

225543



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2008

**Pedro Leonel Freiras
Bento**

**Modelação da reformação catalítica de metano em
reactor de membrana**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor José Joaquim Costa Cruz Pinto, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Dr. Carlos de Pascoal Neto
Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. José Joaquim Costa Cruz Pinto (Orientador)
Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. António Alberto Torres Garcia Portugal
Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

Prof. Dr.^a Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Expresso o meu agradecimento ao Prof. Doutor Cruz Pinto, orientador científico do mestrado, pelo apoio, ensinamentos científicos e técnicos, bem como a disponibilidade demonstrada, essenciais à realização deste trabalho. Agradeço também aos meus pais, à minha irmã, e à Sara pelo apoio e incentivo ao longo do trabalho.

palavras-chave

reformação por vapor de metano, hidrogénio, reactor de membrana, membrana de liga de paládio, modelação, produção de hidrogénio, célula de combustível

resumo

O panorama energético a nível mundial está em mudança, despoletada por preocupações acerca da emissão de gases de efeito de estufa, levando ao aquecimento global, e sobre o aumento do preço dos combustíveis. Consequentemente, o interesse no hidrogénio como vector energético aumentou significativamente, nos últimos anos, de forma a melhorar a sustentabilidade do sistema energético. O hidrogénio pode ser usado na alimentação de células de combustível para produzir energia limpa, livre de emissões de CO₂. O sucesso da introdução do hidrogénio na economia será baseado no desenvolvimento de processos de hidrogénio que sejam competitivos economicamente, ambientalmente sustentáveis e que possam fornecer energia de forma segura.

A reformação por vapor de metano é actualmente o principal processo químico de produção de hidrogénio. Este processo é limitado pelo equilíbrio reaccional e fortemente endotérmico, sendo por isso realizado a elevadas temperaturas.

Contudo, o desenvolvimento de processos de separação baseados em membranas, permite a remoção selectiva do hidrogénio da mistura reaccional, sendo possível deslocar o equilíbrio químico no sentido da formação de produtos, resultando em maiores conversões de metano, a temperaturas mais baixas. Os reactores de membrana de ligas de paládio podem simplificar o esquema processual e possibilitam o fornecimento de hidrogénio puro, livre de CO, adequado para o uso em células de combustível.

Foi formulado e estudado um modelo pseudo-homogéneo, para descrever a operação do reactor em condições isotérmicas e também em condições não isotérmicas. A configuração, em co-corrente ou contra-corrente, do fluxo do gás de arraste foi tida em consideração.

Diferentes modelos de permeação foram simulados para analisar o desempenho da membrana na operação do reactor. A influência dos diferentes parâmetros operacionais na conversão de metano foi estudada do ponto de vista teórico, com base na simulação do modelo proposto.

Verificou-se que a configuração em contra-corrente permite obter melhores resultados, e que o modelo isotérmico fornece uma previsão sobrestimada do comportamento do reactor, uma vez que o perfil real de temperatura não é constante.

keywords

methane steam reforming, hydrogen, membrane reactor, Pd-based membrane, modelling, hydrogen production, fuel cell

abstract

The world energy scene is changing, driven by concerns over greenhouse gas emissions, leading to global warming, and over the increasing fuel prices. Consequently, interest in hydrogen as an energy carrier has significantly increased, in the last few years, in order to improve the sustainability of the energy system. Hydrogen can be used in fuel cells to produce clean energy, free of CO₂ emissions. The success of a hydrogen economy will be based on the development of hydrogen production processes that can be economic, competitive, environmentally sustainable and provide energy supply security.

Methane steam reforming is currently the main chemical process to produce hydrogen. This process is equilibrium-limited and highly endothermic, so it has to be carried out at high temperature.

However, the development of a membrane-based separation process, allows hydrogen selective removal from the reaction mixture, and made possible to shift the chemical equilibrium of the reactions towards the products, resulting in higher methane conversion, at lower temperature. Pd-based membrane reactors can simplify the process scheme and offers the possibility of supplying pure CO-free hydrogen, suitable for use in fuel cells.

A pseudo-homogeneous model was formulated and studied for the isothermal and also non-isothermal operation. Co-current and counter-current configuration of the sweep gas flow was taken into account.

Different permeation models were simulated to analyze the membrane performance in the reactor operation. The effect of different parameters on methane conversion has been investigated from a theoretical point of view, based on the simulation of the proposed model.

It was found that counter-current configuration yields better results and the isothermal assumption overestimates the reactor performance, since the temperature profile is not constant.

Lista de acrónimos

| | |
|-------|------------------------------------|
| AFC | Alkalyne Fuel Cell |
| HTS | High Temperature Shift |
| LTS | Low Temperature Shift |
| MCFC | Molten Carbonate Fuel Cell |
| NMOC | Non-Methane Organic Compounds |
| PAFC | Phosphoric Acid Fuel Cell |
| PEM | Proton Exchange Membrane |
| PEMFC | Proton Exchange Membrane Fuel Cell |
| PSA | Pressure Swing Adsorption |
| SOFC | Solid Oxide Fuel Cell |

Nomenclatura

| | |
|------------------|--|
| Al | área lateral da parede externa do reactor [m^2] |
| Al_m | área lateral da membrana [m^2] |
| A_s | área da secção transversal da zona de permeação [m^2] |
| A_0 | área de secção transversal da zona de reacção [m^2] |
| C_i | concentração do composto i [mol/m^3] |
| Cp_i | capacidade calorífica do composto i [$kJ/(mol.K)$] |
| Cp_i^0 | capacidade calorífica padrão do composto i [$kJ/(mol.K)$] |
| D | diâmetro externo do reactor [m] |
| D_0 | diâmetro interno do reactor [m] |
| E_j | energia de activação para a reacção j [kJ/mol] |
| E_0 | energia de activação para a permeação [kJ/mol] |
| F_i | caudal molar do componente i [mol/s] |
| h_i | entalpia do componente i [kJ/mol] |
| h_i^0 | entalpia padrão do componente i [kJ/mol] |
| J_i | fluxo do componente i através da membrana [$mol/(m^2 s)$] |
| k_{01}, k_{03} | constantes pré-exponenciais de velocidade das reacções 1 e 3 [$mol bar^{0,5}/(kg_{cat} s)$] |
| k_{02} | constante pré-exponenciais de velocidade da reacção 2 [$mol/(kg_{cat} s bar)$] |
| k_1, k_3 | constante cinética para as reacções 1, 3 [$mol bar^{0,5}/(kg_{cat} s)$] |
| k_2 | constante cinética para as reacções 2 [$mol/(kg_{cat} s bar)$] |
| Keq_1, Keq_3 | constantes de equilíbrio para as reacções 1 e 3 [bar^2] |
| Keq_2 | constante de equilíbrio para a reacção 2 |
| K_{H_2O} | constante de adsorção para H_2O |
| K_i | constantes de adsorção para o composto i ($i \neq H_2O$) [bar^{-1}] |
| K_{0,H_2O} | constante pré-exponencial de adsorção para H_2O |
| K_{0i} | constantes pré-exponenciais de adsorção para o composto i ($i \neq H_2O$) [bar^{-1}] |
| K^0 | constante de equilíbrio padrão |
| L | comprimento do reactor [m] |
| m | razão dos fluxos de entrada de vapor e metano |
| M_i | massa molar composto i [g/mol] |

| | |
|--------------------|--|
| N_i | fluxo do composto i [mol/(m ² s)] |
| p_i | pressão parcial do composto i [bar] |
| Q_0 | factor pré-exponencial do modelo de permeação [mol/(m s bar ^{0.5})] |
| r_j | velocidade da reacção j [mol/(kg _{cat} s)] |
| r_s | raio externo do reactor [m] |
| r_0 | raio interno do reactor [m] |
| T_p | temperatura da zona de permeação [K] |
| T_r | temperatura da zona de reacção [K] |
| T_w | temperatura exterior (fornalha) [K] |
| u_i | velocidade intersticial [m/s] |
| U | coeficiente de transferência de calor na parede externa [J/(s m ² K)] |
| U_m | coeficiente de transferência de calor na membrana [J/(s m ² K)] |
| V_s | volume da zona de permeação [m ³] |
| V_0 | volume da zona de reacção [m ³] |
| W | massa de catalizador [kg _{cat}] |
| X | superfície activa do catalisador |
| z | coordenada axial [m] |
| α_i | coeficiente estequiométrico do composto i |
| δ | espessura da membrana [m] |
| $\Delta h_{f,i}^0$ | entalpia padrão de formação do composto i [kJ/mol] |
| ΔH_i | entalpia de adsorção para o composto i [kJ/mol] |
| ΔH_j | variação de entalpia da reacção j [kJ/mol] |
| ΔH_j^0 | variação de entalpia padrão da reacção j [kJ/mol] |
| $\rho_{g,i}$ | densidade do composto i [g/m ³] |

índices

| | |
|---|-------------------|
| i | compostos |
| j | reacções |
| r | zona de reacção |
| p | zona de permeação |

Índice

| | |
|---|-------------|
| Constituição do júri..... | i |
| Agradecimentos..... | iii |
| Palavras-chave e resumo..... | v |
| Keywords e abstract..... | vii |
| Lista de acrónimos..... | ix |
| Lista de símbolos..... | xi |
| Índice..... | xiii |
| Índice de figuras..... | xv |
| Índice de tabelas..... | xvii |
| 1- Introdução..... | 1 |
| 1.1- Motivação e objectivos..... | 2 |
| 1.2- O hidrogénio como vector energético..... | 3 |
| 1.2.1- A produção de hidrogénio..... | 4 |
| 1.2.2- Armazenamento de hidrogénio..... | 11 |
| 1.2.3- Aplicações (células de combustível)..... | 13 |
| 2- Reformação por vapor..... | 17 |
| 2.1- Processo tradicional..... | 17 |
| 2.2- Processo com reactor de membrana..... | 19 |
| 3- Modelo cinético..... | 25 |
| 4- Geometria do reactor..... | 31 |
| 5- Modelo isotérmico do reactor..... | 33 |
| 5.1- Balanços mássicos..... | 33 |
| 5.1.1- Balanço mássico à zona de reacção..... | 33 |
| 5.1.2- Balanço mássico à zona de permeação..... | 35 |
| 5.1.3- Condições iniciais e fronteira..... | 36 |
| 5.2- Desempenho de reactor (isotérmico)..... | 37 |
| 5.2.1- Modelos de permeação..... | 38 |
| 5.2.2- Análise dos parâmetros de operação..... | 44 |
| 6- Modelo não isotérmico do reactor..... | 53 |
| 6.1- Balanços energéticos..... | 53 |

| | |
|---|-----------|
| 6.1.1- Balanço energético à zona de reacção..... | 53 |
| 6.1.2- Balanço energético à zona de permeação..... | 57 |
| 6.2- Desempenho do reactor (não isotérmico) em co-corrente..... | 60 |
| 7- Conclusão..... | 65 |
| Bibliografia..... | 69 |
| Anexo A- Cálculo das capacidades caloríficas em função da temperatura..... | 73 |
| Anexo B- Cálculo das constantes de equilíbrio para as reacções | 76 |
| Anexo C- Cálculo das variações de entalpia para as reacções..... | 80 |
| Anexo D- Algoritmo em código para simulação do modelo isotérmico..... | 82 |
| Anexo E- Algoritmo em código para simulação do modelo não isotérmico..... | 86 |

Índice de figuras

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 1.1 | Esquema do funcionamento de uma PEMFC..... | 14 |
| Figura 1.2 | Diversos tipos de células de combustível..... | 15 |
| Figura 2.1 | Etapas do processo tradicional de reformação..... | 18 |
| Figura 2.2 | Funcionamento do reactor de membrana..... | 20 |
| Figura 2.3 | Simplificação do processo tradicional com reactor de membrana... | 20 |
| Figura 2.4 | Permeação do hidrogénio através da membrana..... | 23 |
| Figura 3.1 | Esquema reaccional do processo..... | 27 |
| Figura 4.1 | Esquema ilustrativo da geometria do reactor..... | 31 |
| Figura 4.2 | Esquema do corte transversal do reactor de membrana..... | 32 |
| Figura 5.1 | Volume de controlo dV | 33 |
| Figura 5.2 | Conversão de metano, para reactor em co-corrente..... | 40 |
| Figura 5.3 | Conversão de metano, para reactor em contra-corrente..... | 41 |
| Figura 5.4 | Pressão parcial de hidrogénio nas zonas de reacção e de permeação ao longo do reactor, em co-corrente..... | 42 |
| Figura 5.5 | Pressão parcial de hidrogénio nas zonas de reacção e de permeação ao longo do reactor, em contra-corrente..... | 43 |
| Figura 5.6 | Perfil dos caudais molares ao longo do reactor, em co-corrente..... | 44 |
| Figura 5.7 | Perfil dos caudais molares ao longo do reactor, em contra-corrente. | 45 |
| Figura 5.8 | Conversão de metano em função da temperatura..... | 46 |
| Figura 5.9 | Conversão de metano em função da espessura da membrana, em co-corrente, para diferentes caudais do gás de arraste..... | 47 |
| Figura 5.10 | Conversão de metano em função da espessura da membrana, em contra-corrente, para diferentes caudais do gás de arraste..... | 48 |
| Figura 5.11 | Conversão de metano em função pressão na zona de reacção, para diferentes temperaturas, em co-corrente..... | 49 |
| Figura 5.12 | Conversão de metano em função pressão na zona de reacção, para diferentes temperaturas, em contra-corrente..... | 50 |
| Figura 5.13 | Conversão de metano em função da razão dos caudais de entrada de vapor de água e metano, para co e contra corrente..... | 51 |
| Figura 6.1 | Perfil de temperatura para as zonas de reacção e de permeação..... | 61 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 6.2 | Perfil de temperatura para as zonas de reacção e de permeação, para um muito maior comprimento de reactor..... | 62 |
| Figura 6.3 | Conversão de metano em função do comprimento do reactor..... | 63 |
| Figura A.1 | Capacidade calorífica do CO ₂ em função da temperatura..... | 73 |
| Figura A.2 | Capacidade calorífica do CO em função da temperatura..... | 73 |
| Figura A.3 | Capacidade calorífica do H ₂ em função da temperatura..... | 74 |
| Figura A.4 | Capacidade calorífica do CH ₄ em função da temperatura..... | 74 |
| Figura A.5 | Capacidade calorífica do H ₂ O em função da temperatura..... | 75 |

Índice de tabelas

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 3.1 | Constantes pré-exponenciais e energias de activação..... | 28 |
| Tabela 3.2 | Constantes pré-exponenciais de adsorção e entalpias de adsorção... | 29 |
| Tabela 4.1 | Principais parâmetros geométricos..... | 32 |
| Tabela 5.1 | Condições operacionais de referência..... | 38 |
| Tabela 5.2 | Parâmetros do modelo de permeação do hidrogénio..... | 39 |
| Tabela 6.1 | Principais parâmetros para o modelo não isotérmico..... | 60 |

1- Introdução

O hidrogénio, (símbolo H), é de todos os elementos químicos o mais simples, e foi reconhecido como um elemento químico em 1766 por Henry Cavendish, e mais tarde Antoine Lavoisier daria o nome pelo qual o conhecemos.

O hidrogénio é o elemento mais abundante na natureza e, embora não exista isoladamente, faz parte da constituição de um grande número de compostos, podendo ser produzido de várias formas e a partir de várias fontes. Esta versatilidade pode ser encarada como um factor impulsionador para o desenvolvimento de tecnologias associadas ao hidrogénio. Os seus átomos são constituídos por um único electrão em torno do núcleo, que é um único protão. As suas forças de ionização são baixas, o que permite extrair o electrão em órbita, electrão esse que é suficiente para produzir uma corrente eléctrica, desde que se disponha de um fluxo constante de hidrogénio e algo capaz de promover a sua ionização.

Actualmente, a produção de hidrogénio é feita principalmente a partir de combustíveis fósseis. Em termos industriais, o hidrogénio é produzido a partir da reformação por vapor do gás natural, processo também conhecido como *steam methane reforming*, devido ao metano como principal constituinte do gás natural. Tipicamente associada ao sector químico, (produção de metanol, de amoníaco e ureia, entre outros), a produção de hidrogénio é efectuada nas instalações das próprias indústrias. Apenas cerca de 5% da produção mundial de hidrogénio é comercializada com indústrias próximas do local de produção (Mueller-Langer *et al.*, 2007).

Impulsionada pela escalada dos preços dos combustíveis fósseis, aliada às tensões geopolíticas dos países exportadores de petróleo, prevê-se que a procura de hidrogénio aumente nos próximos anos, face à crescente necessidade de novas fontes energéticas mais eficientes e ambientalmente sustentáveis.

O actual panorama de produção energética baseado na queima de combustíveis fósseis acarreta graves deficiências em termos ambientais, económicos e sociais. A sustentabilidade do sector energético depende fortemente da capacidade de promover alternativas de produção de energia mais eficientes, que reduzam o nível de emissões

poluentes por unidade de energia produzida, que diminuam a dependência da economia das oscilações do preço do petróleo, e que garantam segurança e diversidade no abastecimento.

Nesta mudança do cenário energético, é expectável que o hidrogénio desempenhe um papel significativo, pois apresenta algumas vantagens do ponto de vista energético, permitindo atingir eficiências energéticas superiores às soluções convencionais, quando usado para alimentar células de combustível. Podendo ser utilizado em vários sectores, como nos transportes, na produção estacionária para fornecimento energético a edifícios e na indústria, a sua utilização afigura-se atractiva, uma vez que, quando usado sob a forma pura para produzir energia, as emissões podem reduzir-se a água, líquida ou em forma de vapor, contribuindo assim para a redução da emissão de gases com efeito de estufa.

1.1- Motivação e objectivos

Tal como acontece com a produção actual de energia eléctrica, que assenta no conceito da centralização em grandes centrais termoeléctricas ou hidroeléctricas, também a produção de hidrogénio é efectuada em grandes unidades industriais do sector químico, não tendo significado a sua rede de distribuição, ao contrário da extensa rede de distribuição eléctrica.

Para além das grandes unidades industriais, unidades de reformação por vapor de pequena escala começam a ser alvo de desenvolvimentos, como forma de fornecer hidrogénio directamente para células de combustível e, deste modo, mitigar a problemática associada à sua rede de distribuição e armazenamento. Estas unidades podem ser alimentadas com gás natural ou outros hidrocarbonetos. Esta opção pela produção descentralizada, para além de reduzir as perdas associadas ao transporte, pode representar maior aproveitamento dos recursos locais e segurança no abastecimento.

Neste panorama, começam a surgir vários estudos (Galluci *et al.*, 2006; Galluci *et al.*, 2004; Fernandes *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2005) que apontam para o uso de reactores de membrana, como alternativa ao processo tradicional de reformação por vapor, permitindo obter melhores desempenhos e condições operacionais menos extremas. O uso de membranas de ligas de paládio, (Pd), nomeadamente Pd/Ag, permite produzir hidrogénio

com um elevado grau de pureza, uma vez que esta possibilita a sua separação da mistura reaccional, por permeação.

Este tipo de membranas requer condições de fabrico e funcionamento adequadas, para evitar a sua deterioração devido a impurezas. Introduzindo outros metais ao Pd para formar ligas, é possível aumentar a tolerância das membranas a impurezas (Qi *et al.*, 2007).

Ao contrário da solução tecnológica tradicional, o processo com membrana é muito mais simples em termos processuais, pois todo o sistema reaccional é processado no reactor de membrana, onde a membrana selectiva ao H₂ está em contacto com o catalisador (Galluci *et al.*, 2006).

De acordo com a literatura analisada (Galluci *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2005), as principais vantagens do processo com reactor de membrana em relação ao processo tradicional, prendem-se com o facto daquele poder operar a temperaturas mais baixas, o que pode permitir um maior tempo de vida do catalisador. Adicionalmente, é possível atingir uma conversão de metano superior, comparativamente ao processo tradicional.

Este processo de reformação por vapor baseado em membranas apresenta assim algumas características vantajosas que podem contribuir para o sucesso desta tecnologia nos próximos anos. Uma das futuras possíveis aplicações deste processo subsiste em produzir hidrogénio puro, livre de CO para células de combustível.

No presente trabalho, é proposto realizar uma modelação de um reactor de membrana, de modo a analisar o desempenho obtido neste processo. A bibliografia analisada é muito dispersa em termos de dados sobre o processo, como também em termos de resultados.

1.2- O hidrogénio como vector energético

No nosso planeta não existe hidrogénio livre, estando sempre associado a outros elementos. Torna-se assim necessário recorrer a processos de produção para o obter na forma pura, a partir de outras fontes. Como tal, o hidrogénio não é uma fonte primária de energia mas sim, um vector energético.

1.2.1- A produção de hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido a partir de várias fontes, incluindo renováveis. Para além da reformação por vapor do gás natural, largamente implementado, existem outros processos de produção, nomeadamente a partir de gaseificação de biomassa ou de carvão, reformação de biogás (produzido por digestão anaeróbia), por electrólise da água, e mesmo por produção biológica através de algas e cianobactérias.

Algumas dessas tecnologias ainda não atingiram o estado de maturação desejado. Para o sucesso do hidrogénio na economia energética, torna-se necessário garantir processos de produção eficientes, sustentáveis e competitivos economicamente.

A produção de hidrogénio pode ser classificada com base na fonte primária utilizada para a sua produção, como sendo as fontes não renováveis e as renováveis. Tal como referido anteriormente, as fontes não renováveis constituem actualmente a base para a obtenção de hidrogénio. Os principais processos para a sua produção a partir de fontes não renováveis são a reformação por vapor do gás natural, a oxidação parcial de hidrocarbonetos e a gaseificação de carvão.

Reformação por vapor de gás natural

Sendo o principal processo de produção de hidrogénio a partir de hidrocarbonetos, principalmente o gás natural, encontra-se largamente implementado à escala mundial. Este processo termoquímico baseia-se na reacção endotérmica entre um hidrocarboneto leve, principalmente metano, com uma quantidade em excesso de vapor de água, traduzida genericamente pela reacção 1.1. Esta é realizada a temperaturas elevadas e na presença de um catalisador adequado, normalmente à base de níquel (Ni).



Numa segunda etapa, ocorre uma reacção exotérmica para produção adicional de hidrogénio a partir do monóxido de carbono produzido, ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$), designada por reacção de transferência (*shift reaction*), que tem lugar a temperaturas mais baixas. De acordo com as especificações finais requeridas para o hidrogénio, o processo

carece ainda de uma etapa final de purificação. De referir também que é necessária uma etapa inicial de pré-tratamento antes da reformação, para eliminar vestígios de compostos de enxofre que possam existir no gás natural da alimentação. O processo de reformação por vapor é abordado com mais detalhe no capítulo 2.

Oxidação parcial de hidrocarbonetos

O processo de oxidação parcial, para além de ser aplicado a hidrocarbonetos leves como o gás natural, é muito usado quando se trata de hidrocarbonetos mais pesados, como o caso dos óleos. O hidrocarboneto reage com oxigénio, para produzir hidrogénio segundo a reacção 1.2:



O processo pode ser conduzido sem catalisador, a temperaturas elevadas, na ordem dos 1200 a 1500°C, ou então usando catalisador para activar a reacção, permitindo operar a temperaturas mais baixas. A oxidação parcial não catalítica não necessita da etapa de remoção de vestígios de compostos de enxofre, ao contrário da oxidação catalítica, onde esses compostos poderiam afectar negativamente a acção do catalisador, geralmente à base de níquel ou platina (Liu, 2006).

À semelhança da reformação por vapor, também é possível introduzir uma segunda etapa de conversão adicional de monóxido de carbono, através de uma reacção de transferência, antes da unidade de purificação. Comparando este processo (reacção 1.2) com a reformação por vapor (reacção 1.1), verifica-se que existe menor produção de hidrogénio por molécula de metano na oxidação parcial.

Existe um processo que combina a reformação com a oxidação, isto é, tanto o vapor como o oxidante são alimentados juntamente ao reactor catalítico, no qual a reacção endotérmica de reformação por vapor e a reacção exotérmica de oxidação parcial ocorrem em conjunto, diminuindo a dependência energética do sistema (Liu, 2006).

Gaseificação de carvão

A gaseificação de carvão tem sido implementada com sucesso em regiões que disponham de reservas de carvão e não tenham fácil acesso a gás natural. O carvão é pulverizado de forma a reagir a altas temperaturas com vapor de água e oxigénio (ou ar, no caso de não existir uma unidade de separação de ar). Tipicamente, a alimentação de carvão, que pode estar sob a forma de uma “lama” de carvão/água, é pulverizada a temperaturas próximas dos 1300°C com um fluxo concorrente de oxigénio, num reservatório pressurizado. Este processo decorre num gaseificador, onde é produzido um gás composto por H₂ e CO, juntamente com algum CO₂. O gás contém ainda algum metano e vapor residuais, para além de algumas impurezas de enxofre como o H₂S (Mueller-Langer *et al.*, 2007).

O gás proveniente do gaseificador passa depois um processo de reacção de transferência e, posteriormente, por uma unidade de purificação. No entanto existem algumas diferenças em relação a estas etapas no caso da reformação por vapor. Na gaseificação de carvão o processo é mais complexo, devido à necessidade adicional de remover partículas, pó e compostos de enxofre. A este facto acresce um maior pré-tratamento para preparar a “lama” de carvão para pulverizar no gaseificador.

Dado o problema de sustentabilidade ambiental que as fontes não renováveis acarretam, tem-se vindo a assistir nos últimos tempos a um crescente interesse em produzir hidrogénio a partir de fontes renováveis. Os principais processos de produção a partir de recursos renováveis são a gaseificação de biomassa, a produção a partir de biogás, a produção biológica, e por electrólise.

Gaseificação de biomassa

Embora este processo tenha algumas semelhanças com a gaseificação de carvão, é um pouco mais complexo, pois a variabilidade das propriedades físico-químicas da biomassa usada na alimentação obriga a alguma flexibilidade do sistema processual. Esta tecnologia ainda está em desenvolvimento.

A gaseificação promove a oxidação parcial da biomassa a altas temperaturas (da ordem dos 800°C), na presença de oxigénio puro ou fornecido pelo ar. Como resultado há a formação de um gás combustível, composto principalmente por CO e H₂. Pode ainda conter, embora em menores quantidades, CO₂ e metano. Além do gás, são ainda produzidos alguns resíduos sólidos de carvão. A composição do gás produzido varia consideravelmente com o tipo de biomassa usada e condições do processo de gaseificação. Este, se a sua composição o justificar, pode depois passar por um processo de reformação por vapor para maior produção de hidrogénio. Para maximizar essa produção, o monóxido de carbono é convertido, através de uma reacção de transferência (*shift*), em hidrogénio adicional.

Gaseificadores que utilizam ar directo produzem gases com um menor poder energético, devido a este possuir uma fracção final considerável de azoto. Este facto leva à necessidade de maior tratamento e manipulação do gás. Os sistemas que recorrem a injeção directa de oxigénio produzem um gás de maior qualidade com concentrações mais elevadas de hidrogénio e monóxido de carbono, reduzindo a percentagem de outros contaminantes. Usando gaseificadores de leito fluidizado junto com catalisadores adequados, é possível atingir concentrações de hidrogénio entre 50 a 60% em volume para determinados tipos específicos de biomassa usada na alimentação do processo (Ni *et al.*, 2006).

A formação de carvão e alcatrão durante o processo de gaseificação constitui um factor adverso à produção adicional de hidrogénio através do processo de reformação por vapor. Para minimizar esse facto, é necessária uma concepção adequada do gaseificador, a inclusão de aditivos ou catalisadores, bem como uma optimização das condições operatórias, nomeadamente a temperatura e o tempo de residência. Outro problema reside na formação de cinzas durante o processo, que pode causar deposição, aglomeração e incrustações.

Produção a partir de biogás

O hidrogénio pode ser obtido a partir de biogás, através de reformação por vapor. Este processo tem sido alvo de estudos nos últimos tempos, como forma de aproveitar

energeticamente o biogás produzido, resultante do tratamento de resíduos orgânicos ou ainda do depósito de resíduos em aterros.

O biogás é produzido por um processo bioquímico (digestão anaeróbia), no qual vários tipos de bactérias decompõem a biomassa na ausência de oxigénio. O processo envolve um ecossistema complexo, com a intervenção de uma comunidade microbiana heterogénea, decorrendo em quatro etapas fundamentais – a hidrólise, a acidogénese, a acetogénese e a metanogénese. O tempo de residência no digestor anaeróbio varia com o tipo e a quantidade de material introduzido na alimentação e também com a temperatura.

A matéria-prima utilizada na digestão anaeróbia pode ser bastante variada, incluindo resíduos orgânicos, tanto industriais como resultantes da actividade agrícola, resíduos sólidos municipais, resíduos de explorações pecuárias, entre outros.

O biogás obtido no final da decomposição anaeróbia é constituído principalmente por metano (podendo chegar aos 65%) (Peppley, 2006) e dióxido de carbono, contendo ainda quantidades mais reduzidas de outros compostos. Este pode ser usado directamente como gás combustível para produzir energia, por meio de um processo tradicional, ou pode igualmente ser aproveitado como fonte de produção de hidrogénio, recorrendo a um processo de reformação por vapor. O hidrogénio produzido pode ser usado na alimentação de células de combustível para produção de energia.

Os aterros largamente implementados na sociedade actual constituem uma fonte de produção de biogás. Na maioria dos aterros, os resíduos depositados têm um conteúdo relativamente elevado de matéria orgânica. Logo após a deposição dos resíduos, ocorre alguma decomposição aeróbia dos compostos orgânicos com consumo de oxigénio. Uma vez esgotado o oxigénio, estão reunidas as condições para se processar a decomposição anaeróbia, na qual é produzido o biogás, com já foi referido.

A composição do biogás (*landfill gas*) obtido depende das condições individuais de cada aterro, e é tipicamente cerca de 50% de metano. A fracção restante é composta maioritariamente por dióxido de carbono (que pode chegar aos 45%), por azoto (aproximadamente 5%), e ainda por quantidades menores de oxigénio e outros gases contaminantes, designados por NMOC (*non-methane organic compounds*) (Agni-Inc Advanced Energy Technology, 2007).

Após a sua extracção, por vezes, o gás proveniente de aterro contém alguns contaminantes que necessitam de ser removidos, antes de se recorrer a um processo de reformação por vapor para produção de hidrogénio.

Este processo está dependente dos avanços tecnológicos associados à reformação por vapor.

Produção biológica

O hidrogénio é um sub-produto natural e transitório de várias reacções bioquímicas microbianas, principalmente, em processos de fermentação anaeróbia. Adicionalmente, alguns microrganismos podem sintetizar enzimas que produzem hidrogénio a partir da água na presença de energia solar. As algas verdes e as cianobactérias são exemplos destes microrganismos que sintetizam hidrogenases e, assim, têm a capacidade de produzir hidrogénio. Esta tecnologia fotobiológica é promissora, mas necessita de melhoramentos.

O metabolismo destes organismos leva à produção de oxigénio e as enzimas produtoras de hidrogénio são sensíveis ao oxigénio sendo um factor limitante à produção de hidrogénio. A procura de organismos naturalmente mais tolerantes ao oxigénio e a criação de organismos geneticamente modificados, com a capacidade de manter a produção de hidrogénio na presença de oxigénio, são estudos actualmente em curso. Outra das estratégias em desenvolvimento é a criação de um novo sistema, em algas, em que a privação de sulfato permite a existência de um ciclo que oscila entre uma fase de crescimento fotossintética e outra fase de produção de hidrogénio.

Electrólise

A electrólise é um processo que separa os elementos químicos de um composto por meio da aplicação de uma corrente eléctrica – no caso da electrólise da água, oxigénio e hidrogénio. A produção de hidrogénio através deste processo é diminuta, uma vez que é necessário fornecer uma grande quantidade de energia, tornando o processo muito dispendioso.

Para a produção de hidrogénio por electrólise ser economicamente viável, é necessária uma fonte de electricidade renovável barata. De entre as várias tecnologias com

recurso a fontes renováveis, a energia eólica afigura-se como a menos dispendiosa e, assim, deverá ser esta que mais facilmente se adaptará ao processo, canalizando-se a energia gerada pela rotação da turbina eólica para a electrólise.

Uma solução para melhorar a electrólise é utilizar sistemas de electrólise de membrana de troca de protão, PEM (*proton exchange membrane*), que consistem numa membrana intercalada entre dois eléctrodos em placa revestidos com catalisador. No eléctrodo carregado positivamente (ânodo), a água é desdobrada em protões (H^+), electrões (e^-) e oxigénio. O oxigénio é recolhido ou libertado, e os electrões movem-se através de um circuito externo sob a influência de um campo eléctrico aplicado. Os protões movem-se através da membrana e combinam-se com os electrões no eléctrodo carregado negativamente (cátodo) para formar H_2 (National Renewable Energy Laboratory, 2008).

Como forma de utilizar a energia solar em vez da energia eólica, pode-se utilizar um sistema de produção de hidrogénio que integra material fotovoltaico com um sistema de electrólise para produzir hidrogénio directamente a partir da água, usando apenas a luz do sol. Este sistema oferece muitos benefícios em relação aos processos de em que as células fotovoltaicas e o sistema de electrólise são componentes separados do sistema. Combinando os dois componentes num dispositivo único, pode-se aumentar a eficiência do processo, reduzindo o custo do hidrogénio produzido.

O sistema básico integrado consiste em dois eléctrodos – um eléctrodo semiconductor e um eléctrodo metálico de platina – imersos num electrólito aquoso. Mas, em vez de usar electricidade a partir de uma fonte externa como a energia eólica, o semiconductor absorve energia luminosa e gera a corrente eléctrica que conduz a reacção de electrólise, separando água em hidrogénio à superfície do semiconductor e oxigénio à superfície do eléctrodo metálico.

Embora simples no conceito, o desafio está em encontrar um material semiconductor que possa conduzir este processo num único passo. Para ser viável, o sistema de aproveitamento de luz deve possuir a energia correcta para conduzir a electrólise e o sistema deve ser estável num ambiente aquoso (National Renewable Energy Laboratory, 2008).

Estas tecnologias carecem ainda de vários progressos, sendo desta forma necessário continuar os estudos neste domínio, de forma a garantir processos de produção competitivos.

1.2.2- Armazenamento de hidrogénio

Ao contrário da electricidade final, o hidrogénio é relativamente mais fácil de armazenar, embora ainda não esteja em condições de suplantar os actuais combustíveis líquidos neste aspecto.

As duas principais tecnologias de armazenamento de hidrogénio usualmente aplicadas são o armazenamento a alta pressão e temperatura ambiente ou o armazenamento do líquido a cerca de -253°C e pressão baixa. No entanto estes métodos comportam algumas limitações.

O hidrogénio pode ser comprimido em tanques de alta pressão capazes de suportar a pressão interna do gás comprimido. Nestes sistemas, o espaço que o gás comprimido ocupa é normalmente grande tendo uma densidade de energia (energia por unidade de volume) baixa. Além disso, a energia dispendida na compressão constituem as principais dificuldades associadas a esta tecnologia.

De forma a melhorar significativamente a viabilidade, desta tecnologia, torna-se necessário desenvolver novos processos que permitam reduzir o custo de produção do tanque de alta pressão e garantir que estes suportem maior pressão do gás armazenado.

Nos sistemas de armazenamento de hidrogénio líquido a baixa pressão, é necessário garantir uma temperatura bastante baixa no interior do tanque, cerca de -253°C , sendo necessário gastar energia para proceder à liquefacção do hidrogénio. Este é um factor que torna este sistema menos eficiente em termos energéticos apesar de termos maior densidade energética.

Torna-se então necessário garantir um eficaz isolamento do tanque de modo a evitar o aumento da temperatura que provocaria a passagem do hidrogénio ao estado gasoso e conseqüente evaporação. Os materiais utilizados no fabrico destes tanques têm de ser compatíveis com as baixas temperaturas praticadas, o que encarece o processo.

Actualmente, os estudos nesta área estão focados em sistemas químicos de armazenamento de hidrogénio que utilizam materiais que retêm o hidrogénio e que o podem libertar através do fornecimento de calor ou por reacção química. Estas novas tecnologias, ainda em fase de desenvolvimento, podem constituir a alternativa aos tradicionais sistemas de armazenamento de hidrogénio gasoso comprimido ou líquido.

Entre estas tecnologias, estão os designados tanques de hidretos metálicos (*metal hydride*) que são combinações específicas de ligas metálicas que têm a capacidade de reter o hidrogénio e de o libertar com um grau de pureza elevado, tanto à temperatura ambiente como através do fornecimento de calor. Este método faz uso da propriedade do hidrogénio se combinar reversivelmente com metais ou ligas metálicas formando hidretos. Tem a vantagem de operar a baixa pressão, no entanto a capacidade de armazenamento de hidrogénio é reduzida em função do peso total do tanque. O tempo de vida destes tanques depende da pureza do hidrogénio armazenado, uma vez que também absorvem qualquer impureza introduzida no tanque pelo hidrogénio, que reduzirá a capacidade de absorção de hidrogénio.

O armazenamento de hidrogénio em materiais constituídos por estruturas nanométricas de carbono, designados por nanotubos de carbono, é uma das tecnologias mais promissoras neste campo, pois permite uma maior capacidade de armazenamento. Os nanotubos podem ser constituídos por uma camada cilíndrica (nanotubos de parede única), ou constituídos por vários cilindros concêntricos (nanotubos de parede múltipla).

Neste tipo de estruturas cilíndricas à escala nanométrica, o processo que rege o armazenamento de hidrogénio é a adsorção gás-sólido, que é favorecido pelas características existentes nestas estruturas, como sendo uma boa relação entre a superfície activa e o volume total bem como um percurso difusivo curto. Para otimizar a capacidade de adsorção de hidrogénio, é necessário compreender todo o mecanismo de ligação do hidrogénio à superfície de carbono. A energia de ligação deve possibilitar uma forte mas também reversível fixação do hidrogénio, e a quantidade de pontos de ligação deve ser suficiente para fixar uma fracção aceitável de hidrogénio.

Segundo o *National Renewable Energy Laboratory*, a presença de espécies catalíticas introduzidas na estrutura do nanotubo permitem moldar as suas propriedades e desempenho, conseguindo aumentar a capacidade de armazenamento. As forças atractivas que os átomos de carbono exercem sobrepõem-se devido à configuração curva da estrutura permitindo que um maior número de átomos de carbono interaja com o hidrogénio. Como resultado, baixa a energia de activação necessária para a adição de hidrogénio. O catalisador que se encontra em contacto com as paredes do nanotubo, dissocia as moléculas do hidrogénio em átomos de hidrogénio, que se difunde depois para o nanotubo onde se

liga reversivelmente aos átomos de carbono, ficando armazenado (National Renewable Energy Laboratory, 2008).

Apesar de promissoras, estas tecnologias encontram-se ainda em fase de investigação, carecendo de novos desenvolvimentos para se tornarem viáveis nas condições de utilização, nomeadamente quando se associa o hidrogénio como vector energético no sector dos transportes.

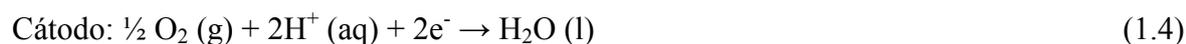
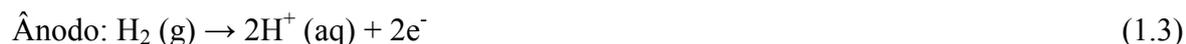
1.2.3- Aplicações (células de combustível)

A principal aplicação final do hidrogénio com a finalidade de obtenção de energia é na alimentação de células de combustível. Esta é um dispositivo electroquímico que converte energia química em energia eléctrica, funcionando sem combustão interna.

Tipicamente estes dispositivos combinam o hidrogénio (combustível) com o oxigénio (oxidante) do ar para produzir electricidade, calor e água, ocorrendo um processo inverso da electrólise da água, o que torna esta tecnologia bastante atractiva em termos de emissões de produtos poluentes. Também em termos de eficiência global, as células de combustível são superiores às soluções tradicionais, como o caso dos motores de combustão interna.

As células de combustível do tipo PEMFC (*proton exchange membrane fuel cell*) são as que têm apresentado mais progressos e aplicações nos últimos tempos. A sua eficiência elevada, temperatura de operação baixa e o facto de as emissões se reduzirem a água, são factores atractivos à sua larga utilização.

Neste tipo de célula de combustível o hidrogénio é fornecido ao eléctrodo negativo, onde ocorre a libertação dos electrões dos átomos de hidrogénio, que se transformam em protões (íões H^+), na presença do catalisador de platina. Os electrões libertados são usados para formar uma corrente eléctrica. Os protões são conduzidos do eléctrodo negativo (ânodo) para o eléctrodo positivo (cátodo) através de uma membrana de permuta de protões que constitui o electrólito da célula. Aí, combinam-se com o oxigénio formando água. As reacções que se ocorrem numa PEMFC são:



O esquema de funcionamento de uma célula de combustível do tipo PEMFC encontra-se esquematizado na Figura 1.1.

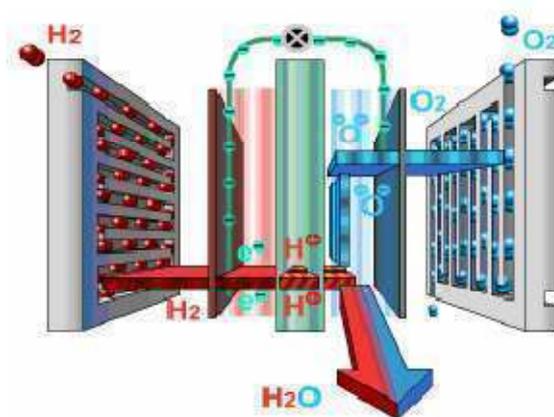


Figura 1.1- Esquema do funcionamento de uma PEMFC (Carvalho, 2006).

Os vários parâmetros que afectam a performance da PEMFC são a temperatura de operação, pressão, caudal dos reagentes e os níveis de humidade dos gases reagentes.

A gestão da água na célula de combustível é um dos factores fulcrais no projecto e operação das PEMFC, uma vez que, se a água gerada durante o decurso operacional da célula de combustível, não for removida do cátodo a uma taxa suficiente pode causar um efeito de inundação. Este fenómeno resulta numa redução de eficiência no transporte de iões. A insuficiência de líquido leva à desidratação da membrana que provoca a ausência de líquido de “ligação” entre os eléctrodos e a membrana, reduzindo a durabilidade do sistema.

A reacção numa única unidade de célula de combustível produz apenas cerca de 0,7 volts, pelo que são conectadas várias unidades em série para conseguir atingir um nível funcional no output da célula de combustível como um todo (Carvalho, 2006).

Os diferentes tipos de células de combustível são os seguintes:

- PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*);
- AFC (*Alkaline Fuel Cell*);

- PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*);
- MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*);
- SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*);

As principais características para cada um dos diversos tipos de células de combustível encontram-se sintetizadas na Figura 1.2.

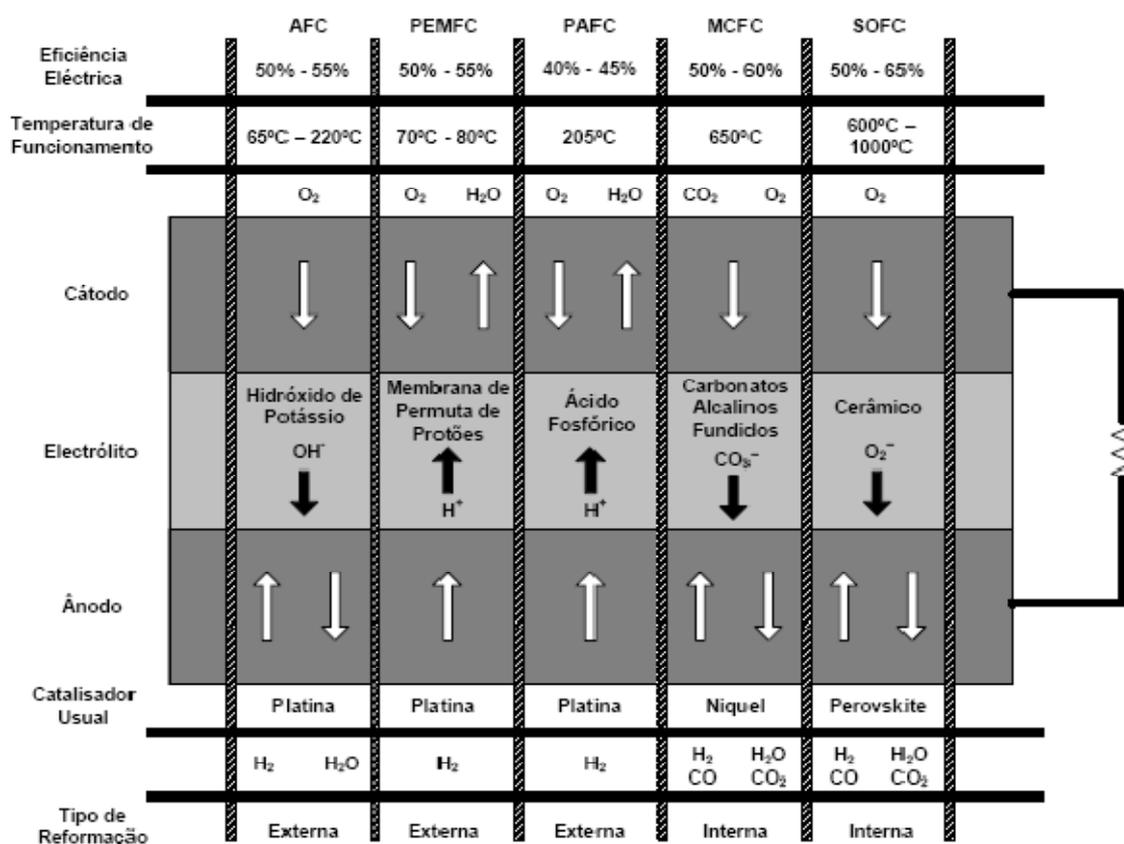


Figura 1.2- Diversos tipos de células de combustível. (Carvalho, 2006).

As células de combustível podem ser aplicadas para a geração estacionária de energia recorrendo a soluções de cogeração baseadas na produção combinada de energia eléctrica e calor, possibilitando um aumento da eficiência energética global (eléctrica e térmica) relativamente às soluções não integradas. Para aumentar a eficiência a solução de cogeração baseada em células de combustível deve ser analisada integralmente, incluindo a etapa de reformação.

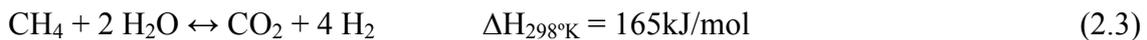
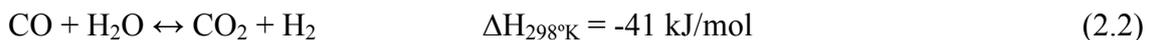
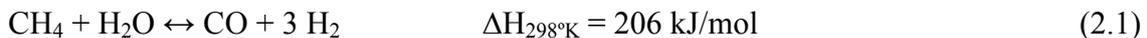
As células de combustível têm igualmente aplicação nos meios de transporte para a geração de energia em substituição do motor de combustão interna tradicional. Para além

disso podem ainda ser utilizadas para alimentar equipamentos electrónicos em substituição às convencionais baterias.

2- Reformação por vapor

A reformação por vapor (*steam reforming*) é neste momento o método mais usual e eficiente do ponto de vista económico para produzir hidrogénio a partir de hidrocarbonetos, fazendo-os reagir com vapor a temperaturas elevadas, na presença de um catalisador adequado. Em termos industriais o hidrogénio é produzido a partir da reformação do gás natural, processo também conhecido como *steam methane reforming*, devido ao metano como principal constituinte do gás natural.

A reformação por vapor do metano é traduzida pelo seguinte sistema reaccional:



2.1- Processo tradicional

O processo tradicional de reformação é usado na indústria química há várias décadas e como tal constitui uma tecnologia bem implementada e optimizada. Globalmente a unidade de reformação por vapor inclui três etapas, o reformador, o reactor de transferência (*shift reaction*) e a unidade de purificação, normalmente constituído por um sistema PSA (*Pressure Swing Adsorption*) (Figura 2.1).

A primeira etapa deste processo é tipicamente realizada em longos reactores tubulares contendo um catalisador à base de níquel. Os tubos encontram-se inseridos em enormes fornalhas de forma a fornecer o calor necessário à reacção endotérmica, equações (2.1) e (2.3), que ocorre a elevadas temperaturas, da ordem dos 800-900°C, e numa gama de pressão de 10 a 40 bar (Sjardin *et al.*, 2006).

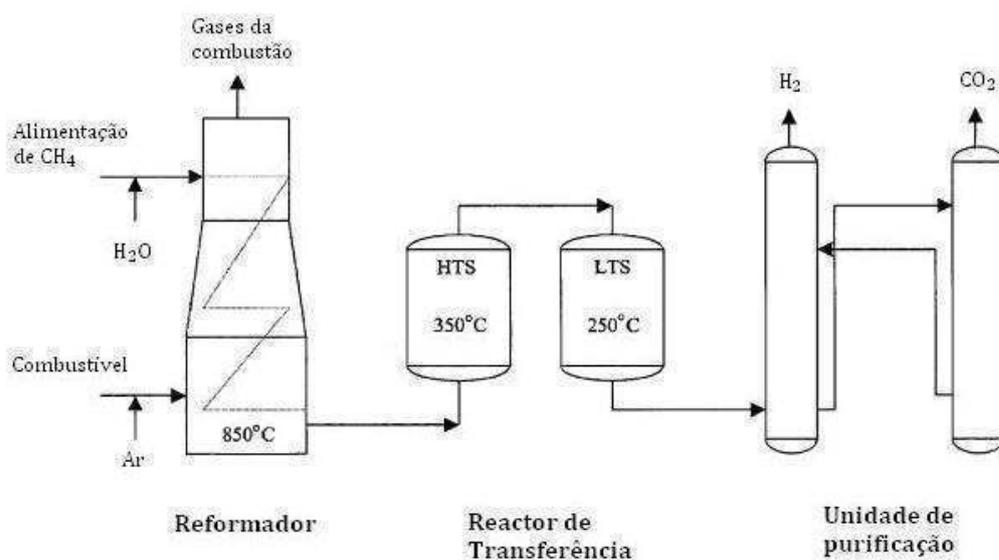


Figura 2.1- Etapas do processo tradicional de reformação (adaptado, Barelli *et al*, 2008)

À saída do reformador, a corrente gasosa contém hidrogénio com apenas cerca de 75% de pureza, (Barelli *et al*, 2008) sendo depois encaminhadas para o reactor de transferência.

Esta segunda etapa consiste na conversão adicional do monóxido de carbono em hidrogénio, segundo a equação 2.2 (reação de transferência ou *shift*), que é favorecida por temperaturas mais baixas. São normalmente utilizados dois reactores em série, a alta e baixa temperatura (*HTS – High Temperature Shift e LTS - Low Temperature Shift*).

O gás resultante do processo de transferência é constituído maioritariamente por H₂ e CO₂, incorporando ainda algumas impurezas, como metano e monóxido de carbono não convertido. No caso do sistema de reformação se destinar a alimentar pilhas de combustível, os níveis de monóxido de carbono, assim como compostos de enxofre, têm de ser bastante baixos para não danificar as membranas existentes na pilha. Quando a alimentação contém algumas impurezas de compostos de enxofre, estes têm de ser retirados num pré-tratamento, antes do processo de reformação, simplificando muito a purificação final do hidrogénio. Essa eliminação é realizada por absorção desses compostos em contacto com óxido de zinco (Mueller-Langer *et al.*, 2007).

Para atingir as especificações de pureza necessárias à utilização final, o gás passa então por uma unidade de purificação. A tecnologia usualmente adoptada neste processo é o PSA, que possibilita atingir purezas próximas dos 99%. Este processo baseia-se no facto

de sob pressão, os gases tenderem a ser adsorvidos em determinadas superfícies sólidas. Diferentes gases têm diferentes afinidades para diferentes superfícies de materiais adsorventes. Quando a pressão é reduzida, o gás liberta-se. A escolha dos materiais adsorventes permite fazer uma selecção de quais os tipos de gases que deixam passar ou aqueles que adsorvem. Através da alternada pressurização e despressurização de recipientes contendo materiais adsorventes, é então possível separar os gases da mistura gasosa. Os materiais adsorventes mais utilizados são o carbono activado, gel de sílica (SiO_2) ou de alumina (Al_2O_3) e ainda cristais de zeólitos (Carvalho, 2006).

Para além do produto de hidrogénio puro, é possível retirar do sistema PSA uma corrente de gás a baixa pressão, que contém todas as impurezas presentes na alimentação do sistema e algum do hidrogénio usado na regeneração do adsorvente. Este gás tem um elevado poder calorífico e é usado como combustível na fornalha do reformador, fornecendo uma parte significativa das necessidades energéticas. (Agni-Inc Advanced Energy Technology, 2007).

O processo tradicional tem algumas limitações, nomeadamente devido à reversibilidade das reacções do processo, que assim limitam a produção de hidrogénio ao limite do equilíbrio termodinâmico. A formação de carbono provoca a desactivação do catalisador baixando a eficiência do reformador. Devido ao carácter endotérmico da reacção de reformação, a operação tem de ser conduzida a temperaturas extremamente elevadas, levando à necessidade de uma grande fonte de calor externa (fornalha), com elevados consumos energéticos (Chen et al., 2007). Por fim, há ainda as questões ambientais no que concerne à emissão de NO_x e gases de efeito de estufa resultantes da queima de combustível na fornalha.

2.2- Processo com reactor de membrana

Como forma de melhorar o processo de reformação, têm sido propostas algumas soluções tecnológicas baseadas em reactores de membrana. Neste tipo de reactores, a membrana encontra-se no interior do tubo, de forma concêntrica, dividindo-o em duas zonas. A alimentação é introduzida na zona de reacção, onde se processa o sistema reaccional na presença do catalisador, e que é traduzido pelas três equações 2.1, 2.2 e 2.3

em simultâneo. À medida que o hidrogénio é produzido, vai sendo retirado da zona de reacção por permeação através da membrana, que separa fisicamente as duas zonas. Este é recolhido na zona de permeação onde circula o gás de arraste, em co-corrente ou contra-corrente (Figura 2.2).

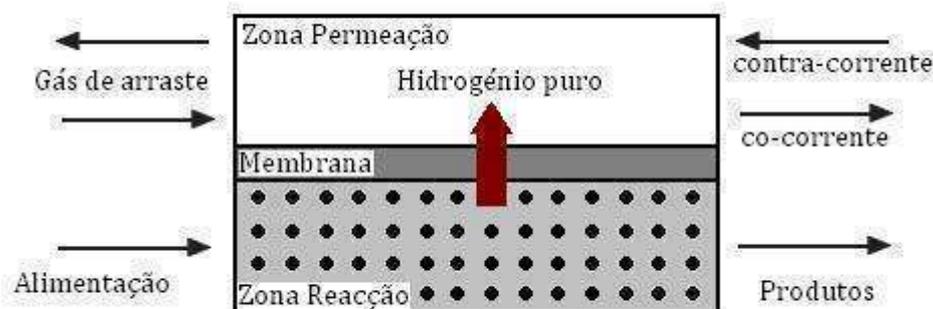


Figura 2.2- Funcionamento do reactor de membrana.

A contínua remoção de hidrogénio da mistura reaccional permite deslocar o equilíbrio químico no sentido da formação de produtos, de acordo com o princípio de Le Chatelier, aumentando a conversão de metano atingida no reactor. Assim, é possível ter reacção e separação num único passo. Esta vantagem permite simplificar o processo englobando as três etapas do processo tradicional num único reactor de membrana (Figura 2.3).

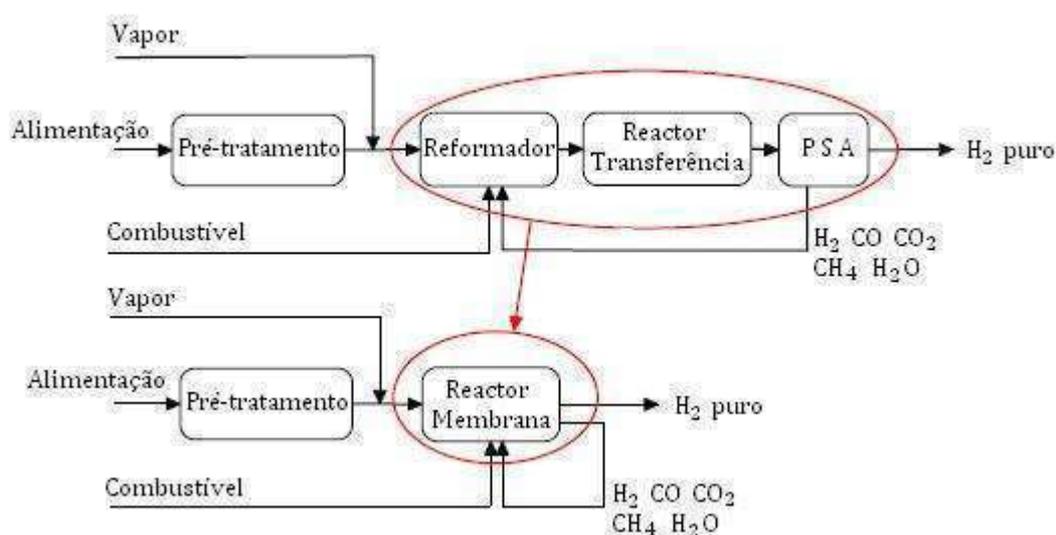


Figura 2.3- Simplificação do processo tradicional com reactor de membrana (Adaptado, Sjardin et al., 2006)

Estudos efectuados neste domínio, (Galluci, *et al.*, 2006; Yu, *et al.*, 2005; Galluci, *et al.*, 2004) indicam que o processo baseado em reactores de membrana permite alcançar melhores resultados, ao mesmo tempo que se consegue uma poupança energética. O facto de ser possível operar a mais baixa temperatura, para além de significar uma redução das necessidades energéticas na fornalha e, conseqüentemente, menores emissões gasosas, permite ainda aumentar o tempo de vida do catalisador. O processo em que o gás de arraste circula em contra corrente, permite ainda obter melhores resultados que em corrente paralela nas mesmas condições.

O desempenho da membrana é um parâmetro crucial nesta tecnologia. O paládio (Pd) apresenta a propriedade de conseguir dissolver grandes quantidades de hidrogénio, sendo o material mais adequado para aplicações de separação, acumulação e purificação de hidrogénio (Zheludkevich *et al.*, 2008). As membranas de Pd são as mais utilizadas pois apresentam boa permeabilidade e uma selectividade infinita ao hidrogénio; no entanto, a utilização de membranas de Pd puro para separação de hidrogénio, abaixo dos 573K, acarreta alguns problemas devido à expansão da estrutura causada pelo hidrogénio dissolvido (Nam *et al.*, 2001).

Para aumentar a permeabilidade, aumentando a tolerância à presença de impurezas de H₂S, e ainda reduzir o efeito de *hydrogen embrittlement* (fenómeno segundo o qual vários metais se tornam frágeis, podendo quebrar, por exposição ao hidrogénio), usualmente é utilizada uma liga de Pd/Ag. A presença de prata na estrutura da membrana aumenta a sua durabilidade e a permeação ao hidrogénio, sem comprometer a sua selectividade. A percentagem óptima de Ag é cerca de 23% (Bosko *et al.*, 2007). Para além da prata, também o cobre pode ser utilizado, embora o seja menos frequentemente.

Tipicamente, uma fina camada de liga de Pd é depositada num suporte cerâmico ou metálico poroso, como forma de diminuir a espessura da liga de Pd, aumentando o fluxo de hidrogénio, reduzindo ainda a quantidade de Pd utilizada (Nobuhiko *et al.*, 2008). A estrutura do suporte utilizado tem efeito sobre a permeabilidade e estabilidade da membrana. É requerido um suporte com boa estabilidade térmica e mecânica, de forma a permitir reduzir a espessura da membrana sem comprometer a sua estabilidade. Uma baixa rugosidade da superfície do suporte poroso é essencial para facilitar a deposição da liga de Pd sem quaisquer defeitos.

Os suportes metálicos, como o aço inoxidável, apresentam geralmente coeficientes de expansão térmicos ligeiramente mais próximos do coeficiente de expansão térmico da liga metálica de Pd que constitui a membrana que os suportes cerâmicos, razão pela qual estes últimos suportes são preteridos quando a temperatura de operação é bastante elevada.

A estrutura da membrana é na maioria dos casos constituída por várias camadas, sendo que a primeira camada, colocada directamente sobre o suporte, actua como uma barreira de difusão. Esta barreira tem a função de prevenir qualquer alteração na composição da liga metálica na membrana, devido a interdifusão atómica dos metais entre a liga de Pd e o substrato do suporte metálico, que pode ocorrer a altas temperaturas diminuindo o fluxo de hidrogénio através da liga (Bosko et al., 2007).

A força directriz para a permeação de hidrogénio é fornecida pela diferença da pressão parcial do hidrogénio entre os dois lados da membrana, mais precisamente a diferença da raiz quadrada das pressões parciais. O mecanismo de permeação do hidrogénio através da membrana envolve os passos seguintes (Zheludkevich et al., 2008):

- 1- Absorção física das moléculas de hidrogénio.
- 2- Dissociação das moléculas em átomos, seguida de sorção química
- 3- Transição dos átomos de hidrogénio para a estrutura do metal.
- 4- Difusão do hidrogénio através do metal.
- 5- Transferência dos átomos de hidrogénio para a outra superfície da membrana.
- 6- Recombinação dos átomos nessa superfície.
- 7- Desorção das moléculas de hidrogénio.

O mecanismo encontra-se ilustrado na Figura 2.4.

Assumindo a membrana como não porosa e não apresentando quaisquer defeitos de construção, torna-se possível obter hidrogénio puro.

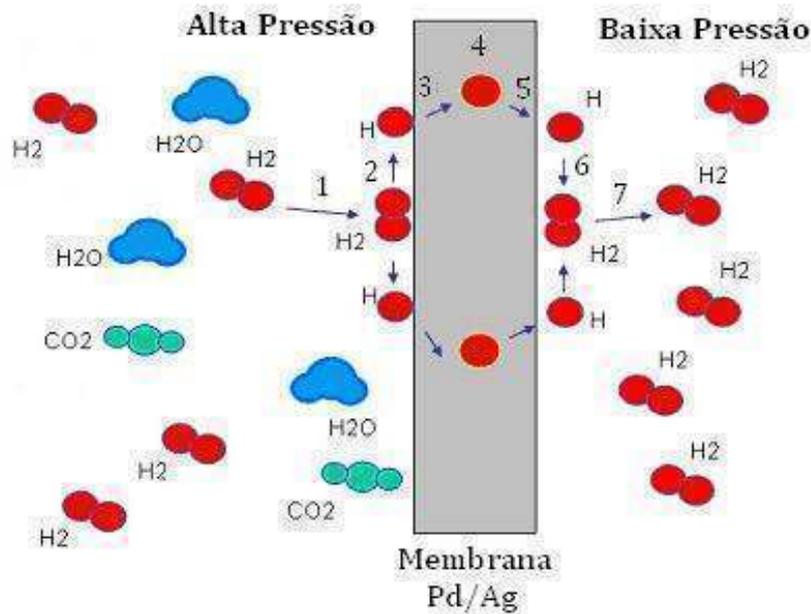


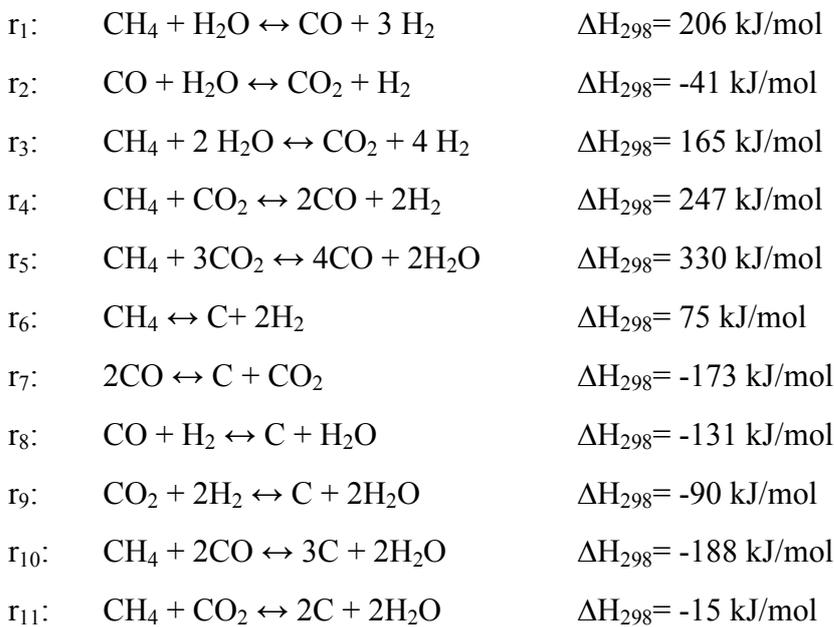
Figura 2.4- Permeação do hidrogénio através da membrana (adaptado de Johnson Matthey: catalysts, precious metals and speciality chemicals company, 2008)

As membranas baseadas em Pd apresentam selectividades para o hidrogénio extremamente elevadas, mas têm custos associados elevados e apresentam alguma instabilidade térmica e química. Por outro lado, as membranas cerâmicas constituem uma alternativa, por apresentarem custos mais baixos e maior estabilidade; no entanto, têm a desvantagem de apresentarem selectividades ao hidrogénio mais baixas permitindo a difusão de outros compostos nomeadamente de vapor de água, tornando o processo global de operação do reactor membrana menos eficiente.

Para tornar esta tecnologia atractiva, é necessário desenvolver membranas estáveis a altas temperaturas, usando o mínimo de Pd possível, para serem mais competitivas economicamente.

3- Modelo cinético

O modelo cinético para a reformação catalítica por vapor do metano foi estudado por Xu e Froment (1989), usando um catalisador de níquel, (Ni/MgAl₂O₄), comumente utilizado neste processo. As reacções possíveis no processo de reformação do metano são as seguintes:



Da análise termodinâmica efectuada às possíveis reacções que podem ocorrer entre os compostos presentes no sistema, concluíram que o processo pode ser descrito basicamente pelas três reacções r₁, r₂ e r₃.

Nos mecanismos propostos consideraram que:

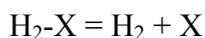
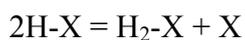
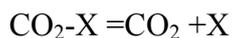
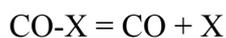
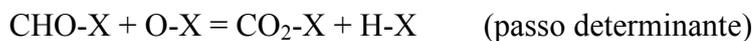
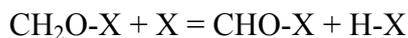
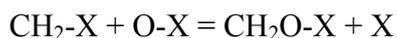
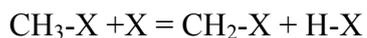
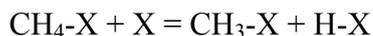
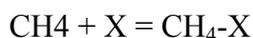
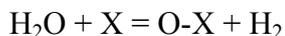
- O vapor (H₂O) reage com a superfície do catalisador de níquel permitindo a adsorção do oxigénio e do hidrogénio gasoso.
- O metano é adsorvido na superfície do catalisador, reagindo com o oxigénio adsorvido, ou sendo dissociado para formar radicais como CH₃-X, CH₂-X, CH-X e C-X.
- A concentração destes radicais contendo carbono é muito mais baixa que a concentração total dos sítios activos.

- O oxigénio adsorvido e o carbono contendo radicais reagem para formar X-CH₂O, X-CHO ou X-CO e X-CO₂.

- O hidrogénio formado é libertado sob a forma gasosa, ou está em equilíbrio com H-X ou H₂-X.

Em todos os esquemas reaccionais ponderaram a existência de um passo para as reacções r₁, r₂ e r₃, potencialmente mais lento que os outros passos, sendo esse o passo determinante para a velocidade de reacção.

No seu trabalho propuseram o seguinte mecanismo, para descrever o esquema triangular das reacções r₁, r₂ e r₃ ilustrado na Figura 3.1.



onde X representa a superfície activa do catalisador.

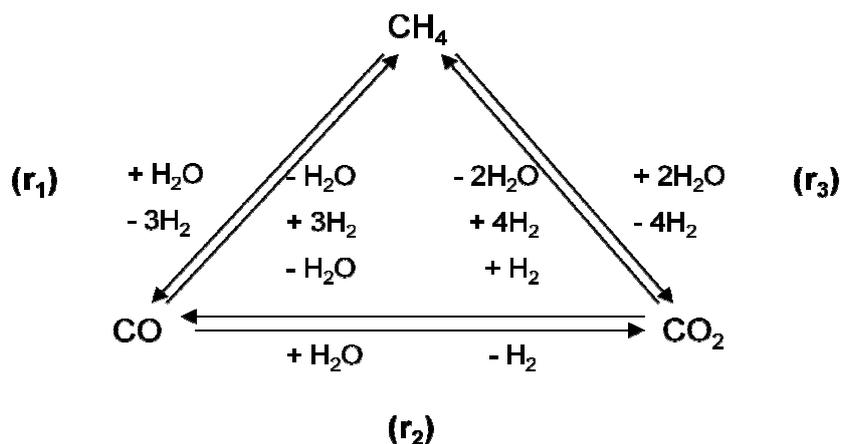


Figura 3.1 – Esquema reaccional do processo (Xu et al., 1989).

Segundo Xu e Froment (1989), as velocidades de reacção foram escritas para a concentração das espécies adsorvidas. As expressões foram depois desenvolvidas através de relações de equilíbrio de Langmuir e um balanço aos sítios activos, permitindo ter as velocidades de reacção em termos das pressões parciais da fase gasosa.

As correspondentes velocidades de reacção obtidas para as reacções são dadas pelas equações 3.1, 3.2 e 3.3.

O denominador aparece devido à adsorção das espécies reactivas. Uma vez que foi assumido que as três reacções têm lugar nos mesmos sítios activos as três velocidades de reacção têm o mesmo denominador.

Nas equações 3.1 à 3.4, p_i representa a pressão parcial do composto i ($i = \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4$), dada pelo produto da fracção molar de cada composto pela pressão total na zona de reacção.

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \left[p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{Keq_1} \right]}{DEN^2} \quad (3.1)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \left[p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{Keq_2} \right]}{DEN^2} \quad (3.2)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}^{3.5}} \left[p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{Keq_3} \right]}{DEN^2} \quad (3.3)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (3.4)$$

As constantes cinéticas (k_j) para as reacções j ($j = 1, 2, 3$) são dadas pela equação 3.5.

$$k_j = k_{0j} \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{R T}\right) \quad (3.5)$$

As constantes pré-exponenciais de velocidade de reacção (k_{0j}) e as energias de activação (E_j) encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Constantes pré-exponenciais e energias de activação (Xu et al., 1989).

| Reacção Nº | k_{0j} | | E_j | |
|---------------|------------------------|--|-------|-------------------|
| | Valor | Unidades | Valor | Unidades |
| 1 | $1,174 \times 10^{15}$ | $[\text{mol bar}^{0.5}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{s})]$ | 240,1 | $[\text{kJ/mol}]$ |
| 2 | $5,431 \times 10^5$ | $[\text{mol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{s bar})]$ | 67,13 | $[\text{kJ/mol}]$ |
| 3 | $2,833 \times 10^{14}$ | $[\text{mol bar}^{0.5}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{s})]$ | 243,9 | $[\text{kJ/mol}]$ |

As constantes de adsorção para cada uma dos compostos i são calculadas pela seguinte equação:

$$K_i = K_{0i} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{R T}\right) \quad (3.6)$$

Na Tabela 3.2 estão definidas as constantes pré-exponenciais de adsorção (K_{0i}) e ainda as entalpias de adsorção (ΔH_i).

Tabela 3.2- Constantes pré-exponenciais de adsorção e entalpias de adsorção (Xu et al., 1989).

| Compostos | K_{0i} | | ΔH_i | |
|------------------|------------------------|----------------------|--------------|----------|
| | Valor | Unidades | Valor | Unidades |
| CO | $8,230 \times 10^{-5}$ | [bar ⁻¹] | -70,65 | [kJ/mol] |
| H ₂ | $6,120 \times 10^{-9}$ | [bar ⁻¹] | -82,90 | [kJ/mol] |
| H ₂ O | $1,770 \times 10^5$ | - | 88,68 | [kJ/mol] |
| CH ₄ | $6,650 \times 10^{-4}$ | [bar ⁻¹] | -38,28 | [kJ/mol] |

As constantes de equilíbrio das reacções, Keq_j , foram calculadas (ver anexo B) com base na equação de Van't Hoff,

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{R T^2} \quad (3.7)$$

em que os valores de $\Delta H^0(T)$ são definidos pela seguinte equação, onde α_i representa o coeficiente estequiométrico do composto i na reacção em causa.

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \left(\sum_i \alpha_i C p_i^0 \right) dT \quad (3.8)$$

Os valores das constantes de equilíbrio $Keq = K^0 \prod_i (p^0)^{\alpha_i}$ em função da temperatura para cada uma das reacções são dados pelas equações seguintes. As constantes Keq_1 e Keq_3 têm unidades de [bar²], enquanto Keq_2 é adimensional.

$$Keq_1 = 1,138 \times 10^{-25} \exp \left(6,363 \ln(T) + 5,633 \times 10^{-10} T^3 - 2,045 \times 10^{-6} T^2 + 1,497 \times 10^{-4} T - \frac{22962,47}{T} + 40,928 \right) \quad (3.9)$$

$$Keq_2 = 1,038 \times 10^5 \exp \left(-1,179 \ln(T) + 1,311 \times 10^{-10} T^3 - 1,004 \times 10^{-6} T^2 + 0,00344 T + \frac{4836,42}{T} - 10,454 \right) \quad (3.10)$$

$$Keq_3 = 1,203 \times 10^{-20} \exp \left(5,184 \ln(T) + 6,936 \times 10^{-10} T^3 - 3,043 \times 10^{-6} T^2 + 0,00360 T + \frac{18126,05}{T} + 30,472 \right) \quad (3.11)$$

De referir que, como estamos a considerar as pressões em bar, as constantes Keq são numericamente iguais aos valores de K^0 , nas condições padrão.

4- Geometria do reactor de membrana

O reactor considerado neste estudo consiste num reactor tubular concêntrico formado por duas zonas. A parede do tubo interno é formada pela membrana de permeação selectiva. A alimentação é efectuada na zona tubular interna onde se encontra o catalisador. Na zona tubular externa circula o gás de arraste que tem a função de recolher o permeado, isto é, o hidrogénio que é produzido e que permeia através da membrana. Essa recolha pode ser efectuada em co-corrente ou contra-corrente, tal como referido anteriormente.

Na zona externa da carcaça do reactor encontra-se a fonte de calor. Na Figura 4.1 encontra-se um esquema do reactor, onde está indicada a nomenclatura para a temperatura das três zonas, assim como os coeficientes de transferência de calor na membrana e na parede externa.

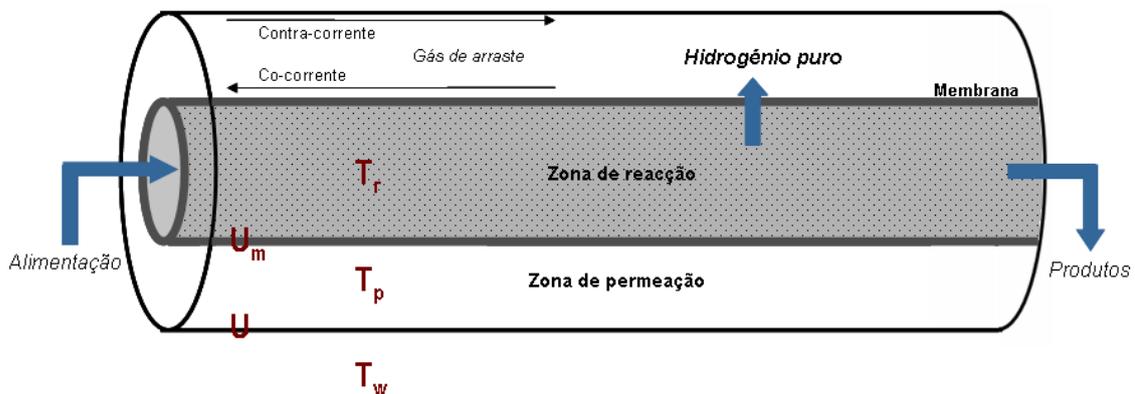


Figura 4.1- Esquema ilustrativo da geometria do reactor.

O esquema do corte transversal do reactor de membrana é ilustrado na Figura 4.2, onde se encontra a nomenclatura utilizada para os raios dos tubos concêntrico que delimitam as duas zonas.

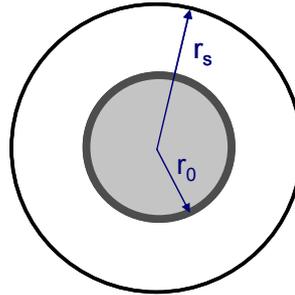


Figura 4.2- Esquema do corte transversal do reactor de membrana.

Os valores dos principais parâmetros geométricos encontram-se na Tabela 4.1, assim como o volume reaccional.

Tabela 4.1- Principais parâmetros geométricos

| | |
|---|------------------------|
| L – Comprimento do reactor [m] | 0,7 |
| r_0 – raio interno [m] | 0,0127 |
| r_s – raio externo [m] | 0,018 |
| V_0 – Volume reaccional [m ³] | $3,547 \times 10^{-4}$ |

De referir que no estudo efectuado neste trabalho, nomeadamente análise da influência dos principais parâmetros operacionais, são efectuadas variações nos valores do comprimento do reactor, no entanto, o valor dos raios interno e externo, r_0 e r_s , respectivamente são sempre mantidos constantes ao longo da análise efectuada.

5- Modelo isotérmico do reactor

O modelo matemático para a análise isotérmica do reactor baseia-se no balanço mássico à zona de reacção e zona de permeação, para descrever o comportamento do reactor de membrana a operar em estado estacionário.

Na análise efectuada foram assumidas as seguintes considerações:

- Condições isobáricas na zona de reacção e de permeação;
- Modelo pseudo-homogéneo;
- Perfis radiais de temperatura e concentração constantes;
- Comportamento de gás ideal;

5.1- Balanços mássicos

Efectuou-se o balanço mássico para a zona de reacção e para a zona de permeação tendo por base um volume de controlo $dV=Adz$, representado na Figura seguinte.

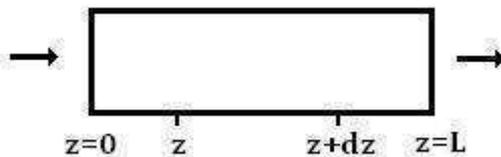


Figura 5.1- Volume de controlo dV .

5.1.1- Balanço mássico à zona de reacção

$$\begin{bmatrix} O \text{ que se} \\ \text{acumula} \\ \text{em } dV_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} O \text{ que entra} \\ \text{por convecção} \\ \text{em } z \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} O \text{ que sai} \\ \text{por convecção} \\ \text{em } z + dz \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} O \text{ que sai} \\ \text{por permeação} \\ \text{em } dV_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} O \text{ que} \\ \text{reage} \\ \text{em } dV_0 \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial C_{i,r}}{\partial t} dV_0 = A_0 u_i C_{i,r}|_z - A_0 u_i C_{i,r}|_{z+dz} - J_i dAl_m + \frac{W}{V_0} \sum_j \alpha_{ij} r_j dV_0 \quad (5.1)$$

O balanço mássico à zona de reacção é traduzido pela equação anterior, onde u_i representa a velocidade intersticial, $C_{i,r}$ a concentração do composto i na zona de reacção, J_i o fluxo de permeação do composto i através da membrana e r_j é a velocidade de cada reacção por unidade de massa de catalisador e relativamente a um dos produtos de coeficiente estequiométrico unitário. Considera-se que existe sempre permeação da zona de reacção para a de permeação.

Sendo, $dV_0 = A_0 dz$, temos:

$$\frac{\partial C_{i,r}}{\partial t} = \frac{1}{dz} u_i C_{i,r}|_z - \frac{1}{dz} u_i C_{i,r}|_{z+dz} - J_i \frac{\pi D_0}{A_0} + \frac{W}{V_0} \sum_j \alpha_{ij} r_j \quad (5.2)$$

Substituindo $N_{i,r} = u_i C_{i,r}$ vem:

$$\frac{\partial C_{i,r}}{\partial t} = \frac{N_{i,r}|_z - N_{i,r}|_{z+dz}}{dz} - J_i \frac{\pi D_0}{A_0} + \frac{W}{V_0} \sum_j \alpha_{ij} r_j \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial C_{i,r}}{\partial t} = - \frac{\partial N_{i,r}}{\partial z} - J_i \frac{\pi D_0}{A_0} + \frac{W}{V_0} \sum_j \alpha_{ij} r_j \quad (5.4)$$

Em regime estacionário temos, $\partial C_{i,r}/\partial t = 0$.

O balanço mássico à zona de reacção é então expresso pela equação 5.5.

$$\frac{dN_{i,r}}{dz} = \frac{W}{V_0} \sum_j \alpha_{ij} r_j - J_i \frac{\pi D_0}{A_0} \quad (5.5)$$

No caso da membrana metálica constituída por uma liga de paládio-prata considerada neste trabalho, apenas existe permeação de hidrogénio.

5.1.2- Balanço mássico à zona de permeação

O balanço mássico à zona de permeação em co-corrente é traduzido pela seguinte equação:

$$\left[\begin{array}{l} O \text{ que se} \\ \text{acumula} \\ \text{em } dV_s \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} O \text{ que entra} \\ \text{por convecção} \\ \text{em } z \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} O \text{ que sai} \\ \text{por convecção} \\ \text{em } z + dz \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} O \text{ que entra} \\ \text{por permeação} \\ \text{em } dV_s \end{array} \right]$$

$$\frac{\partial C_{i,p}}{\partial t} dV_s = A_s u_i C_{i,p}|_z - A_s u_i C_{i,p}|_{z+dz} + J_i dA_m \quad (5.6)$$

Sendo, $dV_s = A_s dz$ e $N_{i,p} = u_i C_{i,p}$ vem:

$$\frac{\partial C_{i,p}}{\partial t} = \frac{N_{i,p}|_z - N_{i,p}|_{z+dz}}{dz} + J_i \frac{\pi D_0}{A_s} \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial C_{i,p}}{\partial t} = - \frac{\partial N_{i,p}}{\partial z} + J_i \frac{\pi D_0}{A_s} \quad (5.8)$$

Em regime estacionário temos, $\partial C_{i,r}/\partial t = 0$

O balanço mássico à zona de permeação em co-corrente é então dado pela equação 5.9

$$\frac{dN_{i,p}}{dz} = J_i \frac{\pi D_0}{A_s} \quad (5.9)$$

No caso de o reactor operar em contra-corrente, o balanço mássico à zona de permeação vem:

$$\left[\begin{array}{l} O \text{ que se} \\ \text{acumula} \\ \text{em } dV_s \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} O \text{ que entra} \\ \text{por convecção} \\ \text{em } z + dz \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} O \text{ que sai} \\ \text{por convecção} \\ \text{em } z \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} O \text{ que entra} \\ \text{por permeação} \\ \text{em } dV_s \end{array} \right]$$

$$\frac{\partial C_{i,p}}{\partial t} dV_s = A_s u_i C_{i,p}|_{z+dz} - A_s u_i C_{i,p}|_z + J_i dA_m \quad (5.10)$$

Sendo, $dV_s = A_s dz$ e $N_{i,p} = u_i C_{i,p}$ vem:

$$\frac{\partial C_{i,p}}{\partial t} = \frac{N_{i,p}|_{z+dz} - N_{i,p}|_z}{dz} + J_i \frac{\pi D_0}{A_s} \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial C_{i,p}}{\partial t} = \frac{\partial N_{i,p}}{\partial z} + J_i \frac{\pi D_0}{A_s} \quad (5.12)$$

Em regime estacionário, temos, $\partial C_{i,r}/\partial t = 0$

O balanço mássico para a zona de permeação na situação de contra-corrente é então dado pela equação 5.13

$$\frac{dN_{i,p}}{dz} = -J_i \frac{\pi D}{A_s} \quad (5.13)$$

5.1.3- Condições iniciais e fronteira

As condições iniciais e fronteira para o modelo do reactor em estudo são indicadas a seguir. De referir que L corresponde ao comprimento total do reactor.

Zona de reacção:

$N_1^{z=0} = 0$, fluxo de CO à entrada da zona de reacção.

$N_2^{z=0} = 10^{-7} \cdot N_{CH_4}^{z=0}$, fluxo de H₂ à entrada da zona de reacção.

$N_3^{z=0} = N_{CH_4}^{z=0}$, fluxo de CH₄ à entrada da zona de reacção.

$N_4^{z=0} = m \cdot N_{CH_4}^{z=0}$, fluxo de H₂O à entrada da zona de reacção.

$N_5^{z=0} = 0$, fluxo de CO₂ à entrada da zona de reacção.

$N_6^{z=0} = 0$, fluxo de inertes à entrada da zona de reacção

Zona de permeação:

$N_7^{z=0} = N_{\text{gas arraste}}^{z=0}$, fluxo do gás de arraste à entrada da zona de permeação para ambas as situações (co-corrente e contra-corrente).

Co-Corrente:

$N_8^{z=0} = 0$, fluxo de H₂ à entrada da zona de permeação, para $z = 0$.

$N_8^{z=L} \neq 0$, fluxo de H₂ à saída da zona de permeação, para $z = L$.

Contra-Corrente:

$N_8^{z=0} \neq 0$, fluxo de H₂ à saída da zona de permeação, para $z = 0$.

$N_8^{z=L} = 0$, fluxo de H₂ à entrada da zona de permeação, para $z = L$.

O valor do fluxo de hidrogénio à entrada da zona de reacção é considerado diferente de zero uma vez que se o fluxo for definido como zero, as velocidades de reacção tendem para infinito, pois dependem de factores em que intervém a pressão parcial de hidrogénio em denominador, pressão parcial essa, que é nula se o fluxo for nulo. O valor considerado foi de $10^{-7} \times N_{\text{CH}_4}^{z=0}$ para efeitos de cálculo.

5.2- Desempenho de reactor (isotérmico)

As condições operacionais de referência, consideradas na análise do desempenho do reactor, encontram-se descritas na Tabela 5.1 e constituem a base da simulação efectuada ao reactor de acordo com o modelo matemático. Algumas condições foram adoptadas tendo por base a gama de valores usados em estudos efectuados em reactores de membrana e reportados na literatura (Galluci et al., 2006; Chen et al., 2007; Yu et al., 2005; De Falco et al., 2007). O gás de arraste foi definido como sendo vapor de água.

As equações matemáticas relativas ao modelo isotérmico foram resolvidas com recurso ao software Matlab[®] 6.5. O código computacional desenvolvido para a resolução matemática deste modelo encontra-se no anexo D.

Tabela 5.1- Condições operacionais de referência

| | |
|--|--------------------|
| Espessura da membrana [m] | 5×10^{-5} |
| Pressão na zona de reacção [bar] | 10 |
| Pressão na zona de permeação [bar] | 1,1 |
| Massa de catalisador [Kg] | 0,397 |
| Comprimento do reactor [m] | 0,7 |
| Temperatura reaccional (isotérmica) [K] | 723 |
| Caudal molar de metano na alimentação [mol/min] | 0,04 |
| Razão dos caudais de entrada de vapor e metano | 3 |
| Fluxo do gás de arraste [mol/(m ² s)] | 2,63 |

5.2.1- Modelos de permeação

Neste processo de reformação, a membrana selectiva é o elemento chave do sistema, dependendo da sua eficiência a vantagem desta solução tecnológica face ao processo tradicional. Neste estudo, considerou-se a utilização de uma membrana baseada em paládio, constituída por uma liga de Pd/Ag, cuja principal característica é apresentar uma elevada permeabilidade e uma selectividade infinita ao hidrogénio (Sjardin et al., 2006).

O fluxo de permeação de hidrogénio através da membrana segue a lei de Sievert e pode ser expresso pela equação 5.15:

$$J_{H_2} = \frac{Q_0}{\delta} e^{\left(\frac{-E_0}{RT_{av}}\right)} \left(\sqrt{p_{H_2}^{reacção}} - \sqrt{p_{H_2}^{permeação}} \right) \quad (5.15)$$

Onde Q_0 é o factor pré-exponencial, E_0 é a energia de activação e δ representa a espessura da membrana. O fluxo de permeação é inversamente proporcional à espessura da membrana e depende da diferença da raiz quadrada da pressão parcial de hidrogénio na zona de reacção e na zona de permeação. T_{av} , é dado pela média aritmética da temperatura das zonas de reacção e de permeação $T_{av} = (T_r + T_p)/2$. No modelo isotérmico, estas temperaturas têm o mesmo valor numérico.

O fluxo de permeação relativo aos restantes compostos é nulo ($J_i=0$ para $i \neq H_2$), de acordo com a membrana considerada.

Consideraram-se quatro diferentes modelos de permeação, retirados da literatura, cujos parâmetros se encontram na Tabela 5.2.

Tabela 5.2- Parâmetros do modelo de permeação do hidrogénio.

| Parâmetros | Modelo 1 (Galluci et al., 2006) | Modelo 2 (Lattner et al., 2004) | Modelo 3 (Patel et al., 2004) | Modelo 4 (De Falco et al., 2007) |
|---------------------------------------|---|---|---|--|
| Q_0 [mol/(m s bar ^{0,5})] | $1,116 \times 10^{-5}$ | $1,391 \times 10^{-4}$ | $2,001 \times 10^{-4}$ | $2,413 \times 10^{-5}$ |
| E_0 [kJ/mol] | 29,16 | 15,70 | 15,70 | 10,30 |

Foram efectuadas simulações para cada um dos quatro modelos de permeação do hidrogénio através da membrana, usando as mesmas condições de operação do reactor, de forma a efectuar uma comparação entre os modelos.

O processo tradicional foi simulado retirando a membrana do sistema.

A conversão de metano atingida no reactor é definida pela seguinte equação:

$$\text{conversão } CH_4(\%) = \frac{CH_{4,(z=0)} - CH_{4,(z=L)}}{CH_{4,(z=0)}} \quad (5.16)$$

A Figura 5.2 traduz a conversão de metano ao longo do reactor para o caso do reactor a operar em co-corrente.

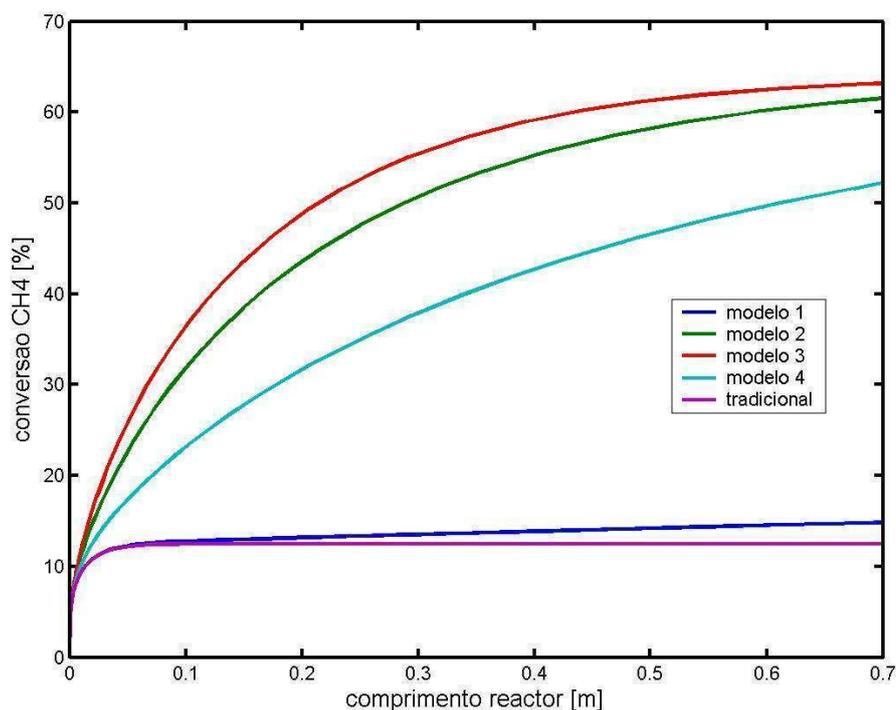


Figura 5.2- Conversão de metano, para reactor em co-corrente.

Devido ao facto de existir uma remoção contínua de hidrogénio da zona reaccional através da membrana, é possível ultrapassar o limite do “equilíbrio termodinâmico” para o sistema reaccional em causa. Deste modo, a conversão atingida usando um reactor de membrana é muito superior à que se atinge num reactor tradicional, que é cerca de 13%, para as condições operacionais em questão (Figuras 5.2 e 5.3). Em co-corrente, verifica-se que na parte inicial do reactor a conversão de metano aumenta acentuadamente, devido à acentuada produção reaccional, ao passo que a partir de meio do comprimento do reactor, a conversão estabiliza, correspondendo a uma predominância da separação do hidrogénio da zona reaccional por permeação. No caso do processo em contra-corrente (Figura 5.3), é possível obter conversões de metano ainda mais elevadas. Um maior comprimento do reactor é favorável nesta configuração, pois a conversão vai aumentando gradualmente ao longo de todo o comprimento do reactor.

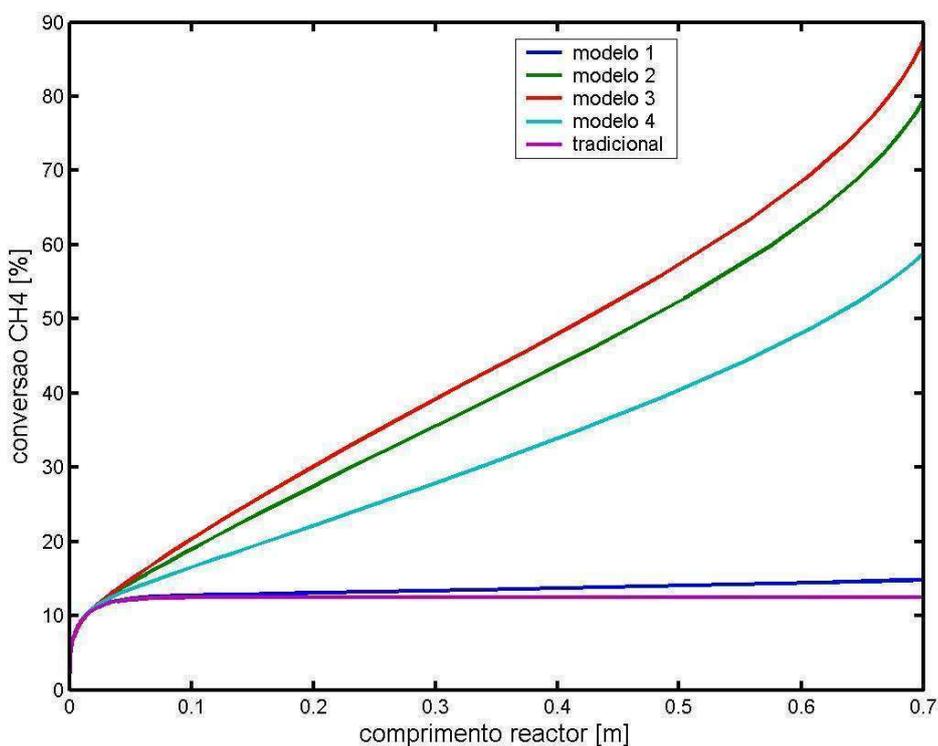


Figura 5.3- Conversão de metano, para reactor em contra-corrente.

A diferença de conversão de metano nas duas configurações pode ser explicada com base na pressão parcial de hidrogénio (H_2). Na Figura 5.4, encontram-se representados os perfis da pressão parcial de hidrogénio na zona de reacção e de permeação para o caso da configuração em co-corrente.

A pressão parcial de hidrogénio, na zona reacção, sobe abruptamente no início do reactor, desde zero até atingir um valor máximo, ainda antes dos 0,1 metros de comprimento. Esta situação traduz o facto de, no início do reactor, a taxa de produção de hidrogénio ser superior à taxa de permeação. Após esta zona inicial, a taxa de permeação passa a ser superior à de produção, verificando-se um decréscimo da pressão parcial de hidrogénio.

Na zona de permeação, a pressão parcial de hidrogénio aumenta ao longo do reactor, aproximando-se gradualmente do valor da pressão parcial da zona de reacção, o que significa que a força directriz (*driving force*) para a permeação vai diminuindo. A permeação termina quando a pressão parcial de hidrogénio na zona reacção e de permeação se igualem.

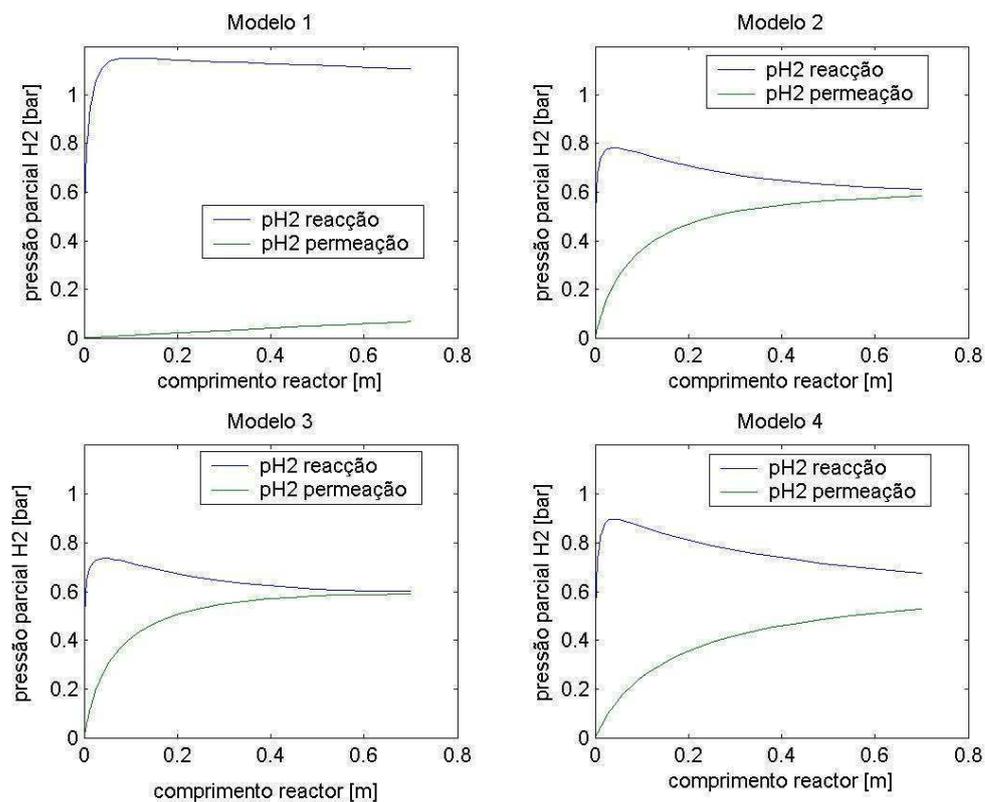


Figura 5.4- Pressão parcial de hidrogénio nas zonas de reacção e de permeação ao longo do reactor, em co-corrente.

O modelo 1 é, aparentemente, o mais desajustado, ao passo que os restantes apresentam perfis semelhantes. No caso dos modelos 2 e 3, o comprimento considerado é suficiente para atingir uma recuperação de hidrogénio óptima, enquanto no modelo 4, seria necessário um reactor um pouco mais comprido.

Quando o reactor opera em contra-corrente, o perfil da pressão parcial de hidrogénio é dado pela Figura 5.5.

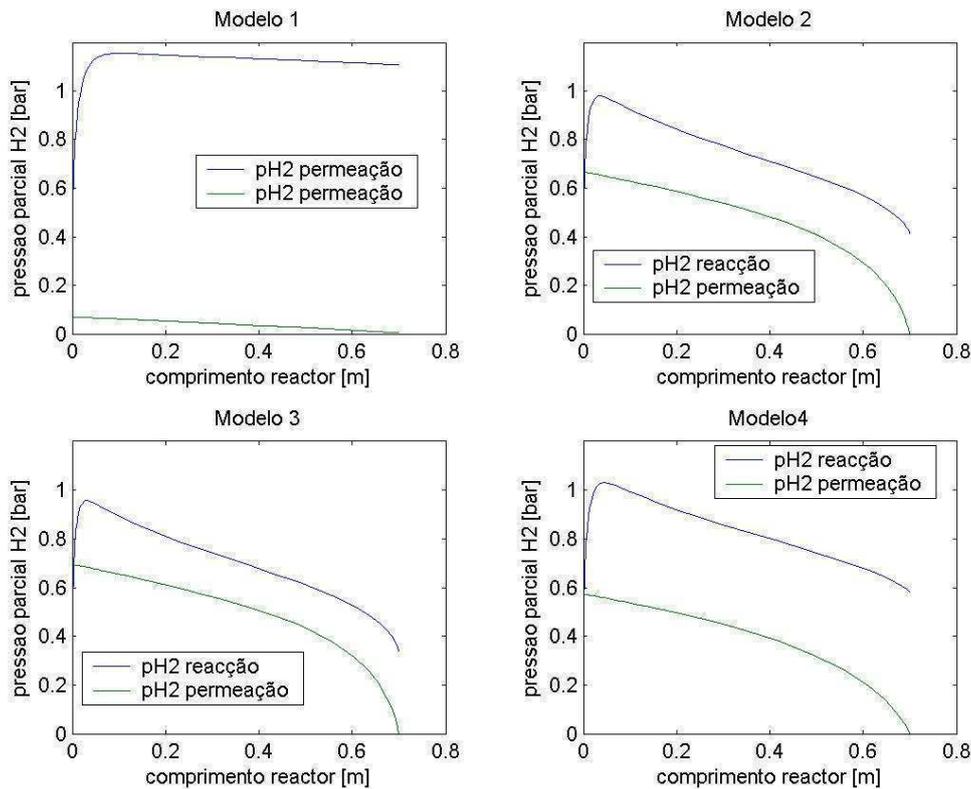


Figura 5.5- Pressão parcial de hidrogénio nas zonas de reacção e de permeação ao longo do reactor, em contra-corrente.

É notório que a força directriz para a permeação de hidrogénio (diferença entre a pressão parcial de hidrogénio na zona de reacção e de permeação), é praticamente constante para esta configuração, ao contrário da configuração em co-corrente, em que esta vai diminuindo ao longo do reactor. Torna-se então mais fácil atingir maiores recuperações de hidrogénio em contra-corrente e maior aproximação ao equilíbrio reaccional), pois a força directriz é sempre maior que zero, sendo teoricamente, possível recuperar todo o hidrogénio usando um reactor com um comprimento suficientemente grande.

Analisando globalmente as Figuras 5.4 e 5.5, verifica-se que a força directriz para a permeação de hidrogénio é sempre positiva ou nula, significando que a permeação se efectua sempre no sentido da zona de reacção para a de permeação, para qualquer um dos modelos, em ambas as configurações de operação. Se houvesse inversão da diferença das pressões parciais de hidrogénio nas duas zonas, existiria alteração no sentido do fluxo, o que não acontece.

Da comparação dos quatros modelos de permeação, constata-se que o modelo 1 está desajustado dos restantes. Este modelo apresenta um fluxo de permeação de hidrogénio através da membrana reduzido, o que se traduz num desempenho do reactor pouco superior ao processo tradicional (sem membrana). O modelo 4 apresenta uma taxa de permeação ligeiramente inferior aos modelos 2 e 3, que estão bastante próximos. Considerou-se o modelo 2 como o melhor modelo, com base no qual se procedeu a uma análise mais detalhada.

5.2.2- Análise dos parâmetros de operação

A influência de alguns dos parâmetros operacionais mais importantes nos resultados finais, foi analisada para o modelo 2 de permeação, em condições isotérmicas.

As Figuras 5.6 e 5.7, traduzem o perfil dos caudais molares dos vários compostos presentes no reactor, para ambos os sentidos do fluxo do gás de arraste.

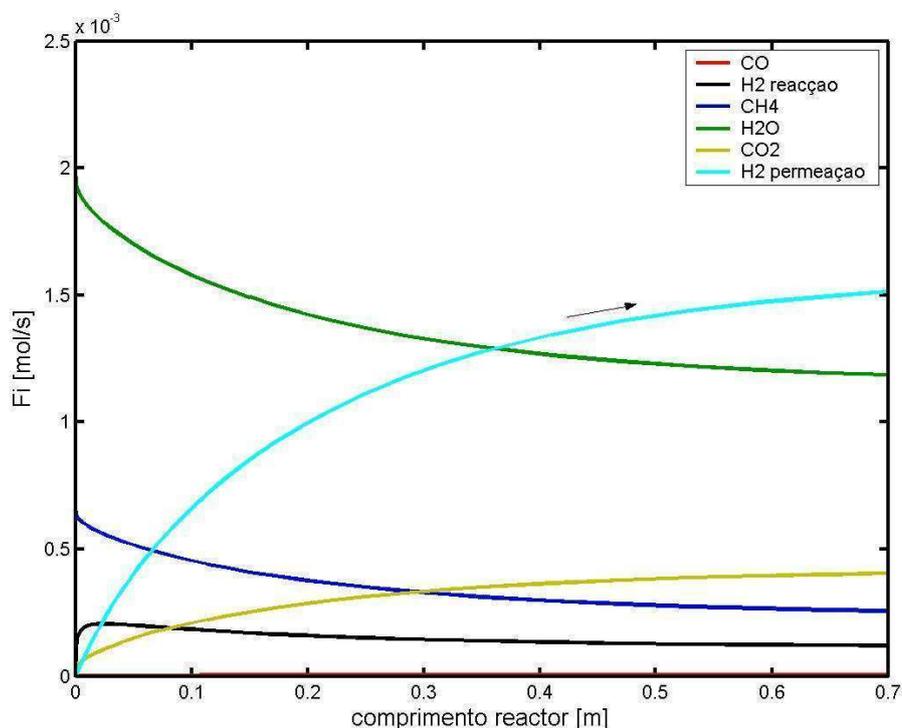


Figura 5.6- Perfil dos caudais molares ao longo do reactor, em co-corrente.

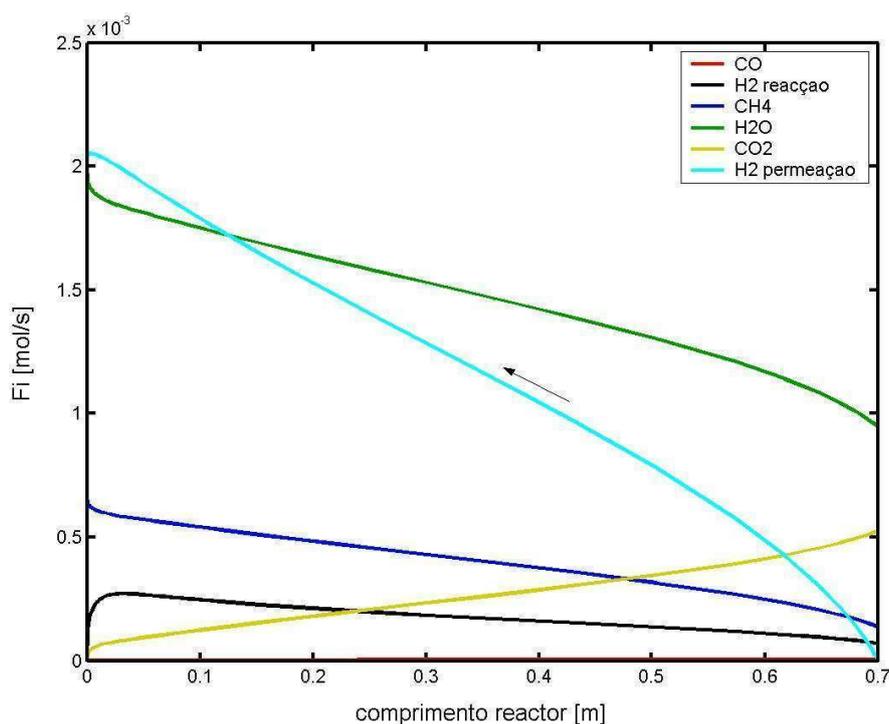


Figura 5.7- Perfil dos caudais molares ao longo do reactor, em contra-corrente.

Podemos constatar que, na situação de co-corrente o caudal molar de hidrogénio à saída da zona de permeação ($z=0,7$ metros) é inferior ao caudal molar de hidrogénio permeado à saída ($z=0$ metros) para o caso de contra-corrente. Com esta configuração, é possível obter um caudal maior de produto final. O caudal molar de metano no final da zona de reacção ($0,7$ metros) também é menor em contra-corrente correspondendo a uma maior conversão.

A influência da temperatura reaccional no desempenho do reactor encontra-se ilustrada na Figura 5.8.

O aumento da temperatura promove um aumento da conversão de metano, devido ao carácter endotérmico do sistema reaccional. Outro factor que contribui para o aumento da conversão de metano é o facto de existir uma contínua remoção de hidrogénio da zona de reacção, por permeação através da membrana, remoção essa também favorecida com a temperatura. Para temperaturas superiores a 880K , não é possível melhorar o desempenho do reactor com o aumento da temperatura, para o sistema em co-corrente, pois a conversão atinge valores próximos de 100% , sendo inútil o aumento da temperatura.

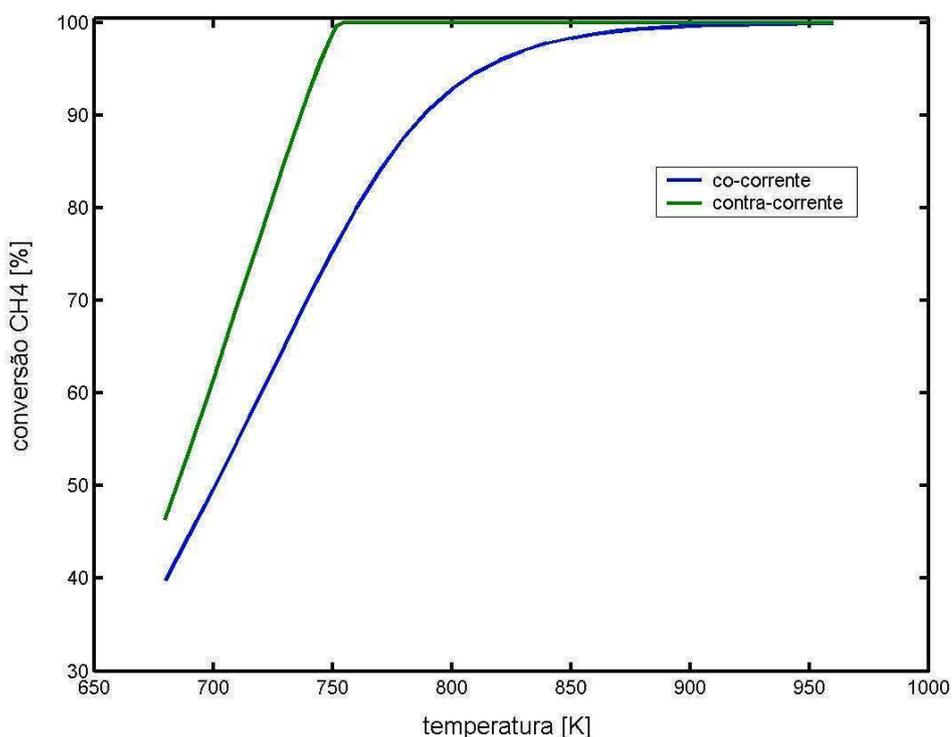


Figura 5.8 – Conversão de metano em função da temperatura.

Analisando a situação do reactor a operar em contra-corrente verifica-se que a conversão de metano é superior para as mesmas condições operacionais, verificando-se que a máxima conversão é atingida logo a cerca de 755K.

Esta diferença é justificada pelas diferentes pressões parciais de hidrogénio atingidas nas zonas de reacção e de permeação, em cada uma das configurações de entrada do gás de arraste (co-corrente e contra-corrente).

Como se verifica nas Figuras 5.4 e 5.5, considerando em particular o caso do modelo 2 e para a situação do reactor a operar em contra-corrente, existe uma força directriz para a permeação de hidrogénio maior e uniforme ao longo do reactor, ao passo que, em co-corrente, a força directriz vai diminuindo ao longo do reactor, levando a um menor desempenho.

A importância da espessura da membrana na conversão de metano para diferentes valores do fluxo do gás de arraste é traduzida pelas Figuras 5.9 e 5.10 para a circulação em co-corrente e contra-corrente, respectivamente.

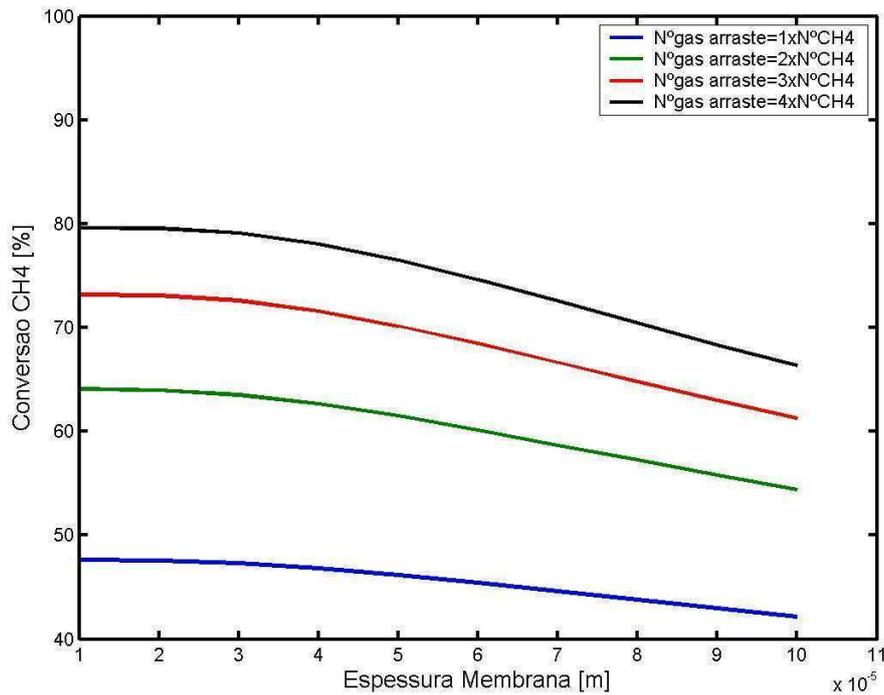


Figura 5.9- Conversão de metano em função da espessura da membrana, em co-corrente, para diferentes fluxos do gás de arraste:

$$(N^{\circ}_{\text{gás_arraste}}=1 \times N^{\circ}_{\text{CH}_4}=1,315[\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})] ; (N^{\circ}_{\text{gás_arraste}}=2 \times N^{\circ}_{\text{CH}_4}=2,63[\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})] ;$$

$$(N^{\circ}_{\text{gás_arraste}}=3 \times N^{\circ}_{\text{CH}_4}=3,945[\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})] ; (N^{\circ}_{\text{gás_arraste}}=4 \times N^{\circ}_{\text{CH}_4}=5,26[\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})].$$

Para cada valor do fluxo de gás de arraste, a conversão de metano diminui com o aumento da espessura da membrana. Esta situação é devida ao facto da resistência à permeação de hidrogénio através da membrana aumentar com o aumento da sua espessura, diminuindo assim o fluxo de permeação. Na geometria em contra-corrente, há maior influência da variação da espessura no resultado final.

O fluxo do gás de arraste desempenha igualmente um papel importante na operação do reactor. Quando o fluxo aumenta, a conversão de metano também aumenta, uma vez que, quanto maior o fluxo, menor é a fracção de hidrogénio na zona de permeação, traduzindo-se num aumento da força directriz de permeação através da membrana.

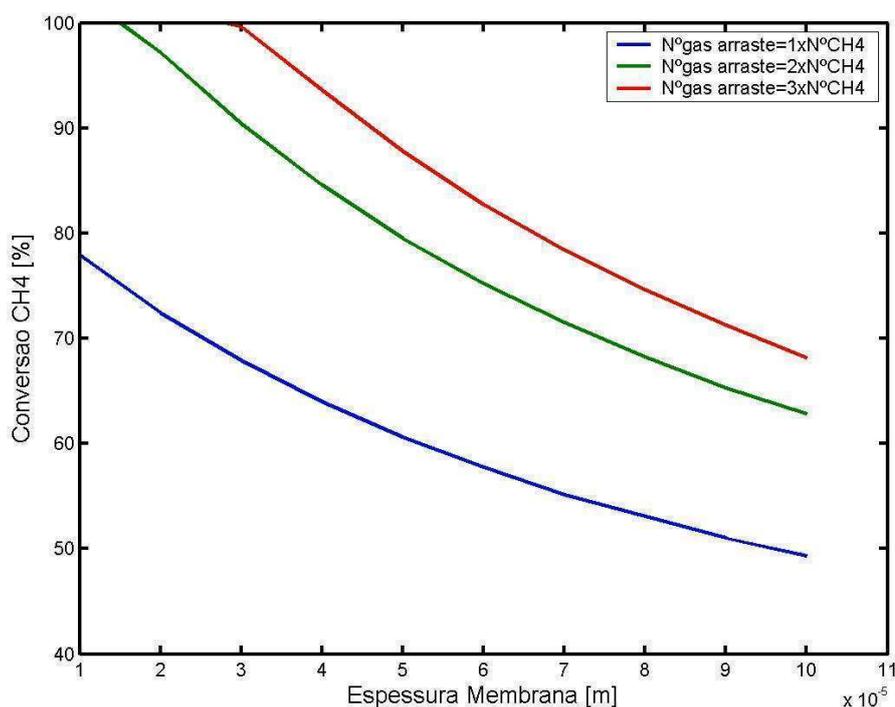


Figura 5.10- Conversão de metano em função da espessura da membrana, em contra-corrente, para diferentes fluxos do gás de arraste:

$$(N^{\circ}_{\text{gás_arraste}}=1 \times N^{\circ}_{\text{CH}_4}=1,315[\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})] ; (N^{\circ}_{\text{gás_arraste}}=2 \times N^{\circ}_{\text{CH}_4}=2,63[\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})] ;$$

$$(N^{\circ}_{\text{gás_arraste}}=3 \times N^{\circ}_{\text{CH}_4}=3,945[\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})])$$

A operação em contra-corrente oferece melhores resultados que a operação em co-corrente nas mesmas condições, atingindo-se conversões de 100% para baixas espessuras da membrana. De notar que, para as duas configurações, à medida que o fluxo do gás de arraste aumenta, o seu efeito vai sendo cada vez menor, isto é, por exemplo o aumento do fluxo de 1,315[mol/(m²s)] para o dobro é mais significativo em termos de contributo para o aumento da conversão que o aumento do dobro para o triplo, e assim sucessivamente. Assim, à medida que a fracção de hidrogénio na zona de permeação diminui por aumento do fluxo de gás de arraste, a contribuição desse acréscimo vai sendo cada vez menos significativa para o aumento da força directriz de permeação.

É evidente que a situação de um alto fluxo do gás de arraste aliado a uma baixa espessura da membrana é o mais favorável ao desempenho do reactor, estando apenas dependente de limitações técnico-económicas para aqueles dois parâmetros.

A pressão na zona reaccional é também um parâmetro importante na operação do reactor, como traduzem as Figuras 5.11 e 5.12.

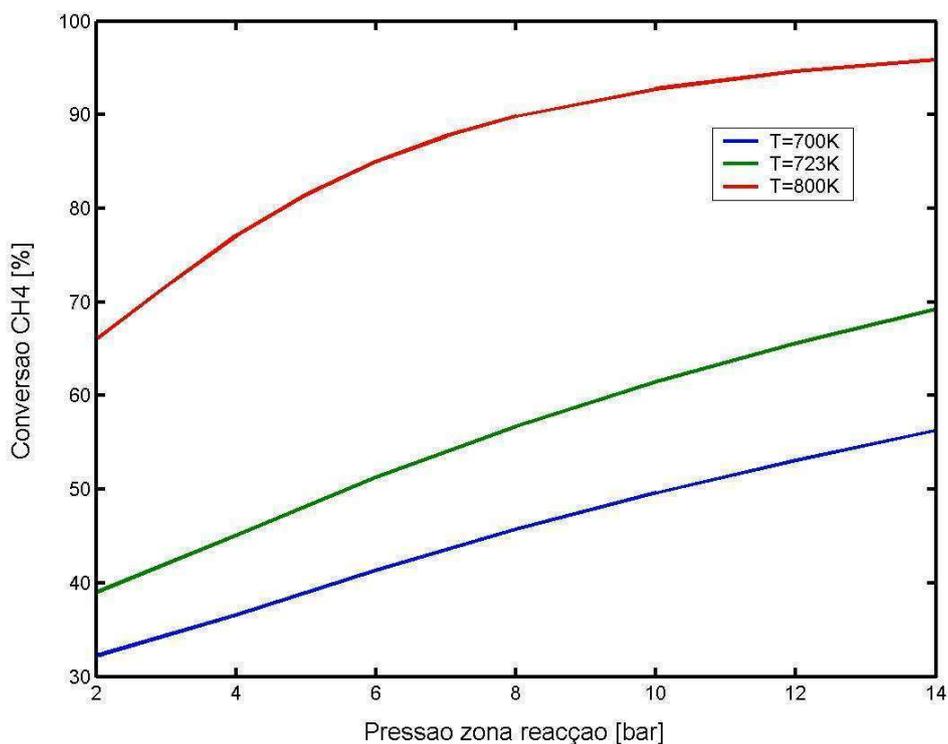


Figura 5.11- Conversão de metano em função pressão na zona de reacção, para diferentes temperaturas, em co-corrente.

Para uma dada temperatura, o aumento da pressão na zona de reacção favorece a conversão de metano para as condições operacionais adoptadas. De referir que a pressão na zona de permeação foi mantida constante, o que leva a que um aumento da pressão reaccional se traduza num aumento da força directriz para a permeação de hidrogénio. O aumento da temperatura contribui para o aumento da conversão, tal como já referido anteriormente.

Para temperaturas elevadas, a influência da pressão é mais significativa para baixas pressões, enquanto para pressões superiores a 10 bar, o aumento da pressão tem pouca interferência na conversão. No caso de o reactor operar a temperaturas mais baixas, próximas de 700K, a influência da pressão é mais uniforme.

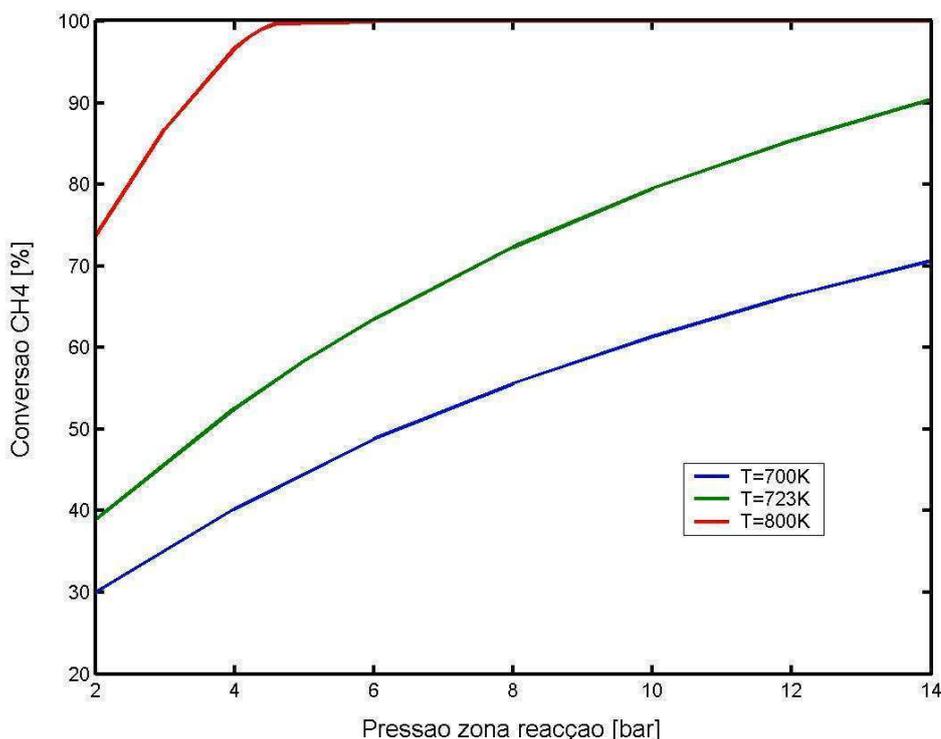


Figura 5.12- Conversão de metano em função pressão na zona de reacção, para diferentes temperaturas, em contra-corrente.

Na situação em que o gás de arraste circula no reactor em contra-corrente, é possível obter conversões de metano superiores. Verifica-se uma tendência semelhante para temperaturas elevadas (800K), sendo inútil o aumento da pressão para valores superiores a 4,5 bar. No caso de a pressão ser mais elevada, o aumento da temperatura contribui mais para o aumento da conversão do que para baixas pressões.

A Figura 5.13 ilustra o desempenho do reactor para diferentes valores da razão dos fluxos de entrada (m) de vapor e de metano.

A variação no valor da razão dos fluxos foi efectuada mantendo constante o fluxo de metano, igual a $1,315 \text{ [mol/(m}^2\text{s)]}$, o que significa que o aumento da razão dos fluxos representa um aumento do fluxo total de entrada.

Tal como esperado, o aumento de m traduz-se num aumento da conversão de metano. À medida que a razão aumenta, a sua contribuição para o aumento do desempenho vai sendo cada vez menor, até atingir um valor limite a partir do qual o aumento de m deixa de ter influência no resultado final.

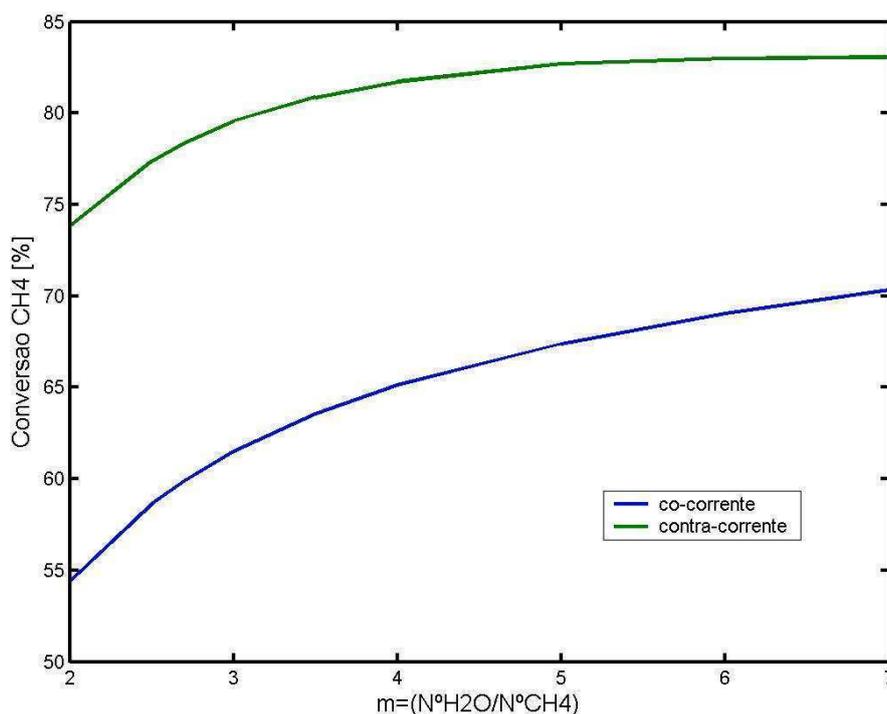


Figura 5.13- Conversão de metano em função da razão dos fluxos de entrada de vapor de água e metano, para co e contra corrente.

Da análise isotérmica efectuada, ressalta o facto de a operação de reformação realizada num reactor com membrana ser claramente superior ao processo tradicional, obtendo-se melhores resultados.

A existência da membrana possibilita a contínua remoção de hidrogénio da zona reaccional deslocando o equilíbrio no sentido da formação dos produtos da reacção, existindo um equilíbrio dinâmico. Com este processo, é possível operar a menor temperatura atingindo melhores resultados, representando uma poupança energética no processo de reformação.

A operação em contra-corrente é mais eficaz, sendo possível alcançar maior conversão de metano. Em co-corrente, a força directriz para a permeação de hidrogénio vai diminuindo ao longo do reactor, ao passo que em contra-corrente a força directriz é sempre constante, o que explica a vantagem desta configuração.

São vários os parâmetros operacionais que afectam o desempenho do processo, como a temperatura, espessura da membrana e o comprimento do reactor, entre outros. Estes devem ser otimizados de acordo com as necessidades do processo.

6- Modelo não isotérmico do reactor

O modelo matemático proposto para o reactor em estudo é baseado nos balanços energéticos às duas zonas do reactor a operar em estado estacionário.

6.1- Balanços energéticos

Os balanços energéticos ao reactor foram efectuados considerando um volume de controlo $dV=Adz$, que se encontra representado na Figura 5.1.

6.1.1- Balanço energético à zona de reacção

$$\left[\begin{array}{l} O \text{ que se} \\ \text{acumula} \\ \text{em } dV_0 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} O \text{ que entra em } z \\ \text{devido à convecção} \\ \text{e à reacção} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} O \text{ que sai em } z + dz \\ \text{devido à convecção} \\ \text{e à reacção} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} O \text{ que sai} \\ \text{por permeação} \\ \text{em } dV_0 \end{array} \right] \\ + \left[\begin{array}{l} O \text{ que é recebido} \\ \text{da zona de} \\ \text{permeação em } dV_0 \end{array} \right]$$

$$\left[\sum_i \left(\rho_{g,i} C p_i \frac{1}{M_i} \right) \right] \frac{\partial T_r}{\partial t} dV_0 \\ = A_0 \sum_i N_{i,r}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \Big|_z - A_0 \sum_i N_{i,r}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \Big|_{z+dz} \\ - \sum_i J_i dA_m (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) + U_m dA_m (T_p - T_r) \quad (6.1)$$

Uma vez que, apenas há permeação de hidrogénio através da membrana, e como $\Delta h_{f,H_2}^0 = 0$, vem

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial T_r}{\partial t} \sum_i \left(\rho_{g,i} C_{p,i} \frac{1}{M_i} \right) &= \frac{1}{dz} \sum_i N_{i,r}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \Big|_z - \frac{1}{dz} \sum_i N_{i,r}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \Big|_{z+dz} \\
 &\quad - J_{H_2} (h_{H_2} - h_{H_2}^0) + U_m \frac{2}{r_0} (T_p - T_r)
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

Como estamos a operar em estado estacionário, temos

$$\begin{aligned}
 0 = - \left[\frac{d}{dz} \sum_i N_{i,r}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \right] - \frac{2}{r_0} J_{H_2} \int_{298}^{T_r} C_{p_{H_2}}(T) dT \\
 + U_m \frac{2}{r_0} (T_p - T_r)
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dz} \sum_i N_{i,r}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) + \frac{2}{r_0} J_{H_2} \int_{298}^{T_r} C_{p_{H_2}}(T) dT \\
 = U_m \frac{2}{r_0} (T_p - T_r)
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dz} \sum_i N_{i,r}(z) (h_i - h_i^0) + \frac{d}{dz} \sum_i N_{i,r}(z) \Delta h_{f,i}^0 + \frac{2}{r_0} J_{H_2} \int_{298}^{T_r} C_{p_{H_2}}(T) dT \\
 = U_m \frac{2}{r_0} (T_p - T_r)
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_i N_{i,r}(z) \frac{d}{dz} (h_i - h_i^0) + \sum_i \frac{d N_{i,r}(z)}{dz} (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) + \frac{2}{r_0} J_{H_2} \int_{298}^{T_r} C_{p_{H_2}}(T) dT \\
 = U_m \frac{2}{r_0} (T_p - T_r)
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Substituindo, do balanço mássico, o valor de $\frac{dN_{i,r}(z)}{dz}$ dado pela equação 5.5, e substituindo também $\frac{d}{dz}(h_i - h_i^0)$ pela equação 6.7

$$\frac{d}{dz}(h_i - h_i^0) = \left[\frac{d}{dT_r} \int_{298}^{T_r} C p_i(T) dT \right] \frac{dT_r}{dz} \quad (6.7)$$

e considerando que apenas existe permeação do hidrogénio,

$$\begin{aligned} \frac{dT_r}{dz} \sum_i N_{i,r}(z) C p_i(T_r) + \frac{W}{V_0} \sum_j r_j \left[\sum_i \alpha_{ij} (h_i - h_i^0) \right] + \frac{W}{V_0} \sum_j r_j \left(\sum_i \alpha_{ij} \Delta h_{f,i}^0 \right) \\ - J_{H_2} \frac{2}{r_0} (h_{H_2} - h_{H_2}^0) + \frac{2}{r_0} J_{H_2} \int_{298}^{T_r} C p_{H_2}(T) dT \\ = U_m \frac{2}{r_0} (T_p - T_r) \end{aligned} \quad (6.8)$$

Uma vez que $(h_{H_2} - h_{H_2}^0) = \int_{298}^{T_r} C p_{H_2}(T) dT$ temos

$$\begin{aligned} \frac{dT_r}{dz} \sum_i N_{i,r}(z) C p_i(T_r) + \frac{W}{V_0} \sum_j r_j \left[\sum_i \alpha_{ij} ((h_i - h_i^0) + \Delta h_{f,i}^0) \right] \\ = U_m \frac{2}{r_0} (T_p - T_r) \end{aligned} \quad (6.9)$$

Reescrevendo de outra forma, temos então o balanço energético à zona de reacção traduzido pela equação

$$\frac{dT_r}{dz} = \frac{\frac{2}{r_0} U_m (T_p - T_r) - \frac{W}{V_0} \sum_j r_j (\Delta H_j(T))}{\sum_i N_{i,r}(z) C p_i(T_r)} \quad (6.10)$$

ou seja

$$\frac{dT_r}{dz} = \frac{\frac{2}{r_0} U_m (T_p - T_r) + \frac{W}{V_0} \sum_j r_j (-\Delta H_j(T))}{\sum_i N_{i,r}(z) C p_i(T_r)} \quad (6.11)$$

Sendo $\Delta H_j(T)$, ($j=1, 2, 3$) dado pela equação 6.12, uma vez que estamos a considerar os gases como ideais, isto é $C p_i^0(T) = C p_i(T)$.

$$\Delta H_j(T) = \Delta H_{j,298}^0 + \int_{298}^{T_r} \left(\sum_i \alpha_i C p_i(T) \right) dT \quad (6.12)$$

Assim, os valores de $\Delta H_j(T)$ em [kJ/mol], (ver anexo C), são traduzidos pelas equações seguintes:

$$\Delta H_1(T) = 1,40 \times 10^{-11} T^4 - 3,40 \times 10^{-8} T^3 + 1,24 \times 10^{-6} T^2 + 0,0529 T + 190,91 \quad (6.13)$$

$$\Delta H_2(T) = 3,27 \times 10^{-12} T^4 - 1,67 \times 10^{-8} T^3 + 2,86 \times 10^{-5} T^2 - 0,0098 T - 40,21 \quad (6.14)$$

$$\Delta H_3(T) = 1,73 \times 10^{-11} T^4 - 5,06 \times 10^{-8} T^3 + 2,99 \times 10^{-5} T^2 - 0,0431 T + 150,70 \quad (6.15)$$

6.1.2- Balanço energético à zona de permeação

Em co-corrente, o balanço é traduzido da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{l} O \text{ que se} \\ \text{acumula} \\ \text{em } dV_s \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{l} O \text{ que entra} \\ \text{em } z \text{ por} \\ \text{convecção} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} O \text{ que sai} \\ \text{em } z + dz \text{ por} \\ \text{convecção} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} O \text{ que entra} \\ \text{por permeação} \\ \text{em } dV_s \end{array} \right] \\ &\quad - \left[\begin{array}{l} O \text{ que é cedido} \\ \text{à zona de} \\ \text{reação em } dV_s \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} O \text{ que é recebido} \\ \text{da periferia} \\ \text{em } dV_s \end{array} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\left[\sum_i \left(\rho_{g,i} C_{p,i} \frac{1}{M_i} \right) \right] \frac{\partial T_p}{\partial t} dV_s \\ &= A_s \sum_i N_{i,p}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \Big|_z - A_s \sum_i N_{i,p}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \Big|_{z+dz} \\ &+ \sum_i J_i dA_{l,m} (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) - U_m dA_{l,m} (T_p - T_r) \\ &+ U dA_l (T_w - T_p) \end{aligned} \quad (6.16)$$

Como apenas há permeação de hidrogénio através da membrana, vem:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial T_p}{\partial t} \sum_i \left(\rho_{g,i} C_{p,i} \frac{1}{M_i} \right) \\ &= \frac{1}{dz} \sum_i N_{i,p}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \Big|_z - \frac{1}{dz} \sum_i N_{i,p}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \Big|_{z+dz} \\ &+ J_{H_2} \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} (h_{H_2} - h_{H_2}^0) - U_m \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_p - T_r) \\ &+ U \frac{2 r_s}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_w - T_p) \end{aligned} \quad (6.17)$$

Em estado estacionário, temos

$$\begin{aligned}
 0 = & - \left[\frac{d}{dz} \sum_i N_{i,r}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \right] + \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} J_{H_2} \int_{298}^{T_r} C p_{H_2}(T) dT \\
 & - U_m \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_p - T_r) + U \frac{2 r_s}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_w - T_p)
 \end{aligned} \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dz} \sum_i N_{i,p}(z) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) - \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} J_{H_2} \left(\int_{298}^{T_r} C p_{H_2}(T) dT \right) \\
 = -U_m \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_p - T_r) + U \frac{2 r_s}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_w - T_p)
 \end{aligned} \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned}
 \sum_i N_{i,p}(z) \frac{d}{dz} (h_i - h_i^0) + \sum_i \left(\frac{d N_{i,p}(z)}{dz} \right) (h_i - h_i^0 + \Delta h_{f,i}^0) \\
 - \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} J_{H_2} \left(\int_{298}^{T_r} C p_{H_2}(T) dT \right) \\
 = -U_m \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_p - T_r) + U \frac{2 r_s}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_w - T_p)
 \end{aligned} \quad (6.20)$$

Substituindo do balanço mássico, o valor de $\frac{d N_{i,p}(z)}{dz}$ dado pela equação 5.9, e substituindo também $\frac{d}{dz} (h_i - h_i^0)$ pela equação 6.21

$$\frac{d}{dz} (h_i - h_i^0) = \left[\frac{d}{dT_p} \int_{298}^{T_p} C p_i(T) dT \right] \frac{dT_p}{dz} \quad (6.21)$$

vem

$$\begin{aligned}
 \frac{dT_p}{dz} \sum_i N_{i,p}(z) C p_i(T_p) + J_{H_2} \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} (h_{H_2} - h_{H_2}^0) - \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} J_{H_2} \left(\int_{T_{298}}^{T_r} C p_{H_2}(T) dT \right) \\
 = -U_m \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_p - T_r) + U \frac{2 r_s}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_w - T_p)
 \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dT_p}{dz} \sum_i N_{i,p}(z) C p_i(T_p) + J_{H_2} \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} \int_{T_{298}}^{T_p} C p_{H_2}(T) dT \\
 - J_{H_2} \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} \left(\int_{T_{298}}^{T_r} C p_{H_2}(T) dT \right) \\
 = -U_m \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_p - T_r) + U \frac{2 r_s}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_w - T_p)
 \end{aligned} \quad (6.23)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dT_p}{dz} \sum_i N_{i,p}(z) C p_i(T_p) + J_{H_2} \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} \int_{T_r}^{T_p} C p_{H_2}(T) dT \\
 = -U_m \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_p - T_r) + U \frac{2 r_s}{(r_s^2 - r_0^2)} (T_w - T_p)
 \end{aligned} \quad (6.24)$$

Temos então o balanço energético à zona de permeação em co-corrente dado pela equação 6.25

$$\begin{aligned}
 \frac{dT_p}{dz} \\
 = \frac{\frac{2 r_s}{(r_s^2 - r_0^2)} U (T_w - T_p) - \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} \left[U_m (T_p - T_r) + J_{H_2} \int_{T_r}^{T_p} C p_{H_2}(T) dT \right]}{\sum_i N_{i,p}(z) C p_i(T_p)}
 \end{aligned} \quad (6.25)$$

Para a situação de contra-corrente, seguindo a mesma metodologia, o balanço à zona de permeação é dado por:

$$\frac{dT_p}{dz} = - \frac{\frac{2 r_s}{(r_s^2 - r_0^2)} U (T_w - T_p) - \frac{2 r_0}{(r_s^2 - r_0^2)} \left[U_m (T_p - T_r) + J_{H_2} \int_{T_r}^{T_p} C_{p_{H_2}}(T) dT \right]}{\sum_i N_{i,p}(z) C_{p_i}(T_p)} \quad (6.26)$$

6.2- Desempenho do reactor (não isotérmico) em co-corrente

A análise do reactor a operar em condições não isotérmicas foi efectuada segundo o modelo proposto, baseado nos balanços mássicos e energéticos ao reactor. Para tal utilizou-se o *software Matlab*[®] 6.5. O código computacional desenvolvido para a resolução matemática do modelo encontra-se no anexo E.

Os principais parâmetros para o modelo energético encontram-se referidos na Tabela 6.1:

Tabela 6.1- Principais parâmetros para o modelo não isotérmico.

| | |
|--|-----|
| Coeficiente de transferência de calor na membrana [J/(s m ² K)] | 2,4 |
| Coeficiente de transferência de calor na parede externa [J/(s m ² K)] | 227 |
| Temperatura exterior (fornalha) [K] | 900 |
| Temperatura inicial da zona de reacção [K] | 723 |
| Temperatura inicial da zona de permeação [K] | 800 |

Para a análise do reactor a operar em co-corrente, foram consideradas temperaturas iniciais para as zonas reacção e de permeação (z=0). No caso da temperatura existente na fornalha foi considerada sempre constante ao longo do reactor.

Os coeficientes de transferência de calor foram retirados da literatura Yu et al., 2005; Jordal et al., 2004).

Alguns dos estudos retratados, na bibliografia analisada, considera que a temperatura no reactor de membrana é constante, sendo o seu comportamento apenas descrito pelo modelo isotérmico. No entanto, devido ao carácter fortemente endotérmico do sistema reaccional, o modelo isotérmico pode levar a previsões menos realistas do comportamento do reactor.

Os resultados obtidos no modelo não isotérmico usados para efectuar uma comparação com o modelo isotérmico foram obtidos para as mesmas condições operatórias.

Na Figura 6.1 encontra-se representado o perfil de temperatura para as zonas de reacção e de permeação. Facilmente se verifica que o perfil de temperatura na zona de reacção não é constante, ao contrário do assumido no modelo isotérmico.

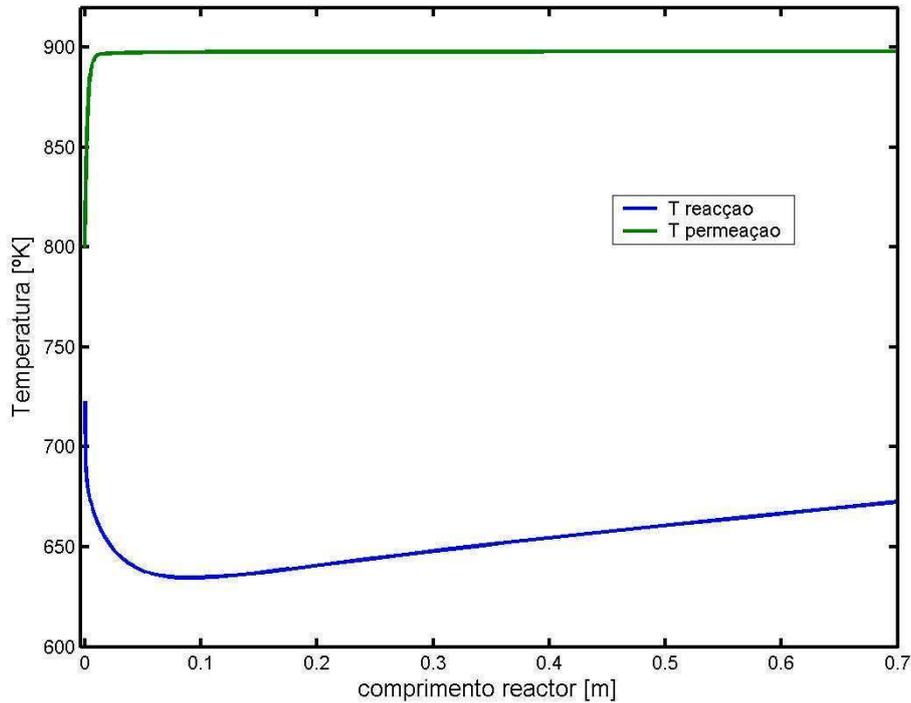


Figura 6.1- Perfil de temperatura para as zonas de reacção e de permeação.

Considerando o comprimento de reactor de 0,7 metros, igual ao comprimento considerado na análise isotérmica, pode-se constatar que a temperatura diminui abruptamente logo no início, atingindo um mínimo. Após este mínimo, sobe gradualmente, ficando no entanto abaixo do valor inicial.

Para analisar o comportamento da temperatura caso o reactor seja infinitamente longo efectuou-se um estudo considerando, um reactor dez vezes maior, como se encontra representado na Figura 6.2.

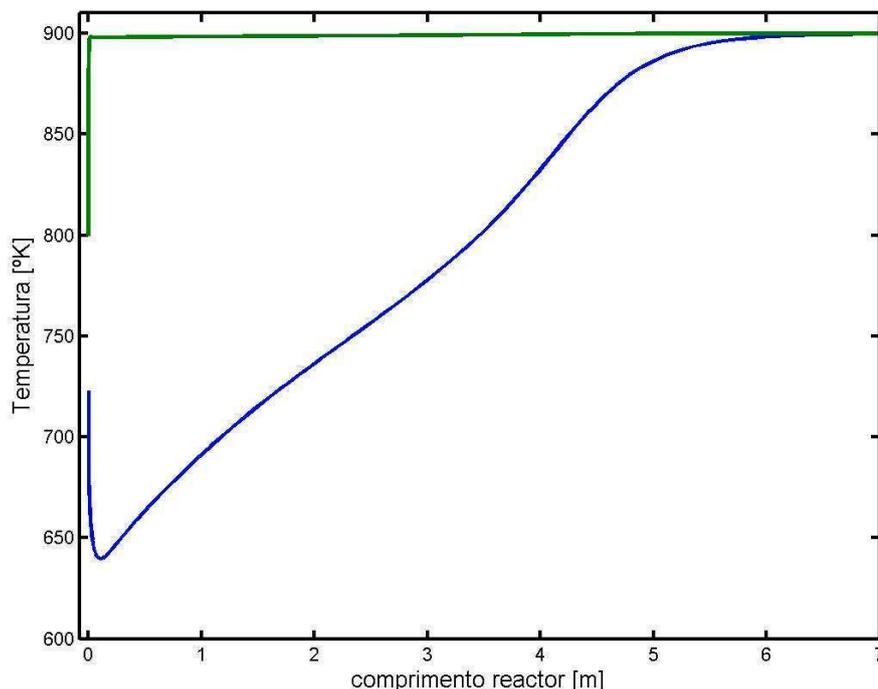


Figura 6.2- Perfil de temperatura para as zonas de reacção e de permeação, para um muito maior comprimento de reactor.

Verifica-se que aumentando muito o comprimento do reactor, para 7 metros, a temperatura na zona de reacção vai aumentando gradualmente até igualar a temperatura da zona de permeação. Para um comprimento de aproximadamente 1,8 metros, a temperatura atinge o valor inicial.

Analisando as Figuras 6.1 e 6.2, verifica-se que a temperatura atinge um mínimo logo na fase inicial do reactor o que significa que o consumo energético do sistema reaccional é superior à energia que é transferida para a zona de reacção, nesta região do reactor. Após este valor mínimo para a temperatura, a energia transferida é superior à energia consumida na reacção pelo que a temperatura reaccional começa a aumentar.

A partir dos 3,5 metros de comprimento do reactor observa-se um acréscimo mais rápido da temperatura, porque a reacção já é muito lenta nesta fase.

Como consequência da temperatura média na zona inicial do reactor, ser menor que a temperatura de entrada, ocorre uma diminuição da conversão de metano nesta fase. A conversão de metano no modelo não isotérmico em função do comprimento do reactor encontra-se representada na Figura 6.3.

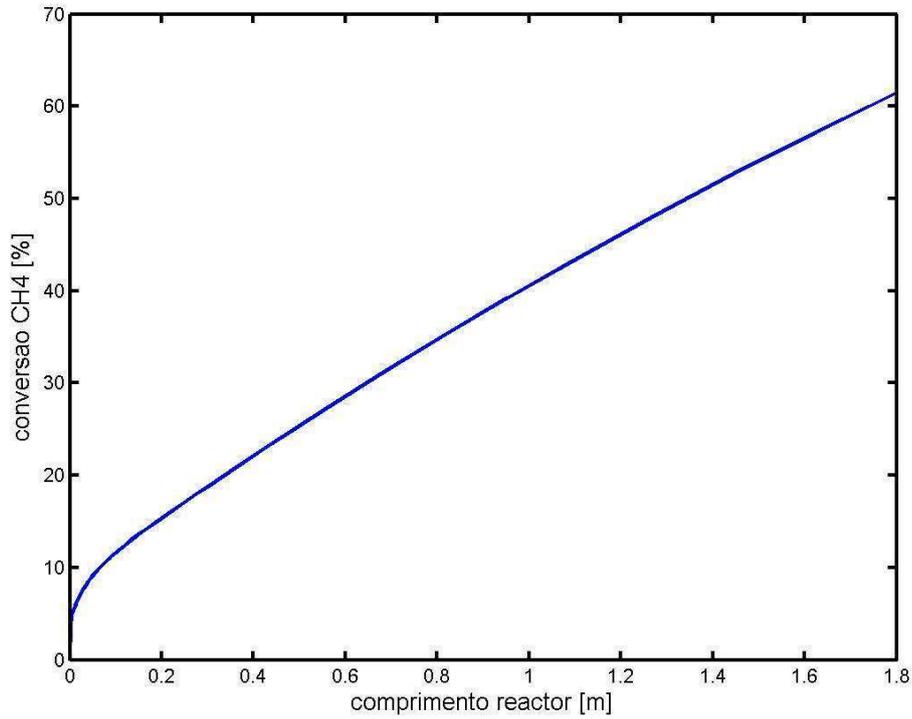


Figura 6.3- Conversão de metano em função do comprimento do reactor

Os valores obtidos para a conversão de metano são menores que os obtidos nos resultados do modelo isotérmico para as mesmas condições operacionais, devido à menor temperatura média verificada na zona de reacção. Torna-se necessário aumentar o comprimento do reactor para 1,8 metros para obter a mesma conversão que se obtém num comprimento de 0,7 metros no caso isotérmico.

De referir que não foi possível efectuar a simulação numérica do modelo não isotérmico em contra-corrente, sendo deixado como sugestão de trabalho futuro.

7- Conclusão

No presente trabalho foi objecto de estudo um sistema alternativo ao processo tradicional de reformação catalítica de metano por vapor. Este sistema alternativo é baseado num reactor de membrana, que permite englobar as três etapas principais do processo tradicional (reformação, reacção de transferência e purificação) num único passo, uma vez que a membrana permite separar o hidrogénio produzido da zona de reacção.

Foi efectuada uma modelação do comportamento do reactor em condições isotérmicas baseada em balanços de massa efectuados à zona de reacção e de permeação. O modelo tem em conta se o gás de arraste para recolha do hidrogénio pode circular em co-corrente ou em contra-corrente.

Da análise efectuada ao comportamento do reactor, conclui-se que a membrana selectiva é o elemento mais importante no sistema, dependendo do seu desempenho o sucesso desta tecnologia. A introdução da membrana, constituída por uma liga de Pd/Ag, no sistema, permite retirar o hidrogénio com elevado grau de pureza da zona reaccional, à medida que este vai sendo produzido. Este facto permite deslocar o equilíbrio químico no sentido da maior formação de produtos, aumentando a conversão de metano atingida no reactor, que pode chegar a valores da ordem dos 60% na situação co-corrente, ou de 80% em contra-corrente, em comparação com os 13%, no processo tradicional, de acordo com o modelo isotérmico proposto. Assim, o modelo de permeação tem uma grande importância nos resultados finais.

Existe, na literatura, alguma dispersão no que diz respeito aos parâmetros do modelo de permeação, que pode ser descrito com base na lei de Sievert. Foram efectuadas simulações a quatro diferentes modelos de permeação retirados da literatura, tendo-se verificado que há excepção do modelo 1, os restantes exibem a mesma tendência, apesar de os resultados serem ligeiramente diferentes. Da análise efectuada, podemos concluir que a configuração em que o gás de arraste circula em contra-corrente produz melhores resultados, fruto de uma força directriz para a permeação de hidrogénio maior e mais uniforme ao longo do reactor. Essa força directriz nunca é negativa, significando que a permeação se efectua sempre da zona de reacção para a de permeação.

Partindo da modelação efectuada ao reactor a operar em condições isotérmicas, efectuou-se uma análise da influência dos parâmetros operacionais mais relevantes no desempenho de reactor, considerando o modelo 2 de permeação através da membrana.

Como ficou patente na análise realizada, a temperatura reaccional, o comprimento do reactor e a espessura da membrana afectam significativamente o processo. O aumento da temperatura contribui para o aumento da conversão de metano, até ao limite em que se atinge a conversão máxima, dado o carácter endotérmico do sistema. Situação análoga se verifica com o aumento do comprimento do reactor, que aumenta a conversão. Uma menor espessura da membrana permite um maior fluxo de hidrogénio produzido a permear para fora da zona de reacção, levando a uma maior formação de produto.

Verifica-se ainda que o aumento do fluxo do gás de arraste, da pressão e da razão dos fluxos de entrada de vapor de água e metano, contribuem para um melhor desempenho do reactor traduzido numa maior conversão.

Conclui-se que a configuração em contra-corrente produz globalmente melhores resultados. O ajuste destes parâmetros operacionais de modo a optimizar o processo deverá obviamente ser feito de acordo com as necessidades do processo e as condicionantes técnico-económicas.

A operação do reactor em situação não isotérmica também foi objecto de estudo. A modelação proposta para esta situação tem em conta as trocas energéticas que ocorrem no reactor.

Um aspecto relevante é o facto do perfil de temperatura na zona reaccional não ser constante. Esta atinge um mínimo logo no início de reactor, e depois vai subindo gradualmente. Este facto leva a que o modelo isotérmico pode traduzir uma previsão um pouco menos realista do comportamento do reactor.

O que se verifica, analisando apenas a situação em co-corrente, é que os valores da conversão de metano, para o caso não isotérmico, são menores que os obtidos no modelo isotérmico. Torna-se necessário, para as mesmas condições, aumentar o comprimento do reactor de 0,7 metros, para 1,8 metros para atingir uma conversão igual ao caso isotérmico.

Este processo baseado em reactor de membrana afigura-se, em termos teóricos, bastante atractivo. Uma das principais aplicações futuras deste processo será a produção de hidrogénio com um elevado grau de pureza, (livre de CO), para alimentar células de combustível, uma vez que se trata de um processo mais simples e compacto, logo mais

facilmente adaptável a situações de produção descentralizada de energia. Além disso, permite obter melhores resultados operando a mais baixas temperaturas, representando uma poupança energética e condições menos agressivas para o catalisador.

Trabalho Futuro

Neste trabalho foram efectuadas modelações ao reactor de membrana para o caso de operação isotérmica, bem como para a operação não isotérmica, para ambas as situações de entrada do gás de arraste (co-corrente e contra-corrente).

As simulações efectuadas ao desempenho do reactor foram efectuadas com sucesso no caso isotérmico, tanto em co-corrente como em contra-corrente, e no caso não isotérmico em co-corrente. No entanto, tal não aconteceu na situação não isotérmica em contra-corrente. Esta situação é traduzida por um problema de condições fronteira, mais complexo, e não foi possível correr o algoritmo de forma a verificar essas as condições fronteira para o caso, utilizando o método de “tiro ao alvo”. Como tal, torna-se necessário proceder a uma resolução matemática mais elaborada, recorrendo porventura à discretização de todas as equações do modelo numa malha adequada, e sua resolução para os fluxos e temperaturas em todos os pontos da malha.

Sendo assim, é deixada como proposta de trabalho futuro, efectuar essa resolução matemática e realizar a correspondente simulação da operação do reactor nessas condições.

Bibliografia

Agni-Inc Advanced Energy Technology

<http://www.agni-inc.com> (12/2007)

Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F., Servili, S., Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review, *Energy*, 33, 554-570 (2008)

Barin, I., *Thermochemical data of pure substances*, 3th Ed., VCH editora (1995)

Bosko, M.L., Yepes, D., Irusta, S., Eloy, P., Ruiz, P., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M., Characterization of Pd-Ag membranes after exposure to hydrogen flux at high temperatures, *Journal of Membrane Science*, 306, 56-65 (2007)

Carvalho, M.A.R., *Inovação na Oferta Energética a Edifícios: Análise de Sistemas de Cogeração com Pilhas de Combustível*, Dissertação para a Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Gestão de Tecnologia, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico (2006)

Chen, Y., Xu, H., Wang, Y., Jin, X., Xiong, G., Hydrogen production from liquid hydrocarbon fuels for PEMFC application, *Fuel Processing Technology*, 87, 971-978 (2006)

Chen, Z., Grace, J.R., Lim, C.J., Li, A., Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2359-2366 (2007)

De Falco, M., Di Paola, L., Marrelli, L., Heat transfer and hydrogen permeability in modelling industrial membrane reactors for methane steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2902 – 2913 (2007)

Engineering ToolBox

<http://www.engineeringtoolbox.com> (12/2007)

Fernandes, F., Soares Jr, A., Methane steam reforming modeling in a palladium membrane reactor, *Fuel*, 85, 569-573 (2006)

Galluci, F., Comité, A., Capannelli, G., Basile, A., Steam Reforming of Methane in a Membrane Reactor: Na Industrial Case Study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2994-3000 (2006)

Galluci, F., Paturzo, L., Basile, A., A simulation study of steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 611-617 (2004)

Johnson Matthey: catalysts, precious metals and speciality chemicals company

<http://www.matthey.com> (6/2008)

- Jordal, K., Bredesen, R., Kvamsdal, H.M., Bolland, O., Integration of H₂-separating membrane technology in turbine processes for CO₂ capture, *Energy*, 29, 1269-1278 (2004)
- Jorgensen, S.L., Nielsen, P.E.H., Lehrmann, P., Steam reforming of methane in a membrane reactor, *Catalysis Today*, 25, 303-307 (1995)
- Lattner, J.R., Harold, M.P., Comparison of conventional and membrane reactor fuel processors for hydrocarbon-based PEM fuel cell systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 393-417 (2004)
- Liu, J.A., *Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming*, In partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of the Worcester Polytechnic Institute (2006)
- Mueller-Langer, F., Tzimas, E., Kaltschmitt, M., Peteves, S., Techno-economic assessment of hydrogen production process for the hydrogen economy for the short and medium term, *Int J. Hydrogen Energy*, 32, 3797-3810 (2007)
- Nam, S., Lee, K., Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier, *Journal of Membrane Science*, 192, 177-185 (2001)
- National Renewable Energy Laboratory
<http://www.nrel.gov> (02/2008)
- Ni, M., Leung D.Y.C., Leung, M.K.H., Sumathy, K., An overview of hydrogen production from biomass, *Fuel Processing Technology*, 87, 461-472 (2006)
- Nobuhiko, M., Nakamura, T., Sakai, O., Iwamoto, Y., Hattori, T., CO-Free Hydrogen Production by Membrane Reactor Equipped with CO Methanator, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 1426-1426 (2008)
- Patel, K.S., Sunol, A.K., Modeling and simulation of methane steam reforming in a thermally coupled membrane reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2344 – 2358 (2007)
- Peppley, B.A., Biomass for fuel cells: a technical and economic assessment, *International Journal of Green Energy*, 3, 201-218 (2006)
- Qi, A., Peppley, B., Karan, K., Integrated fuel processors for fuel cell application: A review, *Fuel Processing Technology*, 88, 3-22 (2007)
- Sjardin, M., Damen, K.J., Faaij, A.P.C., Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector, *Energy*, 31, 2523-2555 (2006)

Tong, J., Ryuichi, S., Kashima, Y., Matsumura, Y., Preparation of a pinhole-free Pd-Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 260, 84-89 (2005)

Wang, Y., Rodrigues, A.E., Hydrogen production from steam methane reforming coupled with in situ CO₂ capture: Conceptual parametric study, *Fuel*, 84 1778–1789 (2005)

Xu, J., Froment, G., Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics, *AIChE J.*, 35, 88-96 (1989)

Yu, W., Ohmori, T., Yamamoto, T., Endo, A., Nakaiwa, M., Hayakawa, T., Itoh, N., Simulation of a porous ceramic membrane reactor for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1071-1079 (2005)

Zheludkevich, M.L., Gusakov, A.G., Voropaev, A.G., Kozyrski, E.N., Raspopov, S.A., Vecher, A.A., “Superpermeability” and “pumping” of atomic hydrogen through palladium membranes, *Journal of Membrane Science*, 320, 528-532 (2008)

Anexo A- cálculo das capacidades caloríficas em função da temperatura

Os valores da capacidade calorífica à pressão padrão para cada um dos compostos em função da temperatura foram recolhidos da literatura (Barin, 1995; Engineering ToolBox, 2007). Esses valores foram sujeitos a regressão polinomial e estão a seguir representados graficamente em função da temperatura.

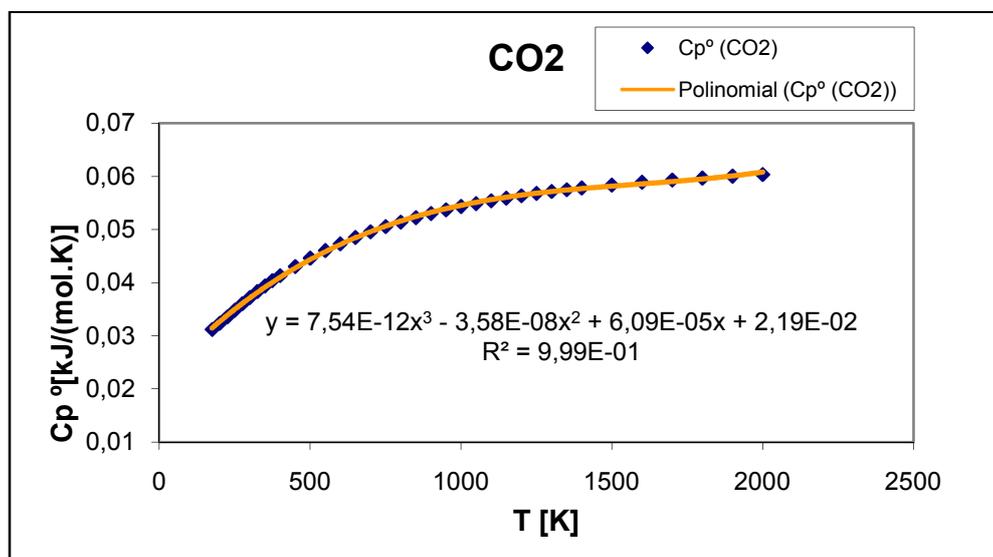


Figura A1- Capacidade calorífica do CO_2 em função da temperatura

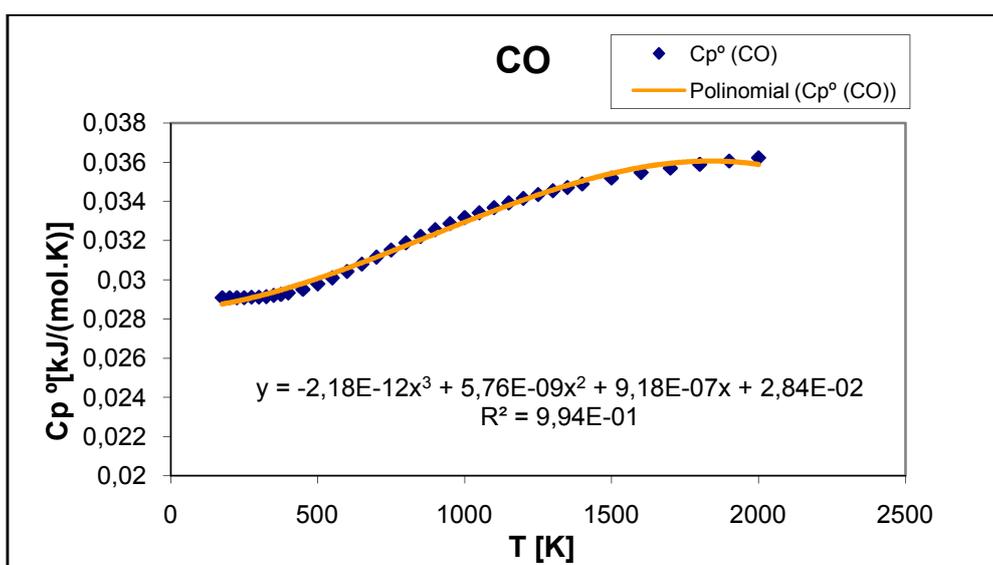
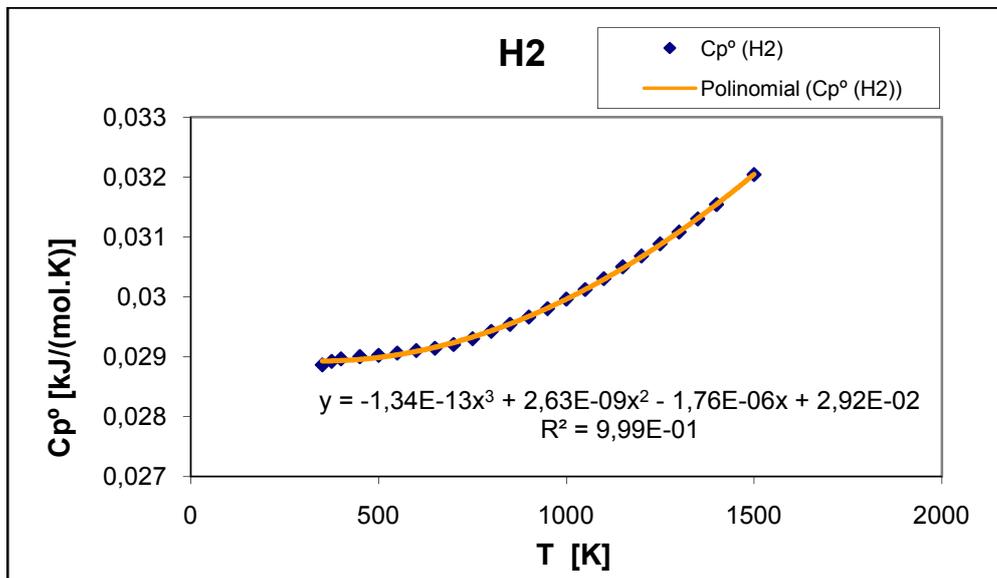
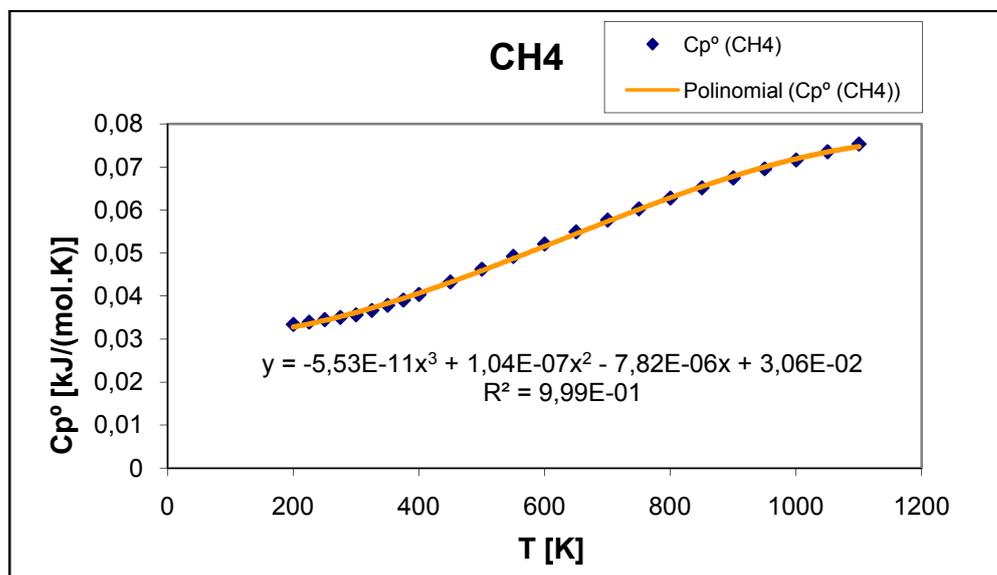


Figura A2- Capacidade calorífica do CO em função da temperatura

Figura A3- Capacidade calorífica do H₂ em função da temperaturaFigura A4- Capacidade calorífica do CH₄ em função da temperatura

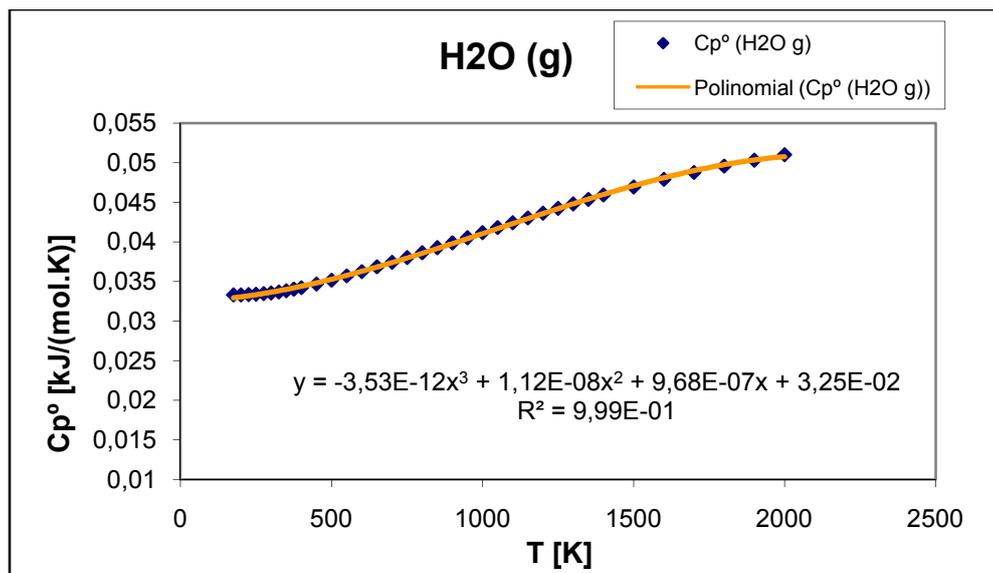


Figura A5- Capacidade calorífica do H₂O em função da temperatura

As expressões da capacidade calorífica, Cp^0 , em [kJ/(mol.K)], em função da temperatura para cada um dos compostos são traduzidas pelas seguintes equações:

$$Cp_{CO_2}^0(T) = 7,54 \times 10^{-12}T^3 - 3,58 \times 10^{-8}T^2 + 6,09 \times 10^{-5}T + 0,0219 \quad (A.1)$$

$$Cp_{CO}^0(T) = -2,18 \times 10^{-12}T^3 + 5,76 \times 10^{-9}T^2 + 9,18 \times 10^{-7}T + 0,0284 \quad (A.2)$$

$$Cp_{H_2}^0(T) = -1,34 \times 10^{-13}T^3 + 2,63 \times 10^{-9}T^2 - 1,76 \times 10^{-6}T + 0,0292 \quad (A.3)$$

$$Cp_{CH_4}^0(T) = -5,53 \times 10^{-11}T^3 + 1,04 \times 10^{-7}T^2 - 7,82 \times 10^{-6}T + 0,0306 \quad (A.4)$$

$$Cp_{H_2O}^0(T) = -3,53 \times 10^{-12}T^3 + 1,12 \times 10^{-8}T^2 + 9,68 \times 10^{-7}T + 0,0325 \quad (A.5)$$

Anexo B- Cálculo das constantes de equilíbrio para as reacções

Cálculo da constante de equilíbrio (K_{eq1}) para a reacção 1:



Procedeu-se ao cálculo de ΔH^0_1 , em [kJ/mol], em função da temperatura para a reacção 1, com base nos valores de Cp^0_i ($i=CH_4, H_2O, CO$ e H_2) em função da temperatura calculados no anexo A.

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \left(\sum_i \alpha_i Cp^0_i \right) dT \quad (B.1)$$

$$\Delta H^0_1(T) = 1,40 \times 10^{-11}T^4 - 3,40 \times 10^{-8}T^3 + 1,24 \times 10^{-6}T^2 + 0,0529T + 190,91 \quad (B.2)$$

Calculou-se o valor da constante de equilíbrio K^0_1 , para a temperatura de 298K, a partir da equação B.3:

$$\ln K^0 = - \frac{\Delta G^0}{R T} \quad (B.3)$$

Sendo o valor de ΔG^0 , dado pela seguinte equação, em que os valores de ΔG^0_i para os compostos ($i=CH_4, H_2O, CO$ e H_2), foram retirados da literatura (Barin, 1995; Engineering ToolBox, 2007)

$$\Delta G^0 = \sum_i \alpha_i \Delta G^0_i \quad (B.4)$$

O valor de K^0_1 a 298K é então:

$$K^0_{1(T=298)} = 1,185 \times 10^{-25} \quad (B.5)$$

A constante de equilíbrio em função da temperatura é calculada a partir da equação de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{R T^2} \quad (B.6)$$

$$\ln \frac{K^0}{K_{1(T=298)}^0} = \int_{298}^T \frac{\Delta H_1^0(T)}{R T^2} \quad (B.7)$$

$$K_1^0 = 1,138 \times 10^{-25} \exp \left(6,363 \ln(T) + 5,633 \times 10^{-10} T^3 - 2,045 \times 10^{-6} T^2 + 1,497 \right. \\ \left. \times 10^{-4} T - \frac{22962,47}{T} + 40,928 \right) \quad (B.8)$$

A constante K^0 é adimensional:

$$K^0 = \prod_i \left(\frac{p_{i,eq}}{p^0} \right)^{\alpha_i} \quad (B.9)$$

A constante Keq é traduzida por:

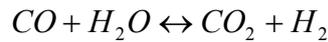
$$Keq = \prod_i (p_{i,eq})^{\alpha_i} \quad (B.10)$$

Pela equação B.10 verifica-se que Keq_1 , tem unidades de $[\text{bar}^2]$, e relaciona-se com K_1^0 pela seguinte relação:

$$Keq = K^0 \prod_i (p^0)^{\alpha_i} \quad (B.11)$$

Uma vez que o valor de p^0 é igual a 1 (estado padrão, pressão=1[bar] e Temperatura=298[K]), se as pressões forem expressas em bar, Keq é numericamente igual a K^0 . Neste caso Keq_1 é numericamente igual a K_1^0 e é dado pela equação B.8.

Cálculo da constante de equilíbrio (Keq₂) para a reacção 2:



Procedeu-se ao cálculo de ΔH_2^0 , em [kJ/mol], em função da temperatura pela equação B.1, com base nos valores de Cp_i^0 (i=CO, H₂O, CO₂ e H₂), calculados no anexo A.

$$\Delta H_2^0(T) = 3,27 \times 10^{-12}T^4 - 1,67 \times 10^{-8}T^3 + 2,86 \times 10^{-5}T^2 - 0,0098T - 40,21 \quad (B.12)$$

Calculou-se o valor da constante de equilíbrio K_2^0 , para a temperatura de 298K, a partir da equação B.3, sendo o valor de ΔG^0 , dado pela equação B.4 em que os valores de ΔG_i^0 para os compostos (i=CO, H₂O, CO₂ e H₂), foram retirados da literatura (Barin, 1995; Engineering ToolBox, 2007)

O valor de K_2^0 a 298K é então:

$$K_{2(T=298)}^0 = 1,038 \times 10^5 \quad (B.13)$$

A constante de equilíbrio em função da temperatura é calculada a partir da equação de Van't Hoff, equação B.6.

$$K_2^0 = 1,038 \times 10^5 \exp \left(-1,179 \ln(T) + 1,311 \times 10^{-10}T^3 - 1,004 \times 10^{-6}T^2 + 0,00344 T + \frac{4836,42}{T} - 10,454 \right) \quad (B.14)$$

Pela equação B.10 verifica-se que Keq₂ é adimensional, e relaciona-se com K_2^0 pela equação B.11. Como o valor de p^0 é igual a 1 bar, se as pressões forem expressas em bar, Keq₂ é numericamente igual a K_2^0 e é dado pela equação B.14.

Cálculo da constante de equilíbrio (Keq₃) para a reacção 3:

Procedeu-se ao cálculo de ΔH_3^0 , em [kJ/mol], em função da temperatura pela equação B.1, com base nos valores de Cp_i^0 ($i=CH_4, H_2O, CO_2$ e H_2), calculados no anexo A.

$$\Delta H_3^0(T) = 1,73 \times 10^{-11}T^4 - 5,06 \times 10^{-8}T^3 + 2,99 \times 10^{-5}T^2 - 0,0431T + 150,70 \quad (B.15)$$

Calculou-se o valor da constante de equilíbrio K_3^0 , para a temperatura de 298K, a partir da equação B.3, sendo o valor de ΔG^0 , dado pela equação B.4 em que os valores de ΔG_i^0 para os compostos ($i=CH_4, H_2O, CO_2$ e H_2), foram retirados da literatura (Barin, 1995; Engineering ToolBox, 2007)

O valor de K_3^0 a 298K é então:

$$K_{3(T=298)}^0 = 1,203 \times 10^{-20} \quad (B.16)$$

A constante de equilíbrio em função da temperatura é calculada a partir da equação de Van't Hoff, equação B.6.

$$K_3^0 = 1,203 \times 10^{-20} \exp \left(5,184 \ln(T) + 6,936 \times 10^{-10}T^3 - 3,043 \times 10^{-6}T^2 + 0,00360 T + \frac{18126,05}{T} + 30,472 \right) \quad (B.17)$$

Pela equação B.10 verifica-se que Keq₃ tem unidades de [bar²], e relaciona-se com K_3^0 pela equação B.11. Como o valor de p^0 é igual a 1 bar, se as pressões forem expressas em bar, Keq₃ é numericamente igual a K_3^0 e é dado pela equação B.17.

Anexo C- Cálculo das variações de entalpia para as reacções

No anexo B, procedeu-se ao cálculo das variações de entalpia com a temperatura, para as três reacções. No entanto a pressão reaccional considerada é diferente da pressão padrão, pelo que se o gás não fosse ideal, seria necessário “corrigir” também os valores da variação de entalpia com a pressão.

Em termos das propriedades molares,

$$d\bar{H} = Td\bar{S} + \bar{V}dP \quad (C.1)$$

A temperatura constante,

$$\left(\frac{\partial\bar{H}}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial\bar{S}}{\partial P}\right)_T + \bar{V} \quad (C.2)$$

Pelas relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial\bar{H}}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial\bar{V}}{\partial T}\right)_P + \bar{V} \quad (C.3)$$

$$\int_{\bar{H}1}^{\bar{H}2} d\bar{H} = \int_{P1}^{P2} \left[-T\left(\frac{\partial\bar{V}}{\partial T}\right)_P + \bar{V} \right] dP \quad (C.4)$$

Sendo α_p o coeficiente de expansibilidade isobárica dado pela equação C.5

$$\alpha_p = \frac{1}{\bar{V}}\left(\frac{\partial\bar{V}}{\partial T}\right)_P \quad (C.5)$$

Vem:

$$\int_{\bar{H}1}^{\bar{H}2} d\bar{H} = \int_{P1}^{P2} [\bar{V}(1 - \alpha_p T)] dP \quad (C.6)$$

Para $P=10$ [bar], supondo gás aproximadamente ideal, $\alpha_p = 1/T$ e não haverá variação significativa de entalpia com a pressão. Sendo assim, os valores da variação de entalpia para as três reacções do sistema são dadas numericamente pelas equações B1, B12 e B15, respectivamente. Temos então as equações da variação de entalpia para as três reacções:

$$\begin{aligned}\Delta H_1(T) &= 1,40 \times 10^{-11}T^4 - 3,40 \times 10^{-8}T^3 + 1,24 \times 10^{-6}T^2 + 0,0529T \\ &\quad + 190,91\end{aligned}\tag{C.7}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_2(T) &= 3,27 \times 10^{-12}T^4 - 1,67 \times 10^{-8}T^3 + 2,86 \times 10^{-5}T^2 - 0,0098T \\ &\quad - 40,21\end{aligned}\tag{C.8}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_3(T) &= 1,73 \times 10^{-11}T^4 - 5,06 \times 10^{-8}T^3 + 2,99 \times 10^{-5}T^2 - 0,0431T \\ &\quad + 150,70\end{aligned}\tag{C.9}$$

Anexo D- Algoritmo em código para simulação do modelo isotérmico

Para co-corrente:

```
function dz2=reformacao_mod2(z2,x);
%definir o vector x das variaveis de estado
NCO=x(1);
NH2=x(2);
NCH4=x(3);
NH2O=x(4);
NCO2=x(5);
Ninerte=x(6);
Nsweepgas=x(7);
NH2shell=x(8);
%definir os parametros
%definir R e T
R=8.314; %[J/(mol*K)]
T=723; %[K]
%definir os parametros cineticos
ko1=1.1736E15; %[(mol*bar^0.5)/(kgcat*s)]
ko2=5.431E5; %[mol/(kgcat*s*bar)]
ko3=2.833E14; %[(mol*bar^0.5)/(kgcat*s)]
E1=240.1E3; %[J/mol]
E2=67.13E3; %[J/mol]
E3=243.9E3; %[J/mol]
k1=ko1*exp(-(E1)/(R*T));
k2=ko2*exp(-(E2)/(R*T));
k3=ko3*exp(-(E3)/(R*T));
%definir as parametros de adsorcao
KoCO=8.230E-5; %[1/bar]
KoH2=6.120E-9; %[1/bar]
KoH2O=1.770E5; %adimensional
KoCH4=6.650E-4; %[1/bar]
deltaHCO=-70.65E3; %[J/mol]
deltaHH2=-82.90E3; %[J/mol]
deltaHH2O=88.68E3; %[J/mol]
deltaHCH4=-38.28E3; %[J/mol]
KCO=KoCO*exp(-(deltaHCO)/(R*T));
KH2=KoH2*exp(-(deltaHH2)/(R*T));
KH2O=KoH2O*exp(-(deltaHH2O)/(R*T));
KCH4=KoCH4*exp(-(deltaHCH4)/(R*T));
%definir as constantes de equilibrio
Keq1=1.138E-25*exp(6.363*log(T)+5.633E-10*T^3-2.045E-6*T^2+1.497E-4*T-
(22962.473/T)+40.928); %[bar^2]
Keq2=1.038E5*exp(-1.179*log(T)+1.311E-10*T^3-1.004E-6*T^2+0.00344*T+(4836.4205/T)-
10.4536); %adimensional
Keq3=1.203E-20*exp(5.184*log(T)+6.936E-10*T^3-3.043E-6*T^2+0.003596*T-
(18126.052/T)+30.472); %[bar^2]
%definir as pressoes parciais dos compostos
%pressao total
pt=10; %[bar]
Nt=NCO+NH2+NCH4+NH2O+NCO2+Ninerte;
```

```

pCO=(NCO/Nt)*pt;
pH2=(NH2/Nt)*pt;
pCH4=(NCH4/Nt)*pt;
pH2O=(NH2O/Nt)*pt;
pCO2=(NCO2/Nt)*pt;
pinerte=(Ninerte/Nt)*pt;
%definir as velocidades de reaccao
DEN=1+KCO*pCO+KH2*pH2+KCH4*pCH4+KH2O*(pH2O/pH2);
r1=[(k1/pH2^2.5)*[pCH4*pH2O-((pH2^3*pCO)/Keq1)]]/DEN^2;
r2=[(k2/pH2)*[pCO*pH2O-((pH2*pCO2)/Keq2)]]/DEN^2;
r3=[(k3/pH2^3.5)*[pCH4*pH2O^2-((pH2^4*pCO2)/Keq3)]]/DEN^2;
%definir a pressao na carcaça e o fluxo dos componentes atraves da membrana
pH2lumen=pH2;
Ntshell=NH2shell+NswEEPgas;
ptshell=1.1; %[bar]
pH2shell=(NH2shell/Ntshell)*ptshell;
%modelo2 permeacao
%vamos designar Qo/S por QoS
Eo=15.7E3; %[J/mol]
%QoS=2.782; %[mol/(m^2*s*bar^0.5)]
Qo=0.0001391; %[mol/(m*s*bar^0.5)]
S=5E-5; %[m] espessura membrana
% fluxos Ji
%JH2=QoS*exp(-Eo/(R*T))*(sqrt(pH2lumen)-sqrt(pH2shell));
JCO=0;
JH2=(Qo/S)*exp(-Eo/(R*T))*(sqrt(pH2lumen)-sqrt(pH2shell));
JCH4=0;
JH2O=0;
JCO2=0;
Jinerte=0;
JswEEPgas=0;
%definir as equações diferenciais do modelo BALANÇO MASSICO
W=0.0397; %[kgcat]
comp=0.7; %[m]
rzero=0.0127; %[m]
rs=0.018; %[m]
Dzero=2*rzero; %[m]
Azero=pi*(Dzero^2)/4; %[m^2]
Vzero=Azero*comp; %[m^3]
As=pi*((rs^2)-(rzero^2)); %[m^2]
%equações balanço zona reaccao
dNCOdz2=(W/Vzero)*(r1-r2)-(JCO*((pi*Dzero)/Azero));
dNH2dz2=(W/Vzero)*(3*r1+r2+4*r3)-(JH2*((pi*Dzero)/Azero));
dNCH4dz2=(W/Vzero)*(-r1-r3)-(JCH4*((pi*Dzero)/Azero));
dNH2Odz2=(W/Vzero)*(-r1-r2-2*r3)-(JH2O*((pi*Dzero)/Azero));
dNCO2dz2=(W/Vzero)*(r2+r3)-(JCO2*((pi*Dzero)/Azero));
dNinertedz2=0;
%equações balanço massico zona de permeação
dNswEEPgasdz2=JswEEPgas*((pi*Dzero)/As);
dNH2shelldz2=JH2*((pi*Dzero)/As);
% criar o vector dz (vector coluna das variaveis estado)
dz2=[dNCOdz2;dNH2dz2;dNCH4dz2;dNH2Odz2;dNCO2dz2;dNinertedz2;dNswEEPgasdz2;dNH2shelldz2];

```

Para contra-corrente:

```
function dz2=reformacao_mod2_contra(z2,x);
%definir o vector x das variaveis de estado CONTRA-CORRENTE
NCO=x(1);
NH2=x(2);
NCH4=x(3);
NH2O=x(4);
NCO2=x(5);
Ninerte=x(6);
Nsweepgas=x(7);
NH2shell=x(8);
%definir os parametros
%definir R e T
R=8.314; %[J/(mol*K)]
T=723; %[K]
%definir os parametros cineticos
ko1=1.1736E15; %[(mol*bar^0.5)/(kgcat*s)]
ko2=5.431E5; %[mol/(kgcat*s*bar)]
ko3=2.833E14; %[(mol*bar^0.5)/(kgcat*s)]
E1=240.1E3; %[J/mol]
E2=67.13E3; %[J/mol]
E3=243.9E3; %[J/mol]
k1=ko1*exp(-(E1)/(R*T));
k2=ko2*exp(-(E2)/(R*T));
k3=ko3*exp(-(E3)/(R*T));
%definir as parametros de adsorcao
KoCO=8.230E-5; %[1/bar]
KoH2=6.120E-9; %[1/bar]
KoH2O=1.770E5; %adimensional
KoCH4=6.650E-4; %[1/bar]
deltaHCO=-70.65E3; %[J/mol]
deltaHH2=-82.90E3; %[J/mol]
deltaHH2O=88.68E3; %[J/mol]
deltaHCH4=-38.28E3; %[J/mol]
KCO=KoCO*exp(-(deltaHCO)/(R*T));
KH2=KoH2*exp(-(deltaHH2)/(R*T));
KH2O=KoH2O*exp(-(deltaHH2O)/(R*T));
KCH4=KoCH4*exp(-(deltaHCH4)/(R*T));
%definir as constantes de equilibrio
Keq1=1.138E-25*exp(6.363*log(T)+5.633E-10*T^3-2.045E-6*T^2+1.497E-4*T-
(22962.473/T)+40.928); %[bar^2]
Keq2=1.038E5*exp(-1.179*log(T)+1.311E-10*T^3-1.004E-6*T^2+0.00344*T+(4836.4205/T)-
10.4536); %adimensional
Keq3=1.203E-20*exp(5.184*log(T)+6.936E-10*T^3-3.043E-6*T^2+0.003596*T-
(18126.052/T)+30.472); %[bar^2]
%definir as pressoes parciais dos compostos
%pressao total
pt=10; %[bar]
Nt=NCO+NH2+NCH4+NH2O+NCO2+Ninerte;
pCO=(NCO/Nt)*pt;
pH2=(NH2/Nt)*pt;
pCH4=(NCH4/Nt)*pt;
pH2O=(NH2O/Nt)*pt;
```

```

pCO2=(NCO2/Nt)*pt;
pinerte=(Ninerte/Nt)*pt;
%definir as velocidades de reaccao
DEN=1+KCO*pCO+KH2*pH2+KCH4*pCH4+KH2O*(pH2O/pH2);
r1=[(k1/pH2^2.5)*[pCH4*pH2O-((pH2^3*pCO)/Keq1)]]/DEN^2;
r2=[(k2/pH2)*[pCO*pH2O-((pH2*pCO2)/Keq2)]]/DEN^2;
r3=[(k3/pH2^3.5)*[pCH4*pH2O^2-((pH2^4*pCO2)/Keq3)]]/DEN^2;
%definir a pressao na carcaça e o fluxo dos componentes atraves da membrana
pH2lumen=pH2;
Ntshell=NH2shell+NswEEPgas;
ptshell=1.1; %[bar]
pH2shell=(NH2shell/Ntshell)*ptshell;
%modelo2 permeacao
%vamos designar Qo/S por QoS
Eo=15.7E3; %[J/mol]
%QoS=2.782; %[mol/(m^2*s*bar^0.5)]
Qo=0.0001391; %[mol/(m*s*bar^0.5)]
S=5E-5; %[m] espessura membrana
% fluxos Ji
%JH2=QoS*exp(-Eo/(R*T))*(sqrt(pH2lumen)-sqrt(pH2shell));
JCO=0;
JH2=(Qo/S)*exp(-Eo/(R*T))*(sqrt(pH2lumen)-sqrt(pH2shell));
JCH4=0;
JH2O=0;
JCO2=0;
Jinerte=0;
JswEEPgas=0;
%definir as equações diferenciais do modelo BALANÇO MASSICO
W=0.0397; %[kgcat]
comp=0.7; %[m]
rzero=0.0127; %[m]
rs=0.018; %[m]
Dzero=2*rzero; %[m]
Azero=pi*(Dzero^2)/4; %[m^2]
Vzero=Azero*comp; %[m^3]
As=pi*((rs^2)-(rzero^2)); %[m^2]
%equações balanço zona reaccao
dNCOdz2=(W/Vzero)*(r1-r2)-(JCO*((pi*Dzero)/Azero));
dNH2dz2=(W/Vzero)*(3*r1+r2+4*r3)-(JH2*((pi*Dzero)/Azero));
dNCH4dz2=(W/Vzero)*(-r1-r3)-(JCH4*((pi*Dzero)/Azero));
dNH2Odz2=(W/Vzero)*(-r1-r2-2*r3)-(JH2O*((pi*Dzero)/Azero));
dNCO2dz2=(W/Vzero)*(r2+r3)-(JCO2*((pi*Dzero)/Azero));
dNinertedz2=0;
%equações balanço massico zona de permeacao
dNswEEPgasdz2=-JswEEPgas*((pi*Dzero)/As);
dNH2shelldz2=-JH2*((pi*Dzero)/As);
% criar o vector dz (vector coluna das variaveis estado)
dz2=[dNCOdz2;dNH2dz2;dNCH4dz2;dNH2Odz2;dNCO2dz2;dNinertedz2;dNswEEPgasdz2;dNH2shelldz2];

```

Anexo E- Algoritmo em código para simulação do modelo não-isotérmico

Para co-corrente:

```
function dz=reformacao_temperatura(z2,x);
%definir o vector x das variaveis de estado
NCO=x(1);
NH2=x(2);
NCH4=x(3);
NH2O=x(4);
NCO2=x(5);
Ninerte=x(6);
Nsweepgas=x(7);
NH2shell=x(8);
Tr=x(9);
Tp=x(10);
%definir os parametros
%definir R e T
R=8.314; %[J/(mol*K)]
T=Tr; %[K]
%definir os parametros cineticos
ko1=1.1736E15; %[(mol*bar^0.5)/(kgcat*s)]
ko2=5.431E5; %[mol/(kgcat*s*bar)]
ko3=2.833E14; %[(mol*bar^0.5)/(kgcat*s)]
E1=240.1E3; %[J/mol]
E2=67.13E3; %[J/mol]
E3=243.9E3; %[J/mol]
k1=ko1*exp(-(E1)/(R*T));
k2=ko2*exp(-(E2)/(R*T));
k3=ko3*exp(-(E3)/(R*T));
%definir as parametros de adsorcao
KoCO=8.230E-5; %[1/bar]
KoH2=6.120E-9; %[1/bar]
KoH2O=1.770E5; %adimensional
KoCH4=6.650E-4; %[1/bar]
deltaHCO=-70.65E3; %[J/mol]
deltaHH2=-82.90E3; %[J/mol]
deltaHH2O=88.68E3; %[J/mol]
deltaHCH4=-38.28E3; %[J/mol]
KCO=KoCO*exp(-(deltaHCO)/(R*T));
KH2=KoH2*exp(-(deltaHH2)/(R*T));
KH2O=KoH2O*exp(-(deltaHH2O)/(R*T));
KCH4=KoCH4*exp(-(deltaHCH4)/(R*T));
%definir as constantes de equilibrio
Keq1=1.138E-25*exp(6.363*log(T)+5.633E-10*T^3-2.045E-6*T^2+1.497E-4*T-
(22962.473/T)+40.928);%[bar^2]
Keq2=1.038E5*exp(-1.179*log(T)+1.311E-10*T^3-1.004E-6*T^2+0.00344*T+(4836.4205/T)-
10.4536);%adimensional
```

```

Keq3=1.203E-20*exp(5.184*log(T)+6.936E-10*T^3-3.043E-6*T^2+0.003596*T-
(18126.052/T)+30.472);%[bar^2]
%definir as pressoes parciais dos compostos
%pressao total
pt=10; %[bar]
Nt=NCO+NH2+NCH4+NH2O+NCO2+Ninerte;
pCO=(NCO/Nt)*pt;
pH2=(NH2/Nt)*pt;
pCH4=(NCH4/Nt)*pt;
pH2O=(NH2O/Nt)*pt;
pCO2=(NCO2/Nt)*pt;
pinerte=(Ninerte/Nt)*pt;
%definir as velocidades de reaccao
DEN=1+KCO*pCO+KH2*pH2+KCH4*pCH4+KH2O*(pH2O/pH2);
r1=[(k1/pH2^2.5)*[pCH4*pH2O-((pH2^3*pCO)/Keq1)]]/DEN^2;
r2=[(k2/pH2)*[pCO*pH2O-((pH2*pCO2)/Keq2)]]/DEN^2;
r3=[(k3/pH2^3.5)*[pCH4*pH2O^2-((pH2^4*pCO2)/Keq3)]]/DEN^2;
%definir a pressao na carcaça e o fluxo dos componentes atraves da membrana
pH2lumen=pH2;
Ntshell=NH2shell+NswEEPgas;
ptshell=1.1; %[bar]
pH2shell=(NH2shell/Ntshell)*ptshell;
%modelo2 permeacao
Eo=15.7E3; %[J/mol]
Qo=0.0001391; %[mol/(m*s*bar^0.5)]
S=5E-5; %[m] espessura membrana
Tav=(Tr+Tp)/2;
% fluxos Ji
JCO=0;
JH2=(Qo/S)*exp(-Eo/(R*Tav))*(sqrt(pH2lumen)-sqrt(pH2shell));
JCH4=0;
JH2O=0;
JCO2=0;
Jinerte=0;
JswEEPgas=0;
%definir as equações diferenciais do modelo BALANÇO MASSICO
W=0.0397; %[kgcat]
comp=0.7; %[m]
rzero=0.0127; %[m]
rs=0.018; %[m]
Dzero=2*rzero; %[m]
Azero=pi*(Dzero^2)/4; %[m^2]
Vzero=Azero*comp; %[m^3]
As=pi*((rs^2)-(rzero^2)); %[m^2]
%equações balanço zona reaccao
dNCOdz2=(W/Vzero)*(r1-r2)-(JCO*((pi*Dzero)/Azero));
dNH2dz2=(W/Vzero)*(3*r1+r2+4*r3)-(JH2*((pi*Dzero)/Azero));
dNCH4dz2=(W/Vzero)*(-r1-r3)-(JCH4*((pi*Dzero)/Azero));
dNH2Odz2=(W/Vzero)*(-r1-r2-2*r3)-(JH2O*((pi*Dzero)/Azero));
dNCO2dz2=(W/Vzero)*(r2+r3)-(JCO2*((pi*Dzero)/Azero));
dNinertedz2=0;
%equações balanço massico zona de permeação
dNswEEPgasdz2=JswEEPgas*((pi*Dzero)/As);
dNH2shelldz2=JH2*((pi*Dzero)/As);
%parametros energeticos

```

```

Um=2.4; %[W/(m2*K)]
U=227; %[W/(m2*K)]
Tw=900; %[K]
CpCO=(-2.18E-12*T^3+5.76E-9*T^2+9.18E-7*T+2.84E-2)*10^3; %[J/(mol*K)]
CpH2=(-1.34E-13*T^3+2.63E-9*T^2-1.76E-6*T+2.92E-2)*10^3; %[J/(mol*K)]
CpCH4=(-5.53E-11*T^3+1.04E-7*T^2-7.82E-6*T+3.06E-2)*10^3; %[J/(mol*K)]
CpH2O=(-3.53E-12*T^3+1.12E-8*T^2+9.68E-7*T+3.25E-2)*10^3; %[J/(mol*K)]
CpCO2=(7.54E-12*T^3-3.58E-8*T^2+6.09E-5*T+2.19E-2)*10^3; %[J/(mol*K)]
deltaH1=(1.405E-11*Tr^4-3.4E-8*Tr^3+1.245E-6*Tr^2+0.0529*Tr+190.91)*10^3; %[J/mol]
deltaH2=(3.27E-12*Tr^4-1.67E-8*Tr^3+2.86E-5*Tr^2-0.0098*Tr-40.21)*10^3; %[J/mol]
deltaH3=(1.73E-11*Tr^4-5.06E-8*Tr^3+2.99E-5*Tr^2+0.0431*Tr+150.7)*10^3; %[J/mol]
somr=NCO*CpCO+NH2*CpH2+NCH4*CpCH4+NH2O*CpH2O+NCO2*CpCO2;
CpH2p=(-1.34E-13*Tp^3+2.63E-9*Tp^2-1.76E-6*Tp+2.92E-2)*10^3; %[J/(mol*K)]
CpH2Op=(-3.53E-12*Tp^3+1.12E-8*Tp^2+9.68E-7*Tp+3.25E-2)*10^3; %[J/(mol*K)]
somp=NH2shell*CpH2p+N sweepgas*CpH2Op;
intcph2=(-3.35E-14*Tp^4+8.76E-10*Tp^3-8.8E-7*Tp^2+0.0292*Tp+3.35E-14*Tr^4-8.76E-10*Tr^3+8.8E-7*Tr^2-0.0292*Tr)*10^3;
%balanço energetico zona reacção
dTrdz2=(((2*Um)/(rzero))*(Tp-Tr)+((r1*(-deltaH1)+r2*(-deltaH2)+r3*(-deltaH3))*(W/Vzero)))/somr;
%balanço energetico zona permeacao
dTpdz2=(((2*rzero)/(rs^2-rzero^2))*Um*(Tr-Tp)+((2*rs)/(rs^2-rzero^2))*U*(Tw-Tp)-JH2*((2*rzero)/(rs^2-rzero^2))*(intcph2))/somp;
% criar o vector dz (vector coluna das variaveis estado)
dz=[dNCOdz2;dNH2dz2;dNCH4dz2;dNH2Odz2;dNCO2dz2;dNinertedz2;dNsweepgasdz2;dNH2shelldz2;dTrdz2;dTpdz2];

```