100.0
c write(*,*)M,FCH40,TW,FI,PR0,lin
c      STOP
20  FORMAT(D10.4,7D14.7,2D14.7)
      IF (ISTATE .LT. 0) GO TO 80
      WRITE(6,60) IWORK(11), IWORK(12), IWORK(13)
60  FORMAT($,'/' No. steps =',i4,', No. f-s =',i4,', No. J-s =',i4)
      STOP
80  WRITE(6,90) ISTATE
90  FORMAT('///' Error halt.. ISTATE =',I3)
      STOP
441 format(/,2f8.5,F5.2)
WRITE(*,*) I
C
      END
C-----
C-----
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, PH2P,A1,A2,DP,PR0,TW,BMM,TESTE,
&      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,BMPP,DBDTP,HH2PR,SIGMA,DPCAT,AV,NONID3,H,T,MMIS,
&      D2BDT2,BIN,DBINDDT,DELTAHR1,DELTAHR2,DELTAHR3,AV1,AV2,AV3
&      ,AV4,AV5,DENOMINA,
&      FH,FTM1,FADS,FSB,FD,FBS,FDES,FTM2,ESP,X,N,NP,fvec,fjac
C
C
C
      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),X(6)
      INTRINSIC DEXP, DSQRT
c      open(761,file='modelo.dat',status='unknown')
      OPEN(99,FILE='LEITURA.TXT',STATUS='OLD')
      OPEN(10,FILE='ESCRITA.TXT',STATUS='UNKNOWN')
      OPEN(11,FILE='PROPPER.M.TXT',STATUS='OLD')
      OPEN(832,FILE='DB.TXT',STATUS='UNKNOWN')
C      OPEN (44,FILE='PLANEJAM.TXT',STATUS='OLD')
c INÍCIO DO PROBLEMA

```

```

C
    TESTE=25.0D0
C-----]
c    Y (7)=1.0D0
c    Y (8)=1.0D0
c    Y (9)=1.0D0

C --- CONSTANTES E PARAMETROS*****
C*****
C    DOUT=0.16
C    DIN=0.09
C --- ÁREA DE PERMEACAO DA MEMBRANA EM M^2
    AM=10.4D-4
C --- MASSA DE CATALISADOR EM KG
    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 ALIMENTAÇÃO DE METANO (MOL/S)
c    FCH40=2.75d-5
c    FCH40=5.0d-6
C --- ESPESSURA DA MEMBRAN EM M
    esp    = 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 PARTICULA CATALISADOR EM M
    DP=7.9D-4
C --- COMPRIMENTO DO REATOR/MEMBRANA EM M
    L    =3.6D-2
C --- POROSIDADE DO LEITO CATALITICO
    EPISILON =0.5D0
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=136000.0
c PR0=101300.
    FCH40=2.75d-5

```

```

      FI=2.75d-5/(4*FCH40)
      TW=773.15
      M=3.

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

      CHOOSE = 1
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)
C --- EQUACOES 3.20 A 3.24
      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
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 EQUAÇÃO 3.42 DA DISSERTAÇÃO
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      VMAS=0.0
c      DO I=1,NE
c      VMAS(I)=VMAS0+FR(I)*MM(I)*1.0D-3
c      VMAS0=VMAS(I)
c      ENDDO
c      VMAS=VMAS0
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 EQUAÇÃO 3.40
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
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=0.2150D-3
DPCAT=7.9d-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))
      CPM=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
TEMP=Y(8)*TW
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
      call perm(temp,tw,y,fh,FTM1,FADS,FSB,FD,FBS,FDES,FTM2)
C      open(42,file='result.txt',status='unknown')
C
C      OPEN(56,FILE='PERMEA.TXT',STATUS='UNKNOWN')
C-----
C-----
C      CALCULO DE DPDT A VOLUME CONSTANTE POR VIRIAL EM PA/K EQUAÇÃO 3.46
      DPDTAV=R/(VM-BMM*1.0D-6)+R*TEMP/( (VM-BMM*1.0D-6)**2.0)
&*(DBDT)*1.0D-6
C      CALCULO DE CV DA MISTURA POR VIRIAL EQUAÇÃO 3.41
C      CV=CPMM-TEMP*P*D2BDT2*1.0D-12-((P**2)/R)*(R/P+DBDT*1.0D-6)**2.0
CV=CPMM-P*D2BDT2*1.0D-12-TEMP*(DPDTAV)*DBDT*1.0D-6
C      WRITE(*,*)CPMM,CV
C-----
C --- LADO DIREITO DAS EQUAÇÕES 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=====
C

```

```

C No cálculo de DFH2/DZ [YDOT(4)] e DFH2P/DZ [YDOT(6)] foi alterado o pgm original
C implementado por Silva (2008). Neste cálculo foi inserido C o fluxo de permeação
C de hidrogênio (FH) obtido na subrotina "PERM". A unidade do fluxo de hidrogênio
C obtido na subrotina PERM é (molH/m2s), por esta razão FH é dividido por dois,
C pois Silva (2008) obtém (mol H2/m2s).
C
C=====
C DFH2/DZ
      YDOT(4) = W/(4.0*FCH40) * (3.0*R1 + R2 + 4.0*R3)-AM/(FCH40*4)
      &*(FH/2.)
C DFH2O/DZ
      YDOT(5) = -W/FCH40 * (R1+R2+2.0*R3)/(M)
C DFH2P/DZ
      YDOT(6) = AM/(FCH40*4.0)*(FH/2.)
C
C DP/DZ
      YDOT(7) = -L/PRO*FATRIT*RHOG*US**2.0D0/DPCAT
C
C -----
C --- CALCULO DAS NÃO-IDEALIDADES EM J/S
      NONID1=VZMT*(BMM-TEMP*DBDT)*YDOT(7)*PRO*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 CALCULO DENOMINADOR
DENOMINA=(CV*VZMT
      &/AS-TEMP/AS*DPDTAV*(R/P+1.0d-6*DBDT)*VZMT)
C DTR/DZ
      YDOT(8)=L/TW*(TEMP*DPDTAV*(R*TEMP/(AS*P**2.0)*PRO/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)))/DENOMINA
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)))
      WRITE(761,*)T,W*(-(DELTAH(1)+DELTAHR1)*R1-
      &(DELTAH(2)+DELTAHR2)*R2-(DELTAHR3+
      &DELTAH(3))*R3)-HH2*4*FCH40*YDOT(6),Q1
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
      real function cpsec()
      implicit real(a-h,o-z)
      cpsec=0
      return
      end

```

C
C

Subrotina para cálculo das viscosidades dos gases

```

C #####
C ---- SUBROTINA 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 REPERESNTAT
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
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 CALCVISOS
RETURN
END SUBROUTINE CALCVISOS
C

```

Subrotina para cálculo da densidade da mistura

```

C      #####
C ---- SUBROTINA PARA O CALCULO DA DENSIDADE DA MISTURA GASOSA E DA VELOCIDADE
C      SUPERFICIAL COM: (GAS IDEAL)
C      - RHOG= DENSIDADE DA MISTURA GASOSA DADA EM KG/M^3=G/L
C      - US= VELOCIDADE SUPERFICIAL GASOSA DADA EM (M^3 DE GAS)/(M^2 DE AREA TRANSVERSAL
C      DO REATOR * HORA)=M/H
SUBROUTINE CALCRHOGUS (FCH40,PR0,AS,M,Y,TW,PCH4,PCO,PH2,
  & PCO2, PH2O,RHOG,US)

```

```

IMPLICIT NONE
DIMENSION Y(9)
DOUBLE PRECISION R1,TW,PCH4,PCO,PH2, PCO2, PH2O, RHOG,MCH4,MCO
&,MH2,MCO2,MH2O,US,Y,M,AS,PR0,FCH40
C ---- CONSTANTE DOS GASES IDEAIS EM (M^3*ATM) (KMOL*K)
R1=8.20528D-02
C ---- MASSA MOLECULAR DOS COMPONENTES EM KG/KMOL
MCH4=16.0D0
MCO=28.0D0
MH2=2.0D0
MCO2=44.0D0
MH2O=18.0D0
C ---- CÂCLULO DA DENSIDADE DA MISTURA GASOSA EM KG/M^3=G/L PARA PRESSÕES
C ---- PARCIAIS DADAS EM ATM E TEMPERATURA EM KELVIN
RHOG=1.0D0/(R1*Y(8)*TW)*(PCH4*MCH4+PCO*MCO+PH2*MH2+PCO2*MCO2+PH2O
&*MH2O)
US=((R1*Y(8)*TW)/(Y(7)*PR0*AS))*FCH40*(Y(1)+Y(2)+Y(3)+4*
&Y(4)+M*Y(5))
OPEN(12,FILE='CALCRHOGUS.TXT',STATUS='UNKNOWN')
C WRITE(12,34) RHOG,US
34 FORMAT(1X,2F15.7)
c write(12,*) 'FCH40','PR0','AS','M','Y','TW','PCH4','PCO','PH2',
&'PCO2','PH2O','RHOG','US'
c write(12,*) FCH40,PR0,AS,M,Y,TW,PCH4,PCO,PH2,
&PCO2,PH2O,RHOG,US
RETURN
END SUBROUTINE CALCRHOGUS
C_*****
C FIM DA SUBROTINA CALCRHOGUS
C_*****

```

Subrotina para o cálculo da variação da entalpia de 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
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-*****

```

Subrotina para o cálculo das variação da entalpia das taxas das reações

```

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 - VARIÁVEL INTEIRA QUE DEFINE A CINÉTICA 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-----
TEMP=Y(8)*TW
c
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 CINÉTICA
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
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 -----
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 x(4) = theta2
c x(5) = P1s
c x(6) = P2s
c
C Condições iniciais:
x(1)=0.89
x(2)=0.01
x(3)=0.006
x(4)=0.77
x(5)=131296.0
x(6)=10000.
C=====
C Parâmetros
C=====
tw=873.15
TEMP=Y(8)*TW
c So: adimensional
So=1
c Ka: adimensional
Ka=1
c P1: pressão parcial (lado retido) [Pa]
PR0=136000.
c Rg: Constante dos gases [J/mol.K]
Rg=8.314
c T: temperatura do gás [K]
c T=400.25+273.15
c MH2: peso molecular [g/gmol]
MH2=2
c Ed:energia de dessorção: 41480 J/mol (10 kcal/mol H) ou 50208.0 J/mol (12 kcal/molH )
Ed=41480.
c kdo: [m2/molH.s]
kdo=4.8d17
c Ns: conc. de Pd na superfície [molPd/m2]
Ns=2.8d-5
c w: 2092 J/mol
ww=0
c h1: coeficiente de transf massa [m/s]
hl=1000.
c espessura da membrana: [m]
esp=1.d-6
c D0: coeficiente de difusividade [m2/s]
D0=2.9d-7
c Edif: energia de difusão [J/mol] ou 5.3 kcal/molH
Edif=22180.0
c Nb: conc. Pd no bulk do metal [molPd/m3]
Nb=1.13d5
c Ea: energia de .....55651. //J/molH (13.3 kcal/mol H) ou 64020 J/mol H (15.3 kcal/mol H)
Ea= 55651.
c beta0: [m3/molH.s]
beta0=6.8d7
c gamaj0: (s-1)
c gamaj0=2.3d13
c Eb: energia ....22180.0; //J/mol ou 5.3 kcal/molH
Eb=22180.0
c P2: pressão parcial no lado permeado [Pa]
PP=101325.
c h2: coeficiente de transferência de massa no lado permeado [m/s]

```

```

h2=1000.
pi=3.141592654
M=3.
FCH40=2.75d-5
FI=2.75d-5/(4*FCH40)
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 Equações
C=====
TEMP=Y(8)*TW
c
thetainf1=1.-x(1)-((2.*x(1)*(1.-x(1)))/(1.+(1.-4.*x(1)*(1.-x(1)))*
&(1.-dexp(-ww/Rg*Temp))**0.5))
c
S1=So/(1.+Ka*(1./thetainf1-1.))
gamal=x(5)*1000./dsqrt(Rg*Temp*1000.*2.*pi*MH2)
F1=1.-((2.-2.*x(1))/((1.+(1.-4.*x(1)*(1.-x(1)))*(1.-dexp(
&-ww/(Rg*Temp))**0.5))))
c
Naa1=2.*Ns*x(1)*F1
kd=(kdo*Ns*dexp(-2.*Ed/(Rg*Temp)))/2.
c
betad1=beta0*dexp(-Eb/(Rg*Temp))
D=D0*dexp(-Edif/(Rg*Temp))
Ks=351.6*dexp(-1007./Temp)
C1=(PH2/101300.)*0.5/Ks
C2=(PH2P/101300.)*0.5/Ks
c
Nido=beta0*Temp**(0.25)/10.154
Nid1=Nido*dexp(-Ea/(Rg*Temp))
c
thetainf2=1.-x(4)-((2.*x(4)*(1.-x(4)))/(1.+(1.-4*x(4)*(1.-x(4)))*(1.
&-dexp(-ww/Rg*Temp))**0.5))
c
S2=So/(1.+Ka*(1./thetainf2-1.))
gama2=x(6)*1000./dsqrt(Rg*Temp*1000.*2.*pi*MH2)
F2=1.-((2.-2.*x(4))/((1.+(1.-4.*x(4)*(1.-x(4)))*(1.-dexp(
&-ww/(Rg*Temp))**0.5))))
c
Naa2=2.*Ns*x(4)*F2
c
F2_lim=1.-((2.-2.*1.)/((1.+(1.-4.*1.*(1.-1.)*(1.-dexp(-ww/(Rg*
&Temp))**0.5))))
c
Naa2_lim=2.*Ns*1.*F2_lim
c
C=====CALCULO DAS TAXAS LIMITANTES=====
c
FHadslim=2.*gamal
FHsblim= Nid1*Ns*Nb*1.*(1.-0)
FHdiflim=D*Nb*(C1-C2)/esp
FHbslim=betad1*Nb*Ns*1.*(1.-0)
FHdeslim=(2.*kd*Naa2_lim)

```

```

c
C =====
c
C      do 13 j=1,50
do 13 j=1,NTRIAL
      call mnewt(1,x,N,TOLX,TOLF,Y)

c
FTM1=(2.*h1*( (PH2-x(5)) ) / (Rg*TEMP))
FADS=2.*S1*gama1
FSB=Nid1*Ns*Nb*x(1)*(1.-x(2))
FD=D*Nb*(x(2)-x(3))/esp
FBS=betad1*Nb*Ns*x(3)*(1.-x(4))
FDES=(2.*kd*Naa2)
FTM2=(2.*h2*( (x(6)-PH2P) ) / (Rg*TEMP))
c
FH=FTM1
IF (FADS .LT. FH) THEN
FH = FADS
      ELSEIF (FSB .LT. FH) THEN
FH = FSB
      ELSEIF (FD .LT. FH) THEN
FH = FD
      ELSEIF (FBS .LT.FH) THEN
FH = FBS
      ELSEIF (FDES .LT. FH) THEN
FH = FDES
      ELSEIF (FTM2 .LT. FH) THEN
FH = FTM2
END IF
c
C chama mnewt para calculo de newton raphson multivariavel
      call usrfun(x,n,NP,fvec,fjac,Y,temp)

c
C chama a funcao do usuario
open(42,file='result.txt',status='unknown')
open(43,file='fluxo_lim.txt',status='unknown')
      write(42,' (/1x,t5,a,t14,a,t29,a,t45,a,t56,a,t68,a,t78,a/)' )
      &'I','X(I)','V','FH','FADS','TEMP','ESP'
write(43,' (/1x,t6,a,t22,a,t38,a,t53,a,t68,a,t85,a,t95,a,t105,a/)' )
      &'FHadslim','FHSblim','FHdiflim','FHbslim','FHdeslim','FH','TEMP',
      &'esp'

      do 12 i=1,N
write(42,' (1x,i4,4e15.6,1f8.2,1e10.2)' ) i,x(i),fvec(i)
      & ,FH,FADS,TEMP,ESP
      write(43,' (1x,6e15.6,1f8.2,1e10.2)' ) FHadslim,FHSblim,FHdiflim,
      &FHbslim,FHdeslim,FH, Temp, esp
12      continue
13      continue
14      continue
15      continue
      END SUBROUTINE PERM
c
      SUBROUTINE usrfun(x,n,np,fvec,fjac,Y,temp)
C contem a matriz de derivadas (fjac) e as funcoes a serem calculadas (fvec)
c
INTEGER i,n,np,So,MH2,ww
REAL fjac(np,np),fvec(np),x(np),PI

```

```

DOUBLE PRECISION thetainf1,gama1,PR0,Rg,kd,Naal,Ed,kdo,Ns,F1,
      &h1,Nid1,Nido,Nb,Ea,betad1,beta0,Eb,D,esp,D0,Edif,S2,gama2,
      &thetainf2,F2,Naa2,PP,h2,F2_lim,Naa2_lim,gthetal,
      &Ks,C1,C2,S1,Ka,FTM1,FADS,FSB,temp,FD,FBS,FDES,FTM2,FH,FHadslim,
      &FHsblim,FHdiflim,FHbslim,FHdeslim,Y,FCH40

DIMENSION Y(9)
INTRINSIC DEXP, DSQRT
C=====
C Parâmetros
C=====
tw=873.15
TEMP=Y(8)*TW
c So: adimensional
So=1
c Ka: adimensional
Ka=1
c PR0: pressão parcial (lado retido) [Pa]
PR0=136000.
c Rg: Constante dos gases [J/mol.K]
Rg=8.314
c T: temperatura do gás [K]
c T=400.25+273.15
c MH2: peso molecular [g/gmol]
MH2=2
c Ed:energia de dessorção: 41480 J/mol (10 kcal/mol H) ou 50208.0 J/mol (12 kcal/molH )
Ed=41480.
c kdo: [m2/molH.s]
kdo=4.8d17
c Ns: conc. de Pd na superfície [molPd/m2]
Ns=2.8d-5
c w: 2092 J/mol
ww=0
c h1: coeficiente de transf massa [m/s]
c h1=0.05
h1=1000.
c espessura da membrana: [m]
esp=1.d-6
c D0: coeficiente de difusividade [m2/s]
D0=2.9d-7
c Edif: energia de difusão [J/mol] ou 5.3 kcal/molH
Edif=22180.0
c Nb: conc. Pd no bulk do metal [molPd/m3]
Nb=1.13d5
c Ea: energia de .....55651. //J/molH (13.3 kcal/mol H) ou 64020 J/mol H (15.3 kcal/mol H)
Ea= 55651.
c beta0: [m3/molH.s]
beta0=6.8d7
c gamaj0: (s-1)
c gamaj0=2.3d13
c Eb: energia ....22180.0; //J/mol ou 5.3 kcal/molH
Eb=22180.0
c P2: pressão parcial no lado permeado [Pa]
PP=101325.
c h2: coeficiente de transferência de massa no lado permeado [m/s]
h2=1000.
pi=3.141592654
M=3.

```

```

c
FCH40=2.75d-5
FI=2.75d-5/(4.*FCH40)

c
C=====

c      CALCULO DAS PRESSOES PARCIAIS
c
      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=====

c Equações
C=====

TEMP=Y(8)*TW
      thetainf1=1.-x(1)-((2.*x(1)*(1.-x(1)))/(1.+(1.-4.*x(1)*
&(1.-x(1))*(1.-dexp(-ww/Rg*Temp))**0.5))

c
S1=So/(1+Ka*(1./thetainf1-1.))
gamal=x(5)*1000./dsqrt(Rg*Temp*1000.*2.*pi*MH2)
F1=1.-((2.-2.*x(1))/((1.+(1.-4.*x(1)*(1.-x(1))*(1.-dexp(
&-ww/(Rg*Temp))**0.5))))

c
Naa1=2.*Ns*x(1)*F1
kd=(kdo*Ns*dexp(-2.*Ed/(Rg*Temp)))/2.

c
betad1=beta0*dexp(-Eb/(Rg*Temp))
D=D0*dexp(-Edif/(Rg*Temp))
Ks=351.6*dexp(-1007./Temp)
C1=(PH2/101300.)*0.5/Ks
C2=(PH2P/101300.)*0.5/Ks

c
Nido=beta0*Temp**(0.25)/10.154
Nid1=Nido*dexp(-Ea/(Rg*Temp))

c
thetainf2=1.-x(4)-((2.*x(4)*(1.-x(4)))/(1.+(1.-4.*x(4)*
&(1.-x(4))*(1.-dexp(-ww/Rg*Temp))**0.5))

S2=So/(1+Ka*(1./thetainf2-1.))
gama2=x(6)*1000./dsqrt(Rg*Temp*1000.*2.*pi*MH2)
F2=1.-((2.-2.*x(4))/((1.+(1.-4.*x(4)*(1.-x(4))*(1.-dexp(
&-ww/(Rg*Temp))**0.5))))

c
Naa2=2.*Ns*x(4)*F2

c
F2_lim=1.-((2.-2.*1.)/((1.+(1.-4.*1.*(1.-1.)*
&(1.-dexp(-ww/(Rg*Temp))**0.5))))
Naa2_lim=2.*Ns*1*F2_lim

c
      fjac(1,1)=-89.44271908*So*(1.-x(1))*x(5)/dsqrt(Rg*Temp*pi*MH2)
&-8.*kd*Ns**2.*x(1)
      fjac(1,5)=44.72135954*So*(1.-x(1))**2/dsqrt(Rg*Temp*pi*MH2)+(
&2.*h1/(Rg*Temp))

c
      fjac(2,1)=8.*kd*Ns*x(1)+Nid1*Ns*Nb*(1.-x(2))+89.44271908*So*
&(1.-x(1))*x(5)/dsqrt(Rg*Temp*pi*MH2)+betad1*Nb*Ns*x(2)
      fjac(2,2)=-Nid1*Ns*Nb*x(1)-betad1*Nb*Ns*(1.-x(1))
      fjac(2,5)=-44.72135954*So*(1.-x(1))**2/dsqrt(Rg*Temp*pi*MH2)

```

```

c
fjac(3,1)=-betad1*Nb*Ns*x(2)-Nid1*Ns*Nb*(1.-x(2))
fjac(3,2)=betad1*Nb*Ns*(1.-x(1))+(D*Nb/esp)+Nid1*Ns*Nb*x(1)
fjac(3,3)=-D*Nb/esp

c
fjac(4,2)=-D*Nb/esp
fjac(4,3)=betad1*Nb*Ns*(1.-x(4))+Nid1*Ns*Nb*x(4)+(D*Nb/esp)
fjac(4,4)=-betad1*Nb*Ns*x(3)-Nid1*Ns*Nb*(1.-x(3))

c
fjac(5,3)=-Nid1*Ns*Nb*x(4)-betad1*Nb*Ns*(1.-x(4))
fjac(5,4)=8.*kd*Ns*x(4)+Nid1*Ns*Nb*(1.-x(3))+89.44271908*So*
&(1-x(4))*x(6)/dsqrt(Rg*Temp*pi*MH2)+betad1*Nb*Ns*x(3)
fjac(5,6)=-44.72135954*So*(1.-x(4))*2./dsqrt(Rg*Temp*pi*MH2)

c
fjac(6,4)=-89.44271908*So*(1.-x(4))*x(6)/dsqrt(Rg*Temp*pi*MH2)-
&8.*kd*Ns*x(4)
fjac(6,6)=2.*h2/(Rg*Temp)+44.72135954*So*(1.-x(4))*2./dsqrt(Rg*
&Temp*pi*MH2)

c
fvec(1)=(2.*S1*gama1)-(2.*kd*Naa1)-(2.*h1*(PH2-x(5))/(Rg*Temp))
fvec(2)=(2.*kd*Naa1)+(Nid1*Ns*Nb*x(1)*(1.-x(2)))-(2.*S1*gama1)-
&(betad1*Nb*Ns*x(2)*(1.-x(1)))
fvec(3)=(betad1*Nb*Ns*x(2)*(1.-x(1)))+(D*Nb*(x(2)-x(3))/esp)-
&(Nid1*Ns*Nb*x(1)*(1.-x(2)))
fvec(4)=(betad1*Nb*Ns*x(3)*(1.-x(4)))-(Nid1*Ns*Nb*x(4)*(1.-x(3)))-
&(D*Nb*(x(2)-x(3))/esp)
fvec(5)=(2.*kd*Naa2)+(Nid1*Ns*Nb*x(4)*(1.-x(3)))-(2.*S2*gama2)-
&(betad1*Nb*Ns*x(3)*(1.-x(4)))
fvec(6)=(2.*h2*(x(6)-PH2P)/(Rg*Temp))+(2.*S2*gama2)-(2.*kd*Naa2)

c
return
END SUBROUTINE usrfun
c=====

```

Subrotina para cálculo do segundo coeficiente da equação do virial

```

C-----
C *****
C *****
C SUBROTINA PARA O CALCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE DA EQUAÇÃO DO VIRIAL TRUNCADA NO SEGUNDO
C 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***** VARIÁVEIS 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 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
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
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
c
END SUBROUTINE BIJ

```

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

```

C-----
C *****
C *****
C SUBROTINA PARA O CALCULO DA DERIVADA DO SEGUNDO COEFICIENTE DA EQUAÇÃO DO VIRIAL TRUNCADA
C   NO SEGUNDO TERMO COM RELAÇÃO A TEMPERATURA, PARA MISTURAS, UTILIZANDO AS REGRAS DE
C   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***** VARIÁVEIS 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 COMPONENTES PUROS
C
C***** VARIAVEIS DE SAIDA
C
C DBDT     - DERIVADA DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL COM RELAÇÃO
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
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

```