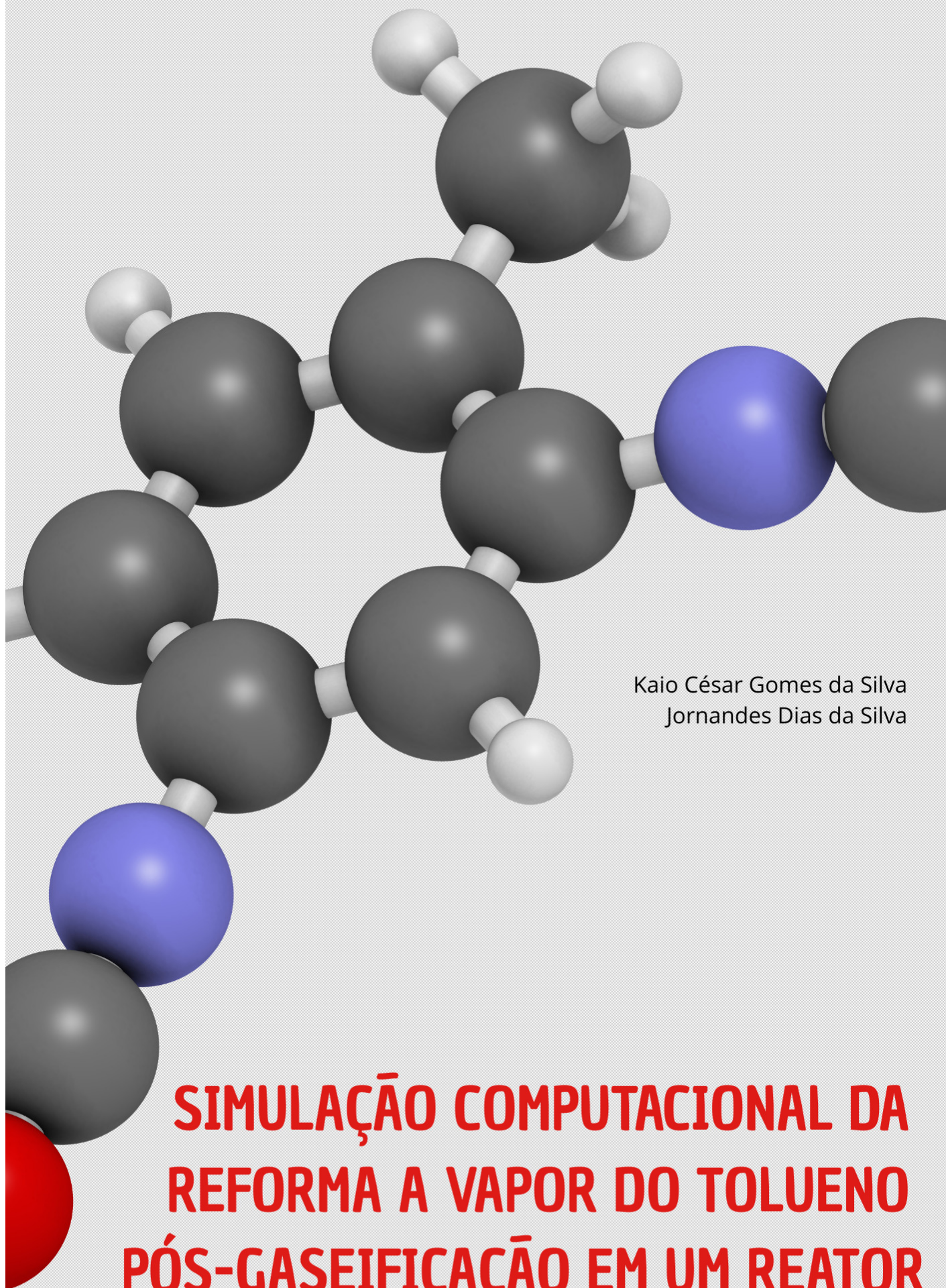




Kaio César Gomes da Silva
Jornandes Dias da Silva

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA REFORMA A VAPOR DO TOLUENO PÓS-GASEIFICAÇÃO EM UM REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO

Kaio César Gomes da Silva
Jornandes Dias da Silva

Simulação Computacional da Reforma a Vapor do Tolueno Pós-Gaseificação em um Reator Catalítico
de Leito Fixo

1ª ed.

Piracanjuba-GO
Editora Conhecimento Livre
Piracanjuba-GO

1ª ed.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, Kaio César Gomes da
S586S Simulação Computacional da Reforma a Vapor do Tolueno Pós-Gaseificação em um
Reator Catalítico de Leito Fixo

/ Kaio César Gomes da Silva. Jornandes Dias da Silva. – Piracanjuba-GO

Editora Conhecimento Livre, 2025

67 f.: il

DOI: 10.37423/2025.edcl1225

ISBN: 978-65-5367-718-0

Modo de acesso: World Wide Web

Incluir Bibliografia

1. modelagem 2. ,-simulação 3. ,-reforma 4. ,-tolueno I. Silva, Kaio César Gomes da II. Silva,
Jornandes Dias da III. Título

CDU: 628

<https://doi.org/10.37423/2025.edcl1225>

O conteúdo dos artigos e sua correção ortográfica são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

EDITORIA CONHECIMENTO LIVRE

Corpo Editorial

MSc Edson Ribeiro de Britto de Almeida Junior

MSc Humberto Costa

MSc Thays Merçon

MSc Adalberto Zorzo

MSc Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno

PHD Willian Douglas Guilherme

MSc Andrea Carla Agnes e Silva Pinto

Dr. Walmir Fernandes Pereira

MSc Edisio Alves de Aguiar Junior

MSc Rodrigo Sanchotene Silva

MSc Adriano Pereira da Silva

MSc Frederico Celestino Barbosa

MSc Guilherme Fernando Ribeiro

MSc. Plínio Ferreira Pires

MSc Fabricio Vieira Cavalcante

PHD Marcus Fernando da Silva Praxedes

MSc Simone Buchignani Maigret

Dr. Adilson Tadeu Basquerote

Dra. Thays Zigante Furlan

MSc Camila Concato

PHD Miguel Adriano Inácio

Dra. Anelisa Mota Gregoleti

PHD Jesus Rodrigues Lemos

MSc Karine Moreira Gomes Sales

Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares

MSc Pedro Panhoca da Silva

MSc Helton Rangel Coutinho Junior

MSc Carlos Augusto Zilli

MSc Euvaldo de Sousa Costa Junior

Dra. Suely Lopes de Azevedo

Dr. Francisco Odecio Sales

MSc Ezequiel Martins Ferreira

MSc Eliane Avelina de Azevedo Sampaio

MSc Carlos Eduardo De Oliveira Gontijo

Dr. Rodrigo Couto Santos

Dra. Milena Gaion Malosso

PHD Marcos Pereira Dos Santos



10.37423/2025.edcl1225



PREFÁCIO

Um estudo da modelagem da reforma catalítica a vapor de tolueno é apresentado neste trabalho. Um modelo bidimensional pseudo-heterogêneo é desenvolvido para simular um reator de membrana de leito fixo (FBMR) com gás de arraste adicionado em ambos os lados de co-corrente para a configuração de um único reator. O modelo desenvolvido baseia-se em equações de massa e de energia para a fase sólida e a fase gasosa no reator (FBMR). Em primeiro lugar, um estudo é feito para descrever os perfis de temperatura de fases gasosas e sólidas que atingem um estado estável, bem como as distribuições de componentes no reator LF. O modelo abrange o aspecto da produção de hidrogênio no reator de membrana com a permeação de hidrogênio através de uma membrana baseada em Pd. A conversão de tolueno é significativamente aumentada pela remoção parcial de hidrogênio do lado externo como resultado da difusão através da membrana à base de Pd. Os resultados da simulação demonstraram que a conversão de tolueno de 99,79% para 923K em FBMR. A produção de hidrogênio atingiu o nível de 2.154 no reator FBMR à temperatura operacional de 923K.

Kaio César Gomes da Silva

kcgs@poli.br

Jornandes Dias da Silva

jornandesdias@poli.br

SÍMBOLOS E SIGLAS

$C_{C_7H_8}$	Concentração da espécie química do C_7H_8 , kg/m^3
C_{H_2O}	Concentração da espécie química do H_2O , kg/m^3
C_{CO}	Concentração da espécie química do CO , kg/m^3
C_{H_2}	Concentração da espécie química do H_2 , kg/m^3
C_{CH_4}	Concentração da espécie química do CH_4 , kg/m^3
C_{CO_2}	Concentração da espécie química do CO_2 , kg/m^3
$C_{p,g}$	Capacidade calorífica da fase gasosa na pressão constante, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$C_{p,s}$	Capacidade calorífica do carvão na pressão constante, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$D_{C_7H_8}$	Coeficiente de difusão do C_7H_8 , m^2s^{-1}
D_{H_2O}	Coeficiente de difusão da H_2O , m^2s^{-1}
D_{CO}	Coeficiente de difusão do CO , m^2s^{-1}
D_{H_2}	Coeficiente de difusão do H_2 , m^2s^{-1}
D_{CH_4}	Coeficiente de difusão do CH_4 , m^2s^{-1}
D_{CO_2}	Coeficiente de difusão para CO_2 , m^2s^{-1}
d_r	Diâmetro do reator catalítico LF, m
d_p	Diâmetro da partícula, m
h_{gs}	Coeficiente de transferência de calor convectivo gás-sólido, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
h_{gw}	Coeficiente de transferência convectivo gás-parede, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
$k_{ax,g}$	Condutividade térmica axial da fase gasosa, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
P	Pressão, atm
Q_g	Vazão de gás, m^3s^{-1}
Q_v	Vazão de vapor de água, m^3s^{-1}
R_I	Taxa da reação química (I), $m^3/mol\ s$
R_{II}	Taxa da reação química (II), $m^3/mol\ s$
R_{III}	Taxa da reação química (III), $m^3/mol\ s$
$r_{C_7H_8}$	Taxa líquida do C_7H_8 , $m^3/mol\ s$
r_{H_2O}	Taxa líquida do H_2O , $m^3/mol\ s$
r_{CO}	Taxa líquida do CO , $m^3/mol\ s$
r_{H_2}	Taxa líquida do H_2 , $m^3/mol\ s$
r_{CH_4}	Taxa líquida do CH_4 , $m^3/mol\ s$
r_{CO_2}	Taxa líquida do CO_2 , $m^3/mol\ s$

S_s Área específica gás-sólido por unidade de volume do reator catalítico LF (S_s), m^{-1}

S_w Área específica da parede, m^{-1}

$T_{g,0}$ Temperatura inicial do gás, °C

$T_{s,0}$ Temperatura inicial do sólido, °C

T_w Temperatura inicial da parede, °C

LETRAS GREGAS

α Coeficiente na reação química (I)

β Coeficiente na reação química (II)

ϵ_g Fração de vazio da fase gasosa, (-)

ρ_g Densidade da fase gasosa, kg m^{-3}

ρ_s Densidade da fase sólida, kg m^{-3}

ϵ_s Fração de vazio da fase sólida, (-)

$\lambda_{ax,s}$ Condutividade térmica axial da fase sólida, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

η_I Fator de efetividade da reação, (-)

η_{II} Fator de efetividade da reação, (-)

η_{III} Fator de efetividade da reação (-)

$\Delta H_{r, I}$ Calor de reação para reação (I) (800oC), kJ mol^{-1}

$\Delta H_{r, II}$ Calor de reação para reação (II) (800oC), kJ mol^{-1}

$\Delta H_{r, III}$ Calor de reação para reação (III) (800oC), kJ mol^{-1}

Sumário

1.1 INTRODUÇÃO	11
1.2 OBJETIVOS	12
1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	13
2.1. INTRODUÇÃO	14
2.2. PROPRIEDADES DO HIDROGÊNIO.....	15
2.3. VANTAGENS E DESVANTAGENS	17
2.4. ARMAZENAMENTO	18
2.4.1. ARMAZENAMENTO NO ESTADO GASOSO	18
2.4.2. ARMAZENAMENTO NO ESTADO LÍQUIDO	18
2.4.2.1. SOLUÇÕES DE NABH_4	19
2.4.2.2. LÍQUIDOS ORGÂNICOS	19
2.4.3. ARMAZENAMENTO NO ESTADO SÓLIDO.....	20
2.5. DISTRIBUIÇÃO.....	21
2.6. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO	22
2.6.1. HIDROGÊNIO A PARTIR DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS	23
2.6.1.1. REFORMA A VAPOR	24
2.6.1.2. OXIDAÇÃO PARCIAL	25
2.6.1.3. REFORMA AUTOTÉRMICA	25
2.7. REFORMA A VAPOR CONVENCIONAL DO TOLUENO.....	26
2.8. REFORMA DO TOLUENO EM REATORES DE MEMBRANA	27
2.9. REATOR DE MEMBRANA DE LEITO FIXO	28
2.10. MEMBRANA.....	29
2.11. FUNÇÕES DA MEMBRANA NO REATOR	30
2.12. MECANISMOS DE TRANSPORTE NAS MEMBRANAS	31
2.13. DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO NA MEMBRANA DE PALÁDIO	32
3.1. INTRODUÇÃO	36
3.1. REAÇÕES QUÍMICAS DESTA PESQUISA	37
3.2.1. MODELAGEM MATEMÁTICA CINÉTICA.....	37

3.3. MODELAGEM DO PROCESSO.....	41
3.3.1. BALANÇOS DE ENERGIA NA ZONA DE REAÇÃO.....	42
3.3.2. BALANÇOS DE MASSA DOS COMPONENTES MODELOS NA ZONA DE REAÇÃO	44
3.3.3. LADO PERMEAÇÃO.....	47
3.3.3.1. METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO PROBLEMA	48
4.1. INTRODUÇÃO.....	50
4.2. PERFIS DE TEMPERATURAS	52
4.3. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS	54
4.4. EFEITO DA ESPESSURA DA MEMBRANA	55
4.5. CONVERSÃO DO TOLUENO E PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO	56
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1: Processo de armazenamento de hidrogênio em hidreto metálico[38].....	19
Figura 2. 2: Principais matérias-primas e métodos de produção de hidrogênio. Adaptado de [50].	22
Figura 2. 3: Esquema do processo de reforma a vapor convencional. Adaptado de [1].....	26
Figura 2. 4: Esquema do processo de reforma a vapor com membrana. Adaptado de [58].....	27
Figura 2. 5: Etapas da difusão do hidrogênio em membrana metálica [55].....	32
Figura 3. 1: Esquema Simplificado de um reator de membrana catalítico de leito fixo.....	41
Figura 4. 1: Os perfis de temperatura da fase sólida para a simulação de partida a quente	52
Figura 4. 2: Os perfis de temperatura da fase sólida para a simulação de partida a quente ao longo do comprimento do reator (z/L) do RM. Condições: Cat. Ni (6,7% em peso)/ γ -Al ₂ O ₃ , 950 kPa, S/C = 3,86).....	53
Figura 4. 3: Os perfis das concentrações molares das espécies químicas i no RM.....	54
Figura 4. 4: Perfis de concentrações molares do tolueno na FBR sobre o efeito de temperatura.	55
Figura 4. 5: Perfis de concentrações molares do hidrogênio na FBR sobre o efeito de temperatura.....	56
Figura 4. 6: Conversão de equilíbrio do C ₇ H ₈ afetada pela temperatura da reação de entrada na FBR.	56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2. 1: Limite de inflamabilidade dos combustíveis.....	14
Tabela 2. 2: Ponto de fulgor dos combustíveis.....	15
Tabela 2. 3: Nível de octanagem dos combustíveis.....	16
Tabela 2. 4: Metais/Ligas metálicas e seus respectivos hidretos.....	20
Tabela 3. 1: Coeficientes estequiométricos (v_{ij}) dos componentes das reações.....	36
Tabela 4. 1: Valores de entrada das condições de operações, propriedades das fases gasosa e sólida usados na simulação	50
Tabela 4. 2: Valores de entrada das condições de operações, propriedades das fases gasosa e sólida usados na simulação.....	51
Tabela 4. 3: Análise da evolução da temperatura em diferentes posições radial	52
Tabela 4. 4: Análise da evolução da temperatura em diferentes posições radial.....	53

1 INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Considerado como um dos combustíveis mais abundantes encontrados no universo, o hidrogênio é um gás de molécula simples com densidade de $0,089 \text{ Kg m}^{-3}$ à temperatura ambiente. O que destaca o hidrogênio de qualquer combustível orgânico é seu poder calorífico, que chega a $122,7 \text{ MJ Kg}^{-1}$, tornando-o promissor para a geração de energia. Por não existir fontes naturais de hidrogênio, o mesmo para se tornar combustível deve ser extraído de outras fontes que o possuam em sua composição, tais como água, petróleo, carvão, biomassa, resíduos industriais, madeira [1]. Vários estudos estão sendo realizados a partir de outros combustíveis, tais como etanol, glicerol, metanol e dimetil éter, analisando a produção de hidrogênio combustível.

O hidrogênio já é considerado como o combustível do futuro por muitos benefícios, ambientais, sociais e econômicos. Por não tem como subproduto gases do efeito estufa, mas apenas água, possui potencial para reduzir a dependência do petróleo importado, é considerado como o combustível que substituirá os combustíveis fósseis na geração de energia. Como o hidrogênio pode ser utilizado na síntese de produtos químicos, ou, diretamente, em motores e turbinas à combustão, é fonte energética para motores que utilizam células de combustível. Isso porque o mesmo possui alta velocidade de chama, boa octanagem e largo intervalo de limites de inflamabilidade.

O hidrogênio para ser produzido em grandes quantidades, atualmente, é necessário o processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos, sendo a biomassa uma grande fonte de Tolueno, torna esse método inovador e promissor à produção de grande escala. No processo de reforma a vapor forma-se dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). Para obter hidrogênio combustível com alto grau de pureza é necessário separar esse componente dos demais produtos da mistura.

A gaseificação de biomassa é uma tecnologia promissora para geração de energia e produção de produtos químicos. Um dos principais problemas para comercialização da gaseificação de biomassa é a qualidade do gás produzido (gás pós-gaseificação). Dentre as impurezas presentes no gás pós-gaseificação, o alcatrão representa um sério problema para o gás produzido da biomassa.

O alcatrão resultante do gás de biomassa é uma mistura complexa de aromáticos leves incluindo frações significantes dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos superior ao do benzeno. Nos

gaseificadores de leito fluidizados, o alcatrão no gás produzido varia 5g/Nm^3 a 75g/Nm^3 [2]. Estes limites estão bem acima do máximo permitido para turbina a gás e motores diesel [3, 4]. O teor de alcatrão no gás de biomassa pode ser determinado por análise gravimétrica ou a partir de cromatografia gasosa. Diferentes métodos têm sido desenvolvidos e usados por fabricantes de gaseificadores e centros de pesquisas em gaseificação de biomassa para a determinação da quantidade de alcatrão e materiais particulados contidos no gás de biomassa, tornando difícil à comparação de resultados [5].

Diversas tecnologias foram criadas e vêm sendo desenvolvidas para extrair hidrogênio combustível. Dentre as mais comercializadas e discutidas são adsorção por balanço de pressão, destilação criogênica, e separação por membrana. O método de separação de reforma a vapor de hidrocarbonetos mais viável economicamente é o por membrana. A compactação dos equipamentos e operação contínua do sistema tornam esse método mais atrativo comercialmente. Por esses motivos, o processo de separação por membrana é tido como alvo de inúmeras pesquisas científicas nas últimas décadas.

O hidrogênio possui aplicações de matéria-prima em reações conhecidas como “reações de hidrogenação”, e tem como finalidade gerar outros tipos de combustíveis como, por exemplo, etanol, metanol ou etanol, a partir de reações envolvendo hidrogênio e monóxido/dióxido de carbono [6, 7].

O trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo matemático para simulação de reforma a vapor do tolueno em um reator de membrana de leito fixo para geração de hidrogênio. Foram desenvolvidos balanços de concentração molar para simulação do consumo e produção dos componentes. Um código computacional em linguagem FORTRAN 90 foi desenvolvido para resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias que caracterizam o processo e para realização da simulação e dos estudos de sensibilidade paramétrica.

1.2 OBJETIVOS

Como objetivo geral desta dissertação, foi desenvolvido um modelo matemático para estudar o comportamento dinâmico dos componentes presentes na reação de reforma a vapor do tolueno, para gerar o gás hidrogênio, analisando concentrações molares dos componentes C_7H_8 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 e CO_2 , resultante do processo termoquímico no reator de membrana de (RM). Para tanto, os objetivos específicos executados neste trabalho foram realizados através das seguintes etapas:

- Revisão da literatura;

- Modelagem dos componentes químicos para a reação em um reator de membrana utilizando equações de balanço de massa para todos os componentes presentes no meio reacional e implementação de uma solução numérica;
- Desenvolvimento de um código computacional na linguagem de programação FORTRAN 90 para a simulação do processo estudado;
- Criação e incorporação de um banco de dados, disponíveis na literatura, ao modelo proposto, de modo que fosse possível analisar a variação das variáveis de processo durante as simulações;
- Validação, através dos dados da literatura, dos componentes da região de reação de um reator de membrana de leito fixo para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do tolueno;
- Estudo da sensibilidade paramétrica variando-se a espessura da membrana para análise da permeabilidade do hidrogênio através da membrana.

1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

No *primeiro capítulo*, menciona-se uma introdução sobre o assunto abordado no trabalho e também são apresentados os objetivos gerais, específicos e a estrutura da dissertação, a divisão de capítulos e seus respectivos conteúdos.

No *segundo capítulo*, descreve-se uma revisão bibliográfica acerca do assunto abordado na dissertação, que corresponde à produção de hidrogênio em reator de membrana de leito fixo, seus mecanismos e avanços até o momento.

No *terceiro capítulo*, desenvolve-se uma modelagem matemática destacando as equações de balanços de energia para as temperaturas nas fases gasosa e sólida, bem como as equações de balanço de massa para os componentes modelos no reator de membrana.

No *quarto capítulo*, são apresentados e analisados os principais resultados obtidos do comportamento dinâmico do reator de membrana frente às perturbações nos seus parâmetros.

No *quinto capítulo*, apresentam-se as principais conclusões resultantes deste trabalho, e são discutidas algumas sugestões visando o desenvolvimento de novos estudos que proporcionem uma compreensão cada vez mais aprofundada do comportamento dinâmico do reator de membrana de (LF) concorrente.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. INTRODUÇÃO

De todos os elementos químicos conhecidos, o hidrogênio é o mais simples: um átomo que consiste de apenas um próton e um elétron, é o mais abundante da natureza. Corresponde a 75% de toda massa do universo. Mesmo assim, não é possível encontrá-lo em livremente. Ele é encontrado combinado com outros elementos, como carbono, oxigênio e nitrogênio, e precisa passar por processos de separação para ser utilizado como combustível [8, 9].

Atualmente, combustíveis fósseis são o principal recurso para produção industrial de hidrogênio, pelo baixo custo e fácil utilização, o mundo todo se adaptou à economia dos combustíveis fósseis, onde foram criados estruturas e maquinários projetados para funcionar quando o petróleo era abundante [10]. Para produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos é necessário um processo chamado de reforma ou conversão, que é a aplicação de energia térmica (calor) ao produto a ser separado [11]. Nos tempos atuais, o hidrogênio é mais sintetizado a partir da conversão de gás natural ou de outros hidrocarbonetos leves [12].

A partir de fontes renováveis, como, por exemplo, biomassa, processos de gaseificação, pirólise ou processos naturais, a utilização de algumas espécies de algas marinhas e bactérias, pode-se produzir o hidrogênio. Vale lembrar, que por processo de eletrólise também se consegue extrair hidrogênio.

Atualmente, o hidrogênio é aplicado na síntese de amônia e outros fertilizantes nitrogenados; reações de hidrogenação e dessulfurização; hidrogenação de reagentes perigosos; fabricação de alimentos; síntese de metanol, etanol e dimetil éter; síntese de combustíveis alternativos pelo processo de Fischer-Tropsch; e combustível para foguetes, para motores de combustão interna que pode ser usado puro ou na mistura com gás natural; fornos industriais de alta temperatura (metalurgia). Hidrogênio com alto grau de pureza vem sendo usado como combustível para células combustíveis de baixa temperatura, como célula combustível de eletrólito alcalino ou de polímero [13].

O hidrogênio não é uma fonte de energia, mas sim um vetor de energia [14, 15, 16]. Assim como a eletricidade, o hidrogênio deve ser retirado de um processo físico-químico. Ele possui uma quantidade de energia por unidade de massa de cerca de 122 kJ g^{-1} , aproximadamente 2,75 vezes maior do que para outros hidrocarbonetos [17]. Na sua queima gera três vezes mais energia comparada à mesma

quantidade de gás natural e seis vezes mais que o carvão [18]. É considerado como uma forma de energia limpa por que na prática sua combustão não gera poluentes do efeito estufa (CO_2 , CO , SO_2) e particulados. Apenas produz água e a produção de óxidos de hidrogênio pode ser controlada dependendo do sistema ou motor que utiliza o gás hidrogênio.

2.2. PROPRIEDADES DO HIDROGÊNIO

Algumas propriedades químicas do hidrogênio são mostradas a seguir: (i) *Limite de inflamabilidade*: corresponde ao nível de concentração do combustível no ar que torna a mistura inflamável [19]. O hidrogênio possui intervalo considerável entre o limite de inflamabilidade superior (LIS), e o limite de inflamabilidade inferior (LII) em comparação a outros combustíveis mostrados na Tabela 2.1. Não há produto suficiente para ocorrer a combustão para concentração abaixo do LII, pois quando há excesso de oxigênio para a queima é chamada *mistura pobre*. Em concentrações acima do LIS, ocorre excesso de produto e falta de oxigênio, que é chamada de mistura rica. Com apenas 4% de hidrogênio é possível produzir uma mistura inflamável [20], (ii) *Limites de detonação*: quando é refinado o hidrogênio possui grande intervalo de concentrações nos quais é possível de ser detonado. O intervalo do hidrogênio varia de 18,3 a 59 (% em volume) [21], porém, quando não está confinada sua detonação se torna difícil, o que é diferente nos combustíveis fósseis.

Tabela 2. 1: Limite de inflamabilidade dos combustíveis [22]

Combustível	Intervalo de Inflamabilidade (%)
Hidrogênio	4 – 75
Metano	5,3 – 15
Propano	2,2 – 9,6
Metanol	6 – 36,5
Gasolina	1 – 7,6
Diesel	0,6 – 5,5

(iii) *Energia de ignição*: O hidrogênio possui baixa energia de ignição (0,02MJ) [23].

(iv) *Temperatura de autoignição*: Quando o gás é confinado, há uma temperatura na qual o mesmo entra em combustão de forma espontânea. Para o hidrogênio a temperatura é relativamente alta, por

volta dos 571, 2°C [24]. Isso permite taxas altas de compressão na aplicação do mesmo em motor de combustão interna (MCI) [25].

(v) *Velocidade da chama*: 265 a 325 cm/s é a velocidade de chama do hidrogênio que é um valor considerável em comparação com o metano ou a gasolina (37 – 45 cm/s e 37 – 43 cm/s, respectivamente). A termodinâmica dos motores a hidrogênio é muito próxima do ciclo ideal em misturas estequiométricas. A velocidade da chama decresce de forma significativa na aplicação de misturas pobres [26].

(vi) *Alta difusibilidade*: No hidrogênio a difusibilidade é maior que na gasolina, isso facilita a formação de uma mistura combustível (ar mais uniforme). O torna mais seguro que a gasolina, pois em casos onde há vazamentos, o hidrogênio se dispersa rapidamente.

(vii) *Ponto de fulgor*: Também chamado *flashpoint*, é a menor temperatura na qual um combustível libera vapor em quantidade suficiente para formar a mistura inflamável por uma fonte externa de calor. Quando a fonte externa de calor é removida, a combustão cessa. A tabela 2.2 mostra o ponto de fulgor para os combustíveis mais utilizados.

Tabela 2. 2: Ponto de fulgor dos combustíveis [27]

COMBUSTÍVEL	PONTO DE FULGOR (°C)
Hidrogênio	-231
Metano	-188
Propano	-104
Gasolina	-45
Metanol	11
Etanol (70%)	17
Kerosene	36
Diesel	62
Biodiesel	130

Tabela 2. 3: Nível de octanagem dos combustíveis [28]

COMBUSTÍVEL	OCTANAGEM
Hidrogênio	>130
Metano	125
Propano	105
Gasolina	87
Diesel	62
Etano	108
Octano	100

2.3. VANTAGENS E DESVANTAGENS

Especialistas defendem o hidrogênio como sendo o elemento que moverá nova economia mundial. Atualmente, o hidrogênio oferece grandes vantagens e uma vasta gama de aplicações. Podemos citar as principais vantagens como sendo:

- Pode ser sintetizado de uma vasta quantidade de matérias-primas e compostos, sendo que, cada tipo de composto tem seu método de extração. Não produz subprodutos causadores de efeito estufa [29, 30];
- Pode ser produzido em qualquer lugar do mundo;
- Pode ser usado diretamente em motores de automóveis;
- Possui características químicas que favorecem a aplicação como combustível que já foram descritas no tópico 2.2.
- Pode ser aplicado em regiões geográficas com baixa temperatura, pois o combustível permanece em estado gasoso até a temperatura de $-252,7^{\circ}\text{C}$ [31].

Apesar de o hidrogênio demonstrar tantas vantagens economicamente rentáveis, estudos e avanços tecnológicos são necessários no que se refere aos meios de transporte e armazenamento para que o hidrogênio se torne competitivo. Devido a baixa densidade esse combustível necessita de grandes

tanques para armazenamento. Existem as opções de armazená-lo em estado líquido ou como gás comprimido, porém os custos são altos e há perdas por evaporação. Também existe a opção de armazená-lo na forma de hidretos metálicos, porém a desvantagem está em deixar o sistema muito pesado por causa da utilização do metal. A produção do hidrogênio, comparada a fontes de energias convencionais, possui um custo muito mais elevado. Por isso esforços vêm sendo feitos por pesquisadores e empresas do setor energético para viabilizar o processo de produção do gás combustível [32].

2.4. ARMAZENAMENTO

As formas mais adequadas de armazenamento que foram desenvolvidas até o momento para aplicação comercial são o armazenamento e transporte de hidrogênio líquido, armazenamento de comprimido e armazenamento na forma de hidretos metálicos [33]. Alguns parâmetros são avaliados nas tecnologias de armazenamento do hidrogênio tais como: densidade volumétrica, reversibilidade, taxa de absorção /dessorção; ciclo de vida e segurança. Essas tecnologias podem ser classificadas basicamente em dois grupos:

- Armazenamento físico: inclui o armazenamento do hidrogênio liquefeito ou em forma de gás comprimido.
- Armazenamento químico: inclui o armazenamento na forma de hidretos metálicos, carbono ativado, fibras de carbono, nanotubos de carbono, hidretos orgânicos líquidos, substâncias inorgânicas, entre outros.

2.4.1. ARMAZENAMENTO NO ESTADO GASOSO

A forma de armazenar o gás hidrogênio mais utilizada mundialmente e que tem atendido as demandas de veículos movidos a célula combustível é o armazenamento na forma de gás comprimido. Essa forma traz como vantagens a confiabilidade, o tempo indeterminado de armazenamento, a facilidade de uso e o custo acessível em sistemas com pressões não tão baixas. É preferível projetar sistemas com alta pressão devido à baixa densidade do gás. Algumas restrições de construção, manutenção, segurança operacional e custo de produção limitam os níveis de pressão utilizados [34].

2.4.2. ARMAZENAMENTO NO ESTADO LÍQUIDO

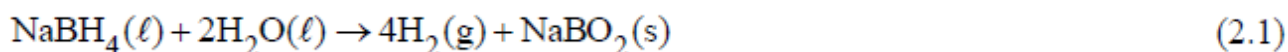
A tecnologia de armazenamento no estado líquido consiste em liquefazer o gás a temperaturas abaixo de $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e armazená-lo em contêineres com isolamento térmico especial. Isso faz que esse tipo de sistema necessite de controles mais rígidos com melhor capacidade de isolamento térmico, pois

qualquer troca de calor do sistema com o ambiente gera perdas por evaporação, consequentemente diminuindo gradativamente a pressão dentro dos tanques. Essas perdas podem ser minimizadas se são utilizados tanques esféricos que diminuem a área de transferência por oferecer menor área para um determinado volume [35].

Este tipo de armazenamento é considerado como ótimo em termos de densidade volumétrica, mas é necessário grande fonte de energia para alimentar o processo de liquefação do gás. Além de equipamentos sofisticados para executar o processo de liquefação, ainda há aumento de 30% na demanda por potência na produção. O resultado é um sistema de armazenamento que custa de 4 a 5 vezes mais em comparação com o armazenamento por gás comprimido. Essa desvantagem só pode ser superada quando o sistema é projetado para atender a grandes escalas de produção e se torna inviável e não competitivo em pequenas escalas [36, 37, 38].

2.4.2.1. SOLUÇÕES DE NaBH_4

Soluções de borohidreto de sódio ou tetrahidroborato de sódio podem ser usadas como meio de armazenar o hidrogênio líquido de forma indireta, devido sua boa solubilidade em água que tem como principal aplicação nas células a combustível [39]. A reação catalítica de hidrólise caracteriza a separação do borahidreto do hidrogênio:

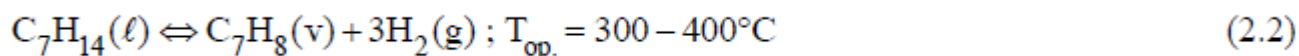


A produção segura e controlada é a principal vantagem deste tipo de armazenamento e, como desvantagem, o produto da reação, NaBO_2 , deve ser regenerado a NaBH_4 , e não pode ser executada a regeneração dentro do próprio sistema. Essa limitação torna difícil a aplicabilidade desta tecnologia e isso implica a necessidade de novos aperfeiçoamentos ao processo [40].

2.4.2.2. LÍQUIDOS ORGÂNICOS

Hidrogênio líquido pode ser armazenado em líquidos orgânicos de forma indireta e ser aplicados em células a combustível. Um exemplo é o metilciclohexano (C_7H_{14}). Para acontecer a obtenção do hidrogênio através desse líquido orgânico três etapas se seguem: primeiramente, o líquido é desidrogenado e hidrogênio gasoso é obtido; o tolueno, que é o produto resultante da desidrogenação é transportado do tanque de armazenamento até uma central de armazenamento. Ao mesmo tempo, o tanque é reabastecido com composto orgânico líquido hidrogenado; o tolueno é hidrogenado e volta

para a estação de abastecimento. Abaixo temos a Equação 2.2 que representa a reação para obtenção de hidrogênio a partir do tolueno.



Alguns obstáculos a se vencer para efetivar o uso desses compostos. Esses compostos orgânicos possuem alta periculosidade, o que demanda cuidado em seu manuseio. O metilciclohexano é um líquido incolor que reage violentamente com oxidantes potentes. Pode causar incêndios e explosões. Estudos relativo a segurança e toxicidade precisam ser realizados. Também é necessário avançar e aperfeiçoar o processo de hidrogenação do tolueno.

2.4.3. ARMAZENAMENTO NO ESTADO SÓLIDO

O hidrogênio pode ser armazenado na forma de hidretos metálicos. Sob alta pressão e temperatura moderada, o hidrogênio molecular se dissocia na superfície do metal ou liga metálica e é absorvido. Átomos ficam armazenados dentro do metal formando o hidreto metálico. O metal libera os átomos absorvidos que está sobre baixa pressão e alta temperatura, que na recombinação formará o gás hidrogênio. O processo é representado na Figura 2.1.

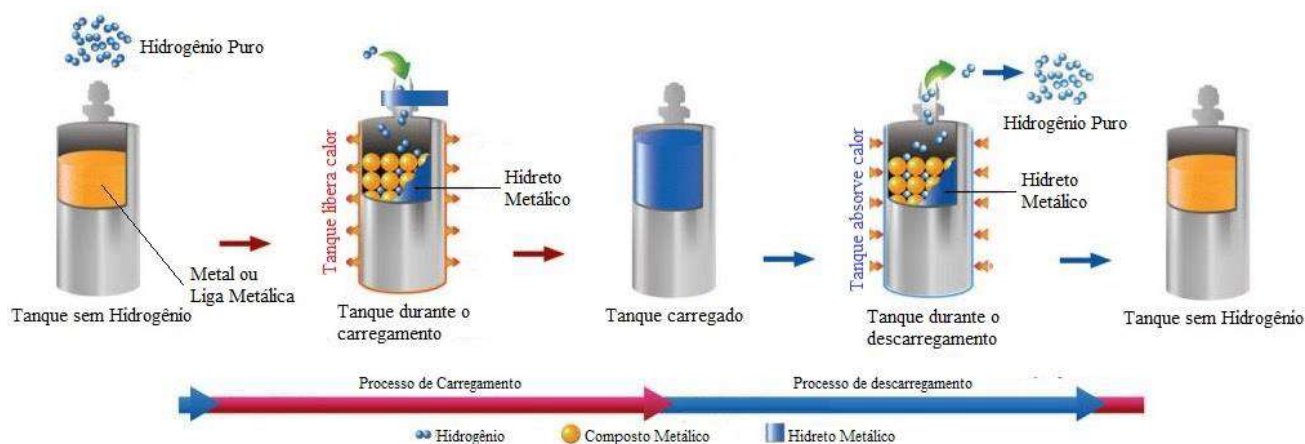


Figura 2. 1- Processo de armazenamento de hidrogênio em hidreto metálico[38].

Algumas características do material que armazena o hidrogênio devem ser observadas para que se tenha o resultado desejado, como: alta densidade de armazenamento de hidrogênio em massa; alta capacidade volumétrica; absorção/dessorção com rápida cinética; temperatura e pressão controladas e próximas às condições ambientes; peso e custos baixos; boa segurança [41, 42].

As vantagens de uso desse tipo de processo para armazenar hidrogênio são: alta eficiência volumétrica, facilidade na recuperação do gás, baixa taxa de perdas e altíssima segurança. Porém a densidade gravimétrica do hidrogênio é alta por causa da razão entre o peso do hidrogênio armazenado e o peso do hidreto metálico sólido. Por este motivo estudos são feitos atualmente para melhorar esse problema no processo [43]. Na Tabela 2.4 encontramos alguns metais que são utilizados nesse tipo de aplicação, mas vale salientar que outros metais ainda estão sob investigação [44, 45, 46].

Tabela 2. 4: Metais/Ligas metálicas e seus respectivos hidretos [47, 48]

METAL	HIDRETO
Pd	$\text{PdH}_{0,6}$
LaNi_5	LaNi_5H_6
ZrV_2	$\text{ZrV}_2\text{H}_{5,5}$
FeTi	FeTiH_2
Mg_2Ni	Mg_2NiH_4
TiV_2	TiV_2H_4

2.5. DISTRIBUIÇÃO

Para que haja viabilidade econômica do hidrogênio a distribuição do produto tem suma importância na cadeia produtiva. É necessário à infraestrutura muito bem planejada e corpo técnico qualificado para atender as demandas de distribuição que, inicia do ponto de produção até o consumidor final, ou onde o hidrogenio ficará armazenado em postos de abastecimento [46].

Atualmente, três formas de distribuição são usadas para hidrogênio: (1) caminhões de transporte de tanques (gás comprimido); (2) caminhões ou navios de transporte de líquidos criogênicos; (3) tubulações de gás comprimido [49]. Para distribuição de pequena escala o transporte em tanques de gás comprimido atende bem a necessidade a pequenas distâncias. Porém não possuindo capacidade para grandes quantidades do produto aumenta o tráfego nas rodovias. Para grandes volumes do produto, a forma mais utilizada por empresas de distribuição é através da forma líquida, o que possibilita o transporte internacional através de navios quando há demanda. Mas ainda há problemas com o custo da liquificação e com as perdas por evaporação, que não são baixos. Quando há demanda por quantidade extremamente alta o transporte por tubulações é o mais utilizado. Porém, os custos

aumentam na medida em que há necessidade de chegar a maiores distâncias, já que é necessário aumentar a infraestrutura sempre que o ponto geográfico de chaga do gás for diferente. Nesse sentido, os custos de implementação de novas tubulações devem ser justificados pela demanda. Quando esse custo não justifica o transporte por caminhões é feita uma combinação entre esses três métodos que, é complementado para suprir a nova rota [49].

Como dito anteriormente, a distribuição é uma combinação entre os três métodos durante os variados estágios das rotas a serem percorridas. As estratégias de distribuição variam de acordo com as demandas dos clientes consumidores e de suas regiões geográficas. Para isso é necessário estudos muito criteriosos por haver vários níveis de custos envolvidos no processo, desde infraestrutura à demandas por profissionais habilitados.

2.6. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO

A grande vantagem do hidrogênio é que o mesmo pode ser extraído a partir de uma vasta variedade de matérias-primas, que incluem produtos fósseis, biomassa e água. Também há uma vasta variedade de tecnologias de processo como processos químicos, biológicos, eletrolíticos, fotolíticos e termoquímicos. A primieor tecnologia para produção de hidrogênio em larga escala é datada no final de 1920, que foi a eletrólise da água para produção de hidrogênio puro. A utilização de combustíveis fósseis na produção de hidrogênio teve início nos anos 60 e, permanece atualmente como principal fonte de produção em escala industrial [50].

Cada tecnologia na produção do hidrogênio possui benefícios, desafios e oportunidades exclusivas para cada tipo de matéria-prima usada no processo. A Figura 2.2 ilustra as principais matérias-primas, bem como, suas respectivas formas de processamento para extração do hidrogênio.

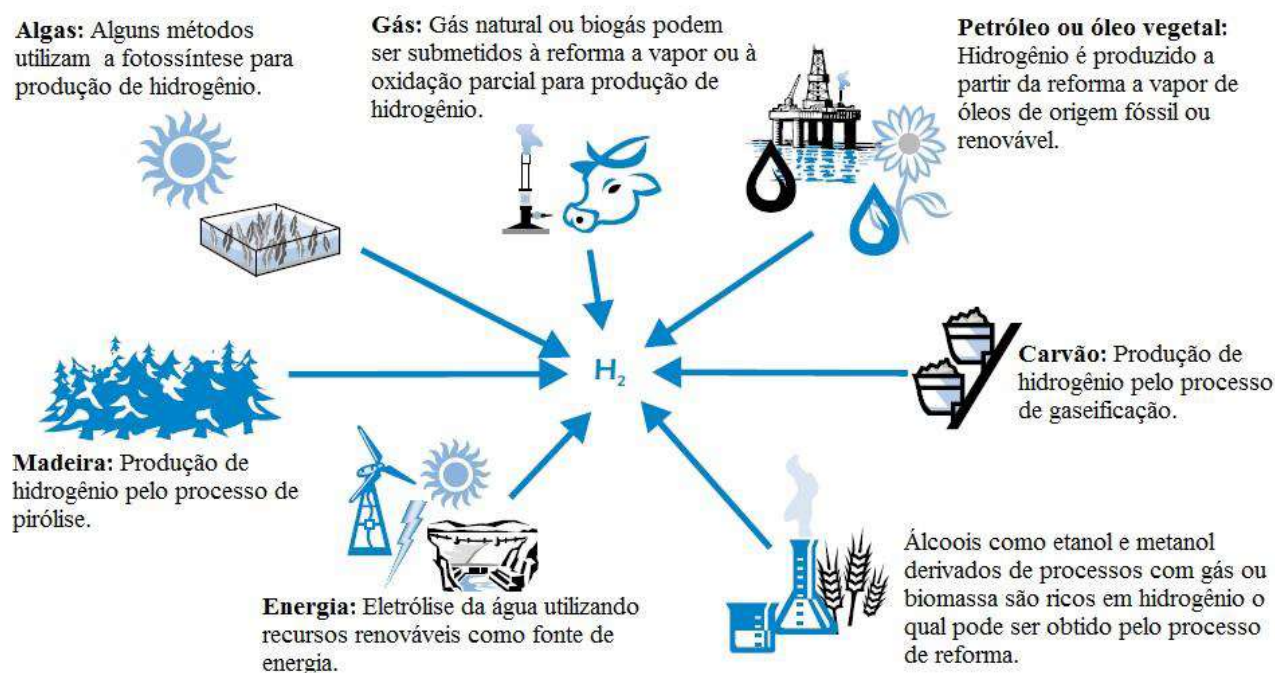


Figura 2. 2- Principais matérias-primas e métodos de produção de hidrogênio. Adaptado de [50].

2.6.1. HIDROGÊNIO A PARTIR DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Em se tratando das formas de produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, podemos destacar: reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica. Esses três processos, quando bem elaborados, produzem um gás que é composto por hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Nesse sentido, o hidrogênio precisa ser filtrado, ou seja, é necessário após um dos três processos de produção fazer a purificação do gás hidrogênio para que possa ter aplicabilidade. Para isso, sistemas PSA, destilação criogênica ou membranas de paládio podem ser usados e produzem hidrogênio com grau de pureza que chegam a 99,999% [51].

Atualmente, cerca de 400 bilhões de metros cúbicos de hidrogênio são produzidos no mundo - equivalente a aproximadamente 10% da produção global de petróleo em 1999. Grande parte do hidrogênio é usada como matéria-prima na fabricação de produtos químicos como fertilizantes derivados de amônia, na hidrogenação de óleos orgânicos comestíveis, feitos de sementes de soja, peixes, amendoim e milho. O hidrogênio também é usado na conversão de óleo líquido em margarina. É usado no processo de fabricação de polipropileno e também para resfriar geradores e motores.

2.6.1.1. REFORMA A VAPOR

Na reforma a vapor, o gás combustível reage com vapor de água a temperaturas que variam de 180 °C, para metanol, dimetil éter, tolueno e outros hidrocarbonetos oxigenados que são ativados facilmente à 500 °C ou mais, de acordo com a seguinte equação [52].



Porém esse tipo de processo necessita de uma fonte de calor externa que, geralmente, é uma parte do gás produzido para alimentação do sistema ou a queima de gases provenientes da purga do sistema de purificação. A reforma a vapor é realizada a temperaturas menores que a da oxidação parcial e a reforma autotérmica, porém não requer o uso de oxigênio puro. Outra vantagem desse tipo de sistema é que o gás produzido possui alta relação H_2/C (~3:1). Como os combustíveis fósseis são usados na extração do hidrogênio e na geração do calor necessário no processo endotérmico, por essa razão, a reforma a vapor emite grandes quantidades de CO_2 , isso é considerado como uma grande desvantagem [52].

A reforma a vapor utiliza catalisadores na aceleração dos resultados e eles são divididos em dois grupos: (1) metais não preciosos e (2) metais preciosos. O níquel é tipicamente usado e se enquadra no grupo dos metais não preciosos. Já no grupo dos metais preciosos são usados o ródio e o paládio. Catalisadores de ródio são mais eficientes do que os catalisadores de níquel, mas os catalisadores de níquel são muito mais utilizados nesses processos por seu custo ser muito menor em relação aos catalisadores de ródio. Nesse sentido, catalisadores fabricados com base em outros componentes vêm sendo estudados e desenvolvidos visando reduzir custos. Por exemplo, catalisadores mais baratos são baseados em cobalto e cobre [53, 54].

As temperaturas altas do processo favorecem a formação de carbono, que por sua vez, formam o coque ao longo do processo. Isso é visto como um problema, pois gera o depósito nos poros da membrana, causando entupimento e diminuindo a quantidade de gás hidrogênio gerado ao longo do tempo. Isso compromete a eficiência do sistema, reduz a atividade, ou mesmo, pode vir a paralisar a membrana [60]. Assim a razão vapor-carbono, maior que a estequiométrica é necessária para que o coque formado se transforme em gás quando é usado o catalisador de níquel. Óxidos de magnésio ou potássio, ou outros componentes alcalinos podem ser adicionados ao catalisador para minimizar esses efeitos.

2.6.1.2. OXIDAÇÃO PARCIAL

Quando a oxidação parcial é usada na produção do hidrogênio, a necessidade de catalisador é determinada de acordo com a matéria-prima e processo selecionado, pois o hidrogênio é produzido a partir da combustão parcial do hidrocarboneto a altas pressões. A reação desse processo está representada na Equação 2.4.

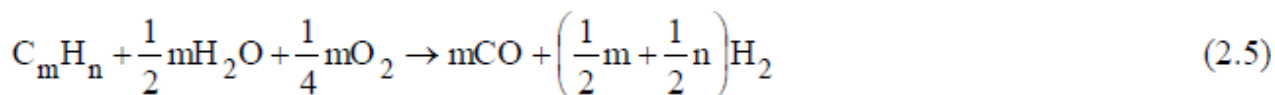


Nesse caso, a combustão parcial do hidrocarboneto fornecerá o calor necessário a reação deve ser controlada, não sendo necessária uma fonte de calor externa. As temperaturas desse processo chegam a 1300 - 1500 °C. Isso colabora para que a conversão completa aconteça e diminua a formação de carbono, que nesse caso é a fuligem. A tolerância ao enxofre é maior nesse tipo de processo comparado aos demais.

Quando os catalisadores são adicionados ao processo com o intuito de diminuir a temperatura de operação, contribui para o aumento de formação de coque e a temperatura do processo torna-se difícil devida a natureza exotérmica da reação. Catalisadores de ródio e níquel são usados na conversão do gás natural. O catalisador de níquel contribui mais na formação do coque, porém o custo do catalisador de níquel em relação ao ródio é mais barato.

2.6.1.3. REFORMA AUTOTÉRMICA

Reforma autotérmica é a combinação dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial. Esse tipo de processo não necessita de uma fonte de calor externa, pelo fato de que a oxidação parcial fornecer calor ao processo, e a reforma a vapor faz a produção de hidrogênio. A Equação 2.5 representa um modelo de reação do processo.



A reforma autotérmica ocorre a pressões de cerca de 100bar. A temperatura de saída dos gases do processo é de aproximadamente 950 - 1100 °C e o processo é exotérmico. Ainda é necessário que o sistema possua um processo de separação do oxigênio do ar para que a reação receba oxigênio puro. Quando o sistema não possui esse processo o gás produzido é diluído em nitrogênio e será necessário um sistema de purificação aumentando os custos do processo [55, 56].

2.7. REFORMA A VAPOR CONVENCIONAL DO TOLUENO

Os processos de reforma a vapor do tolueno em sistemas dinâmicos de membrana de leito fixo, com contato fluido-sólido, é tema de destaque na conversão do tolueno em gás de síntese, pois possibilita a quantificação dos fenômenos que ocorrem na operação de sistemas gás-sólido. A reforma é um processo de alta demanda energética de caráter endotérmico, que opera a elevadas temperaturas. Fenômenos de transferência de calor gás-sólido, transferência de massa gás-sólido, dispersão axial, difusão intraparticular, adsorção e reação na superfície da membrana, podem ser quantificados através da representação de parâmetros e incluídos em modelos que venham a descrever o comportamento dos sistemas do tipo membrana de leito fixo gás-sólido.

A reforma do tolueno trás como vantagem a produção de gás de síntese com elevadas razões de H₂/CO (11:7), indicadas para alimentações dos processos de síntese da amônia, processos de hidrotratamento nas refinarias de petróleo e hidrocrackeamento, e síntese de hidrocarbonetos via Fischer-Tropsch [57].

As operações convencionais do processo de reforma do tolueno se fazem necessário o uso de reatores de membrana de leito fixo, os quais estão submetidos às condições de elevadas temperaturas de reação e as resistências à transferência de calor e massa. Nos reatores de membrana de leito fixo outros processos podem ser estudados como alternativas de reforma como: a reforma seca com dióxido de carbono, a oxidação parcial e as reformas autotérmica e combinada.

Inicialmente, o gás natural alimentado passa por um processo de purificação para retirada dos compostos de enxofre; em seguida é misturado com água vaporizada e passa pelo reformador, que é onde ocorrerá a reação (2.7); o produto passa pelo reator de deslocamento onde ocorre a reação de shift (2.6) e por último o hidrogênio é purificado.



A reforma a vapor do tolueno em reformador convencional é um processo que ocorre de acordo com as seguintes etapas (ver Figura 2.3):

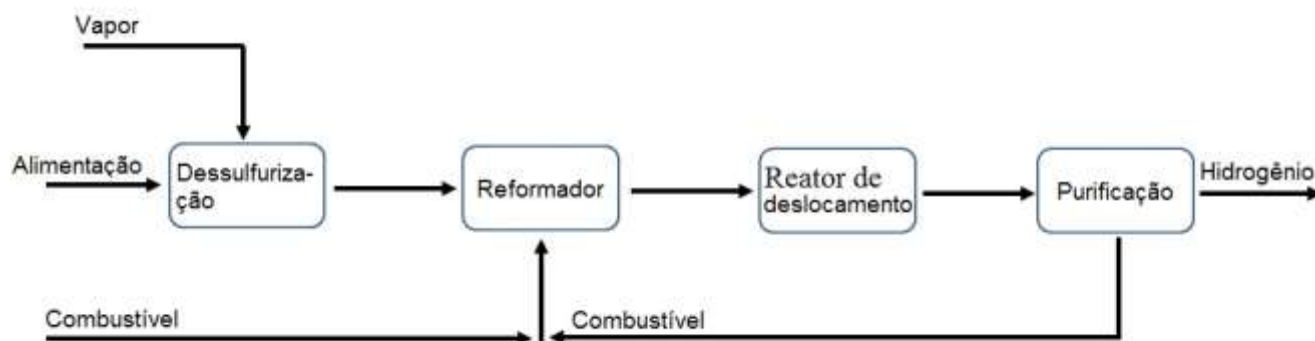


Figura 2. 3 – Esquema do processo de reforma a vapor convencional. Adaptado de [1].

A reação (2.7) acontece dentro do reator, por tanto, é endotérmica com temperaturas que podem chegar de 300 a 400°C, pressões reduzidas e com excesso de água para favorecer a eliminação de CO e CO₂, produzidos na dissociação do tolueno e que se depositam nos póros da membrana [59, 60]. Neste tipo de processo não é necessário fonte externa de calor.

Após a reforma, o produto gasoso passa por um reator de deslocamento, onde ocorre a reação de shift, cujo objetivo é aumentar a quantidade de hidrogênio produzido.

Esta reação é favorecida a temperaturas menores de 600°C e pode ser realizada a menos de 200°C se a quantidade de catalizador é suficiente. O gás de exaustão do reator de deslocamento possui de 70 - 80% de H₂, além de CO, CO₂, C₇H₈, H₂O

A reação de shift pode ser realizada em temperaturas que variam de 350 a 475°C, que é onde ocorre a maior parte de reação ou a baixas temperaturas, de 200 a 250°C, reduzindo a concentração de CO no volume total [61].

A purificação do hidrogênio é a última etapa de todo processo. O grau de pureza depende do tipo de aplicação. Em aplicações industriais, unidades de separação de gases por adsorção de pressão (USGAP), membranas de paládio são mais comuns nessas aplicações. Elas são capazes de gerar hidrogênio com pureza de 100%. Em células combustíveis com membrana de troca de prótons (PEM) ou para células de combustível de ácido fosfórico (PAFC), CO₂ e H₂C₇.

2.8. REFORMA DO TOLUENO EM REATORES DE MEMBRANA

Os reatores do tipo membrana são atualmente a tecnologia mais eficiente e mais economicamente viável para produção de hidrogênio. A Figura 2.6 demonstra as seguintes etapas do processo: a reforma a vapor, a reação de shift, e a purificação do gás hidrogênio, que ocorrem em um único reator.

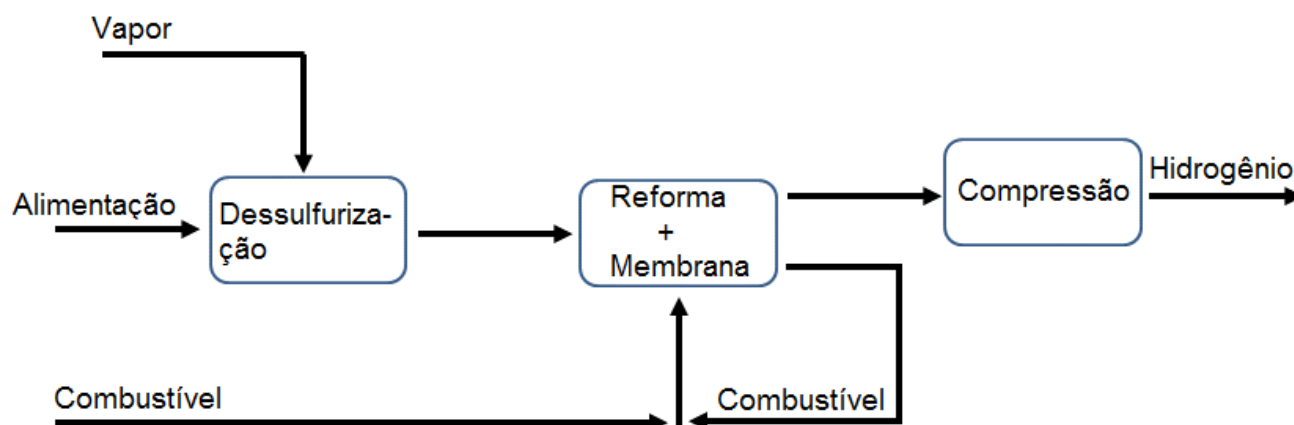


Figura 2. 4- Esquema do processo de reforma a vapor com membrana. Adaptado de [58].

A membrana é colocada dentro do reator para dar a propriedade de permeabilidade seletiva ao hidrogênio. A membrana mais comumente utilizada é a de paládio ou com ligas do mesmo pelo seu baixo custo de aplicação e permite grau de pureza de até 100%. Devido à diferença de pressão, o hidrogênio atravessa a membrana, conforme a reação avança, para a região de permeação. Dependendo da temperatura do processo, o tolueno pode ser totalmente convertido em hidrogênio e CO.

2.9. REATOR DE MEMBRANA DE LEITO FIXO

Duas formas de executar o processo de síntese do hidrogênio em reatores de leito fixo podem ser consideradas com eficiência: (1) Com catalisador empacotado na região central, onde o hidrogênio permeia a membrana para a região anular; (2) Com catalisador empacotado na região anular e o hidrogênio permeia a membrana para a região central. Vale lembrar que a região onde a reação acontece é denominada de região de reação e a região onde o hidrogênio se desloca é denominada de região de permeação.

Quando a reação atinge o equilíbrio a remoção de hidrogênio desloca o equilíbrio no sentido de formação dos produtos e, como resultado, aumenta a conversão do tolueno, Ou seja, o deslocamento do gás hidrogênio que permeia a membrana depende da diferença de pressão parcial deste gás entre a região de reação e o permeado, aumentando o fluxo de hidrogênio através de membrana. A pressão parcial é reduzida, o que é possível utilizando-se um gás de arrasto, que geralmente é o nitrogênio e vapor de água [62].

O gás de arrasto pode ser colocado no reator em modo concorrente ou no modo contracorrente em relação do meio reacional. O modo que se produz melhores resultados com maior reversão do tolueno é por contracorrente.

O processo de síntese de gás hidrogênio por membrana além de ter baixo custo também tem a vantagem de reduzir a temperatura do processo em sua operação. Além dessas duas vantagens, ainda torna o processo simples do ponto de vista operacional por não necessitar de muitos equipamentos. Mesmo assim, como a temperatura é baixa, consequentemente, a pressão do gás de síntese também é baixa, necessitando de compressores.

2.10. MEMBRANA

Como principais processos de separação e purificação do hidrogênio temos a separação por membrana, adsorção por balanço de pressão (ABP ou do inglês PSA) e a destilação criogênica. O conceito de adsorção por balanço de pressão acontece da seguinte forma: uma mistura gasosa à maior pressão parcial é adsorvida por seletividade e por um sólido adsorvente, formando uma corrente gasosa contendo os componentes não são adsorvidos da mistura gasosa iniciais. Através da diminuição da pressão parcial os componentes adsorvidos são desorvidos do sólido, reutilizando o material adsorvente. Na industrial química e petroquímica esse método é o mais utilizado, porém é processado em cinco etapas:

- a) Adsorção;
- b) Despressurização concorrente;
- c) Despressurização contracorrente;
- d) Purga;
- e) Pressurização contracorrente.

Grandes vantagens da AMP podem ser citadas como a diminuição da quantidade de impurezas e a possibilidade de produção de hidrogênio com grau de pureza de até 99,99%, dependendo da concentração deste gás na mistura fluida, da pressão de entrada, da pressão de purga do gás e da quantidade de impurezas.

Destilação criogênica é largamente executada na separação de misturas fluidas, mas necessita de uma quantidade relativamente grande de energia. Esse processo é realizado a temperaturas muito baixas e é baseado na diferença de temperatura de ebulição dos vários componentes de uma mistura fluida.

Comparado com outros hidrocarbonetos, o hidrogênio possui alta volatilidade, então através desse processo podemos obter hidrogênio com pureza de até 95%. Atualmente, não é possível obter hidrogênio com grau de pureza maior que 95% utilizando a destilação criogênica.

Os processos de separação por membrana ocorrem em reatores que combinam simultaneamente os processos de reação e separação. A membrana é uma barreira semipermeável e, devido à sua natureza física, seletiva somente a algumas moléculas, impondo resistência à permeação dos demais componentes. No caso da purificação do Hidrogênio, a membrana do reator é seletiva apenas a este componente, de forma que é possível a obtenção de hidrogênio com alto grau de pureza. As características mais importantes de uma membrana são a seletividade e a permeabilidade, e estas são dependentes da configuração das camadas e de sua estrutura porosa: (tamanho do poro, porosidade e tortuosidade), temperatura, peso molecular e diferentes mecanismos de transporte. A membrana pode ainda ter ou não a função catalisadora. Se a membrana atua como catalisador, tem-se um reator com membrana catalítico (RMC), caso contrário, tem-se reator catalítico com membrana inerte (RCMI). O reator com membrana catalítica pode ter tanto a membrana atuando como único catalisador, ou um catalisador convencional estar presente além da membrana [63]. As principais vantagens da separação por membrana em relação a tecnologias bem desenvolvidas e comercialmente disponíveis como a adsorção por modulação de pressão e a destilação criogênica são: facilidade de operação, baixo custo de investimento, baixo consumo de energia e custo eficaz mesmo a baixos volumes de gás.

2.11. FUNÇÕES DA MEMBRANA NO REATOR

A membrana pode exercer várias funções dentro do reator. Essas funções podem variar de acordo com o projeto dos reatores e seus processos. Elas podem introduzir, separar ou purificar reagentes e produtos, prevendo uma estrutura suficiente para o meio reacional, ou simplesmente pode reter o catalisador. Estudos mostram que é possível melhorar as funcionalidades já existentes e obter novas funções, como, preparar duas espécies de produto, enriquecer o produto da mistura, intensificar ou retardar a reação, podendo combinar duas ou mais membranas [64].

As membranas podem ser do tipo: catalíticas, não catalíticas, poliméricas, iônicas, não iônicas, e com distintas estruturas químicas ou geométricas. Neste estudo, podemos citar algumas funções que as membranas exercem dentro de um reator como segue.

- **Separação de produtos do meio reacional** - Uma das funções mais comuns de uma membrana num reator. A separação pode ser para fins de purificação, enriquecimento ou concentração;

- **Separação de reagente da corrente de alimentação do reator** - O efeito deste tipo de separação no sistema reacional é diferente do descrito na função anterior. A purificação conduz à introdução de reagente puro no reator. Como efeito direto, tem-se a prevenção da diluição da mistura reacional. Há ainda a possibilidade da realização de duas reações diferentes ocorrendo ao mesmo tempo nos dois lados da membrana, onde os produtos de uma das reações são os reagentes da outra e vice-versa.
- **Controle adicional de um ou mais reagentes** - Introduzir um reagente de forma controlada num reator facilita a obtenção das condições mais favoráveis à reação.
- **Contato de fases não dispersivas** - Membranas microporosas/porosas são utilizadas para manter separadas duas fases imiscíveis.
- **Separação do catalisador no reator** - Em alguns processos o catalisador encontra-se em movimento juntamente com o fluido reacional. Neste caso, a função da membrana é mantê-lo dentro do sistema impedindo seu escape. Alguns exemplos são catalisadores enzimáticos e catalisadores homogêneos (para síntese orgânica).
- **Membrana como catalisador** - Algumas membranas funcionam como catalisadores para reações específicas, não havendo necessidade de deposição de catalisador dentro ou sobre elas. Alguns exemplos são membranas de zeólito e as membranas de paládio. Paládio é conhecido como catalisador para reações de hidrogenação e desidrogenação. A membrana de paládio é infinitamente seletiva ao hidrogênio, assim, para reações de desidrogenação, a membrana age como catalisador.
- **Membrana como reator** – Quando a mistura reacional atravessa a membrana de uma superfície à outra, a membrana funciona como reator. Nesses casos a membrana geralmente é porosa ou microporosa, de forma a reduzir a queda de pressão.

2.12. MECANISMOS DE TRANSPORTE NAS MEMBRANAS

O sistema como um todo depende, principalmente, da estrutura dos poros da membrana. Os principais métodos de difusão dos gases através das membranas são: difusão de Knudsen, solução-difusão e difusão superficial [65].

Na difusão de Knudsen as separações acontecem quando o diâmetro do poro é muito pequeno e para fluidos em baixa pressão. Assim, um determinado tipo de molécula colide mais com os poros do que entre si. Isso ocorre em membranas mesoporosas e microporosas (γ -alumina, zeólitas, Vycor) que apresentam este tipo de escoamento para espécies na fase gasosa como o hidrogênio [66].

A solução-difusão é baseada na mobilidade e solubilidade das espécies em uma barreira sólida. Quando se deseja o transporte por permeação em membranas poliméricas esse mecanismo é o mais usado. Os permeantes se dissolvem no material da membrana formando uma solução homogênea, se difundem através do material da membrana no sentido do gradiente de concentração. A separação da mistura ocorre pela diferença da quantidade de materiais que são dissolvidos na membrana de

acordo com a taxa de difusão para cada espécie. Através da solução de difusão, podemos explicar os processos como osmose reversa, evaporação, separação de gases e diálise.

A difusão superficial pode ocorrer em paralelo com a difusão de Knudsen. As moléculas gasosas são adsorvidas na parede dos poros da membrana e se encaminham da superfície de um sítio para o outro em direção de decréscimo de concentração. Para aplicação desse processo no hidrogênio o tamanho dos poros deve ser de 0,29nm.

2.13. DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO NA MEMBRANA DE PALÁDIO

O mecanismo de transporte do hidrogênio através da membrana de paládio pode ser de três tipos: (a) mecanismo tradicional de solução-difusão para membranas densas, (b) difusão de Knudsen e (c) combinação de solução-difusão e difusão de Knudsen para membranas porosas. Especificamente, no caso do mecanismo de solução-difusão, a permeação do hidrogênio através da membrana de paládio (Figura 2.5) é um processo complexo que ocorre de acordo com as seguintes etapas [67]:

Transporte molecular do seio do fluido para as camadas adjacentes à superfície;

- I. Adsorção das moléculas de hidrogênio na superfície da membrana;
- II. Dissociação da molécula em átomos de hidrogênio;
- III. Transição do hidrogênio atômico da superfície para o seio do metal;
- IV. Difusão dos átomos através do seio da membrana;
- V. Transição do seio do metal para a superfície do lado de baixa pressão parcial de hidrogênio;
- VI. Recombinação dos átomos de hidrogênio e formação da molécula de hidrogênio adsorvida;
- VII. Dessorção da molécula de hidrogênio;
- VIII. Transporte através da camada limite da superfície para o seio fluido.

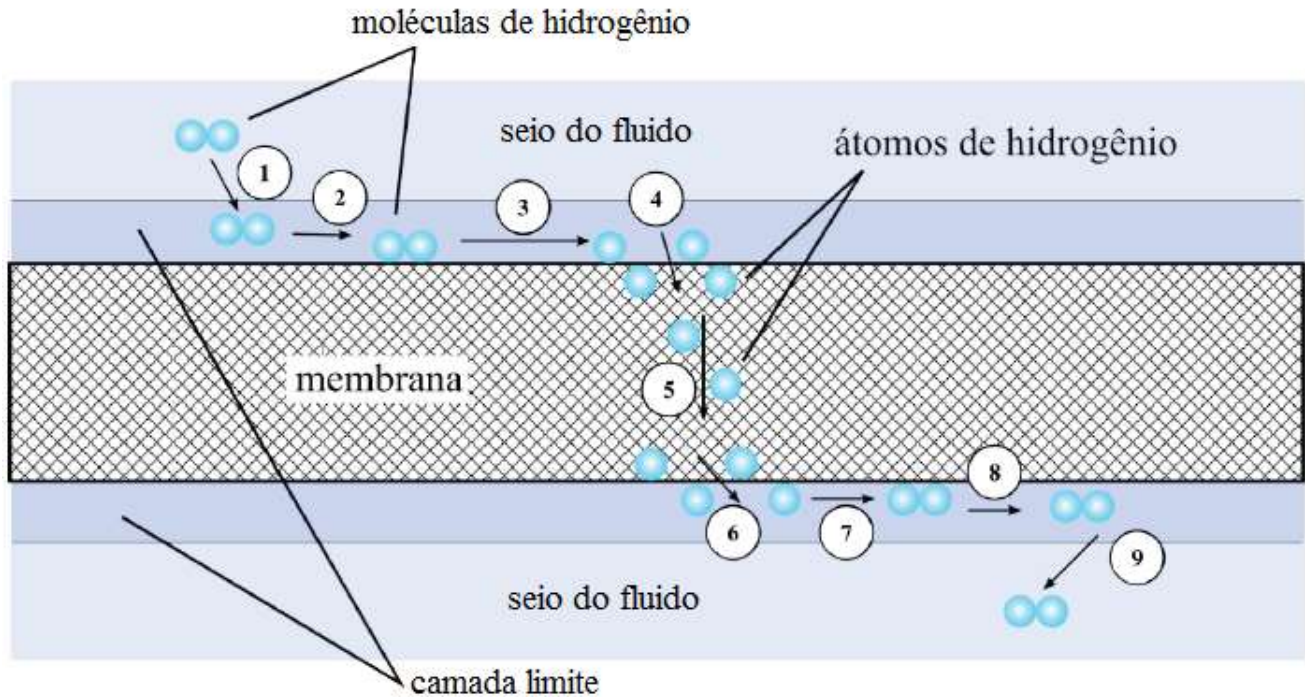


Figura 2. 5- Etapas da difusão do hidrogênio em membrana metálica [55].

A taxa global de permeação do hidrogênio na membrana pode ser governada por uma etapa ou pode ser resultado da combinação das etapas. As etapas limitantes dependem das propriedades da membrana e das condições operacionais, sendo as etapas limitantes mais comuns a difusão no interior do metal e a reação de superfície. Considerando uma membrana em particular, a taxa de transporte no interior da membrana vai depender de sua espessura, enquanto que a taxa de reação na superfície será determinada pelas características superficiais e condições de operação. As membranas de paládio disponíveis para produção industrial a difusão dos átomos através do seio da membrana é a etapa controladora.

O fluxo de hidrogênio é definido como transporte total de material através da membrana e é expresso como massa/mol por unidade de tempo e por unidade de área.

O fluxo de hidrogênio através da membrana segue a Lei de Fick, para o caso em que o coeficiente de difusão não depende da distância, tempo e concentração [45]:

$$J_{H_2}^s = -D_{H_2} \frac{dc_{H_2}}{dx} \quad (2.8)$$

Onde $J_{H_2}^s$ o fluxo de hidrogênio, D_{H_2} é o coeficiente de difusão do hidrogênio e c_{H_2} é a concentração de hidrogênio.

A equação (2.83.1) pode ser integrada para fornecer:

$$J_{H_2}^s = D \frac{(c_{H_2,r} - c_{H_2,perm})}{\delta} \quad (2.9)$$

Onde δ é a espessura da membrana e $c_{H_2,r}$ e $c_{H_2,perm}$ são concentração de hidrogênio na região de reação e na região de permeação, respectivamente. Nessas condições, o equilíbrio termodinâmico entre moléculas de hidrogênio na fase gasosa e átomos de hidrogênio dissolvidos na interface pode ser estabelecido pela seguinte equação abaixo [35].

$$c_{H_2} = S_{H_2} \cdot p_{H_2}^n \quad (2.10)$$

Na qual, S_{H_2} é a solubilidade do hidrogênio e $p_{H_2}^n$ a pressão parcial. Substituindo a equação (2.10) na equação (2.9), tem-se:

$$J_{H_2}^s = \frac{P}{\delta} (p_{H_2,r}^n - p_{H_2,perm}^n); P_{H_2} = D \times S \quad (2.11)$$

Neste caso, P é a permeabilidade da membrana, e $p_{H_2,r}^n$ e $p_{H_2,perm}^n$ são a pressão parcial do hidrogênio na região de reação (alta pressão parcial) e na região de permeação (baixa pressão parcial), respectivamente. Como assumiu-se que a etapa limitante é a difusão, o fluxo segue a Lei de Sievert. Assim, o expoente n é igual a 0,5 [52].

Com relação à influência da temperatura na permeabilidade da membrana, a relação entre a taxa de permeação e a temperatura é descrita pela Lei de Arrhenius [52]:

$$P = Q_0 \exp \frac{E_p}{RT_{av}} \quad (2.12)$$

Onde Q_0 é o fator pré-exponencial, E_p é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T_{av} é a temperatura absoluta média. Assim, a expressão que caracteriza o fluxo de hidrogênio através da membrana neste caso é escrita como:

$$J_{H_2}^s = \frac{Q_0}{\delta} \exp \frac{E_p}{RT_{av}} \left(p_{H_2,ir}^{0,5} - p_{H_2,perm}^{0,5} \right) \quad (2.13)$$

Para serem determinados os valores de Q_0 e E_p (e do expoente n para o caso de a Lei de Sievert não ser válida) é necessária a realização de testes de permeação a diferentes pressões e temperaturas. Cálculos de regressão são realizados para se determinar com exatidão o valor de n . A determinação destes valores é importante para que se possa caracterizar com precisão a membrana estudada, e se torna crucial para os casos de modelagem e simulação. Para a realização deste trabalho ambos os valores foram obtidos na literatura disponível.

3 MODELO MATEMÁTICO

3.1. INTRODUÇÃO

Os modelos experimentais obtidos a partir dos reatores de membrana de LF projetado em escala de laboratório ou industrial podem ser usados para validar as previsões de comportamentos obtidas de modelos matemáticos, possibilitando uma confiabilidade no modelo matemático desenvolvido para o processo em estudo. Uma vez validado o modelo matemático proposto, então, este modelo pode ser utilizado para realizar simulações computacionais em diferentes condições de operações.

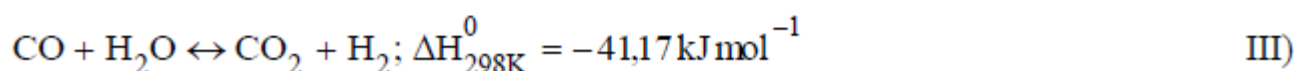
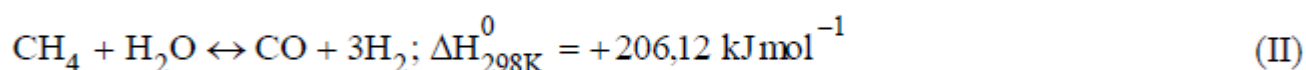
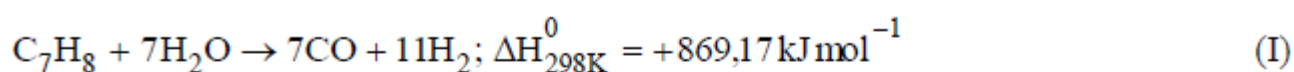
O desenvolvimento operacional da pesquisa de implantação de um processo reativo catalítico bifásico é descrito obedecendo à ordem de etapas que seguem o processo. Em um reator de membrana de LF, as reações homogêneas e heterogêneas bifásicas ocorrem a partir de diferentes etapas de transferências de massa e calor, interações adsorptivas e reativas na superfície do catalisador sólido. É importante ressaltar que as etapas mais lentas são aquelas controladoras da velocidade global da reação.

Os modelos matemáticos para os reatores membrana de LF são meios importantes para projetar tais sistemas começando de uma escala de laboratório, bem como começando de um sistema existente extrapolando-os para a condição que se quer usar. Um bom modelo irá ajudar a identificar a sensibilidade de atuação de um reator catalítico de LF através da variação de diferentes condições de operação e parâmetros do projeto.

Quanto à simulação computacional e otimização, os processos em equipamentos industriais são operados recebendo dados físicos de entrada, usando os modelos matemáticos desenvolvidos para os processos, os processam e os resultam como dados de saída. Adicionalmente, os fenômenos físicos internos (transformados em modelos matemáticos) são os processos que transformam dados de entrada em dados de saída. Para tanto, um modelo fenomenológico tem por objetivo reproduzir estes processos tão fielmente quanto possíveis. Os modelos fenomenológicos são baseados em equações fundamentais (leis termodinâmicas e de conservação de momento, energia e massa) e equações constitutivas (correlações empíricas e semi-empíricas). Os modelos fenomenológicos são válidos dentro do mesmo intervalo de faixa de aplicação das correlações.

3.1. REAÇÕES QUÍMICAS DESTA PESQUISA

Os modelos cinéticos tratam dos mecanismos, taxas de reações químicas e as concentrações das espécies resultantes em qualquer ponto no tempo e espaço de um sistema. Estes modelos são em geral relativos a processos específicos, provendo importantes considerações relativas aos mecanismos das reações e maneiras de incrementar a taxa de uma da reação ou processo. O processo abordado aqui tem envolvido as reações principais da reforma a vapor do tolueno. Nas condições normais de operação, a reação (I) representa a reforma a vapor do tolueno, a reação (II) apresenta a reforma a vapor parcial do metano e a reação (III) mostra a reação de gás de Shift. A reação (I) é uma reação irreversível, enquanto as reações (II) e (III) são reversíveis (equilíbrio) como segue.



Termodinamicamente, as reações (I) e (II) são bastantes endotérmicas e a reação (III) é exotérmica. Os componentes modelos dessas reações são definidos como tolueno (C_7H_8), água (H_2O), Monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Os coeficientes estequiométricos para esses componentes modelos têm sido apresentados na Tabela (3.1).

Tabela 3. 1: Coeficientes estequiométricos (ν_{ij}) dos componentes das reações

Reações	Coeficientes Estequiométricos (ν_{ij})					
	C_7H_8	H_2O	CO	H_2	CH_4	CO_2
I	-1	-7	+7	+11	0	0
II	0	-1	+1	+3	-1	0
III	0	-1	-1	+1	0	+1

3.2.1. MODELAGEM MATEMÁTICA CINÉTICA

O modelo matemático cinético apresentado aqui considera apenas três reações homogêneas segundo as reações (I), (II) e (III) para o processo de reforma do tolueno. As taxas globais para as reações químicas (I), (II) e (III) são apresentadas abaixo com seus respectivos parâmetros cinéticos.

- Taxa para a reação (I) dada por;

$$R_I = k'(T_g) C_{C_7H_8} \quad (3.1)$$

Na qual,

$$k'(T_g) = 8,723 \times 10^9 \text{ m}^3 (\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s})^{-1}$$

$$E_A = 196 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Taxa para a reação (II) dada por Corella e Sanz [68];

$$R_{II} = 3,101 \exp\left(-\frac{15,000}{T_g}\right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp\left(\frac{32,900}{T_g}\right)} \right] \quad (3.2)$$

- Taxa para a reação (III) dada por Corella e Sanz [68];

$$R_{III} = 250,000 \exp\left(-\frac{138,000}{T_g}\right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp\left(\frac{3966,000}{T_g}\right)} \right] \quad (3.3)$$

As taxas líquidas de consumo e formação, r_i , para cada componente modelo das reações (I), (II) e (III) têm sido obtidas usando a seguinte equação [69].

$$r_i = \sum_{j=1}^n v_{ij} R_j \quad (3.4)$$

Onde,

r_i → Taxa líquida do componente i ;

v_{ij} → Coeficiente estequiométrico da reação;

$R_j \rightarrow$ Taxa de reação

A partir das expressões de (R_I) , (R_{II}) e (R_{III}) obtém-se $R_{C_7H_8}$, R_{H_2O} , R_{CO} , R_{H_2} , R_{CH_4} e R_{CO_2}

– Taxa líquida do componente C_7H_8 usando a Equação (3.4);

$$r_{C_7H_8} = -R_I \quad (3.5)$$

Substituindo as Equações (3.1) na Equação (3.5), tem-se:

$$r_{C_7H_8} = -k'(T_g) C_{C_7H_8} \quad (3.6)$$

– Taxa líquida do componente H_2O usando a Equação (3.4);

$$r_{H_2O} = -(7R_I + R_{II} + R_{III}) \quad (3.7)$$

Substituindo as Equações (3.1), (3.2) e (3.3) na Equação (3.7), obtém-se:

$$r_{H_2O} = - \left[k'(T_g) C_{C_7H_8} + 3,101 \exp \left(-\frac{15,000}{T_g} \right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp \left(\frac{32,900}{T_g} \right)} \right] - \right. \\ \left. - 250,000 \exp \left(-\frac{138,000}{T_g} \right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp \left(\frac{3966,000}{T_g} \right)} \right] \right] \quad (3.8)$$

– Taxa líquida do componente CO usando a Equação (3.4);

$$r_{CO} = 7R_I + R_{II} - R_{III} \quad (3.9)$$

$$r_{CO} = \left\{ 7k'(T_g) C_{C_7H_8} + 3,101 \exp\left(-\frac{15,000}{T_g}\right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp\left(\frac{32,900}{T_g}\right)} \right] - \right. \\ \left. - 250,000 \exp\left(-\frac{138,000}{T_g}\right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp\left(\frac{3966,000}{T_g}\right)} \right] \right\} \quad (3.10)$$

– Taxa líquida do componente H2 usando a Equação (3.4);

$$r_{H_2} = (11R_I + 3R_{II} + R_{III}) \quad (3.11)$$

Substituindo as Equações (3.1), (3.2) e (3.3) na Equação (3.10), obtém-se:

$$r_{H_2} = \left\{ 11k'(T_g) C_{C_7H_8} + 3,101 \exp\left(-\frac{15,000}{T_g}\right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp\left(\frac{32,900}{T_g}\right)} \right] + \right. \\ \left. + 3 \left\{ 250,000 \exp\left(-\frac{138,000}{T_g}\right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp\left(\frac{3966,000}{T_g}\right)} \right] \right\} \right\} \quad (3.12)$$

– Taxa líquida do componente CH4 usando a Equação (3.4);

$$r_{CH_4} = -R_{II} \quad (3.13)$$

Substituindo as Equações (3.2) na Equação (3.12), obtém-se:

$$r_{CH_4} = - \left\{ 3,101 \exp \left(-\frac{15,000}{T_g} \right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp \left(\frac{32,900}{T_g} \right)} \right] \right\} \quad (3.14)$$

– Taxa líquida do componente CO₂ usando a Equação (3.4);

$$r_{CO_2} = +R_{III} \quad (3.15)$$

Substituindo as Equações (3.3) na Equação (3.14), obtém-se:

$$r_{CO_2} = + \left\{ 250,000 \exp \left(-\frac{138,000}{T_g} \right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp \left(\frac{3966,000}{T_g} \right)} \right] \right\} \quad (3.16)$$

3.3. MODELAGEM DO PROCESSO

Os balanços de energia de ambas as fases (gasosa e sólida) foram simplificadas com as seguintes restrições: a equação que diz respeito à fase gasosa envolve os termos referentes à acumulação térmica na fase gasosa, à convecção, à dispersão térmica, à transferência de calor gás-sólido, à transferência de calor gás-parede e a taxa de reação química das reações homogêneas global. Enquanto, a equação da fase sólida envolve os termos referentes à acumulação térmica na fase sólida, dispersão térmica na fase sólida, à transferência de calor gás-sólido, à transferência de calor sólido-parede e taxas de reações químicas das reações heterogêneas. Por outro lado, as equações dos componentes modelos envolvem os termos de acumulação das espécies químicas, convecção das espécies químicas, dispersões das espécies químicas e as taxas dos componentes modelos nas reações consideradas para o processo.

Nesta pesquisa, o modelo físico sob consideração é mostrado esquematicamente na Figura 3.1. Nesta Figura, apresentam-se

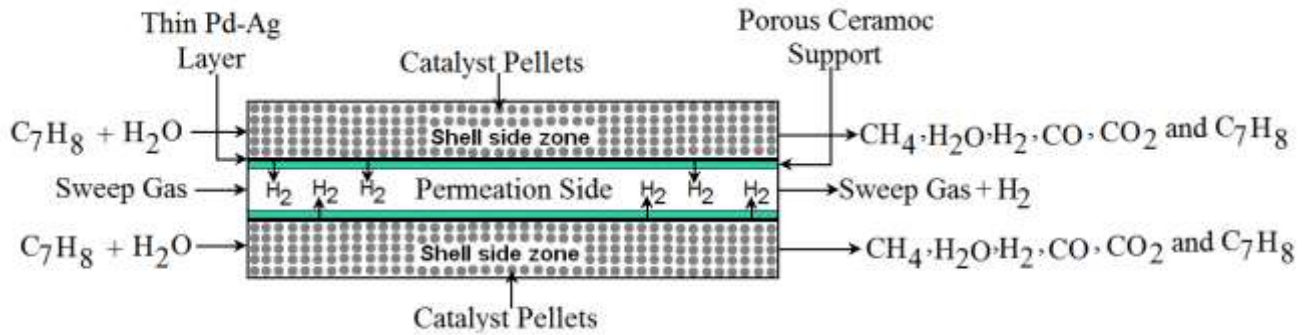


Figura 3. 1 - Esquema Simplificado de um reator de membrana catalítico de leito fixo.

Baseado nas hipóteses acima, o modelo matemático simplificado para reator de membrana (RM) é formulado pelas equações simplificadas do transporte de energia e dos componentes modelos. As equações simplificadas que descrevem os balanços de energia para as fases gasosa e sólida bem como os balanços de massa que descrevem os componentes modelos são mostrados como seguem.

3.3.1. BALANÇOS DE ENERGIA NA ZONA DE REAÇÃO

- Balanço de energia para a fase gasosa;

$$\frac{4\rho_g C_{p,g} Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial T_g}{\partial z} = (1-\epsilon_s) k_{a,g} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + k_{r,g} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) \right] + \epsilon_s h_{gs} S_s (T_g - T_s) - h_{gw} S_w (T_g - T_w) + S_{hog,j} \quad (3.17)$$

Na qual,

$$S_{hog,j} = \sum_{j=1}^3 \eta_j (\pm \Delta H_{r,j}) R_j = \eta_2 (+\Delta H_{r,2}) S_{hog2} + \eta_3 (+\Delta H_{r,3}) S_{hog3} + \eta_4 (-\Delta H_{r,4}) S_{hog4} \quad (3.18)$$

Onde,

$$S_{hog2} = k'(T_g) C_{C_7H_8} \quad (3.19)$$

$$S_{\text{hog}3} = 3,101 \exp\left(-\frac{15,000}{T_g}\right) \left[C_{\text{CH}_4} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2}^2}{0,0265 \exp\left(\frac{32,900}{T_g}\right)} \right] \quad (3.20)$$

$$S_{\text{hog}4} = 250,000 \exp\left(-\frac{138,000}{T_g}\right) \left[C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{0,0265 \exp\left(\frac{3966,000}{T_g}\right)} \right] \quad (3.21)$$

- Condições iniciais e de contorno para Equação (3.17);

$$-k_{r,g} \frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_{r=R_T} = \varepsilon_s h_{gs} (T_g|_{r=R_T} - T_{g,0}) \quad (3.22)$$

$$(1 - \varepsilon_s) k_{ax,g} \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4 C_{p,g} \rho_g Q_g}{\pi d_c^2} (T_g|_{z=0^+} - T_{g,0}) \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.25)$$

- Balanço de energia para a fase sólida;

$$\varepsilon_s \lambda_{ax,s} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} = \varepsilon_s h_{gs} S_s (T_s - T_g) + h_{sw} S_w (T_w - T_s) + \sum_{j=1}^3 (\pm \Delta H_{r,j}) S_{\text{heg},j} \quad (3.26)$$

Na qual,

$$\sum_{j=1}^3 (\pm \Delta H_{r,j}) S_{\text{heg},j} = 0 \quad (3.27)$$

- Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.26);

$$\lambda_{ax,s} \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \varepsilon_s h_{gs} [T_s|_{z=0^+} - T_{s,0}] \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.29)$$

3.3.2. BALANÇOS DE MASSA DOS COMPONENTES MODELOS NA ZONA DE REAÇÃO

Na zona de reação do reator membrana, as equações de balanço de massa dos componentes modelos das reações (II), (III) e (IV) (reagentes e produtos) têm sido descritas na seguinte sequência C₇H₈, H₂O, CO, H₂, CH₄ e CO₂ conforme como seguem.

- Balanço de massa do componente modelo tolueno (C₇H₈);

$$\varepsilon_g \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{C_7H_8}}{\partial z} = D_{r,C_7H_8} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{C_7H_8}}{\partial r} \right) \right] + \varepsilon_g D_{z,C_7H_8} \frac{\partial^2 C_{C_7H_8}}{\partial z^2} + (1-\varepsilon_s) \eta_{II} r_{C_7H_8} \quad (3.30)$$

- Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.30);

$$-D_{r,C_7H_8} \frac{\partial C_{C_7H_8}}{\partial r} \Big|_{r=R_T} = k_{gs} (C_{C_7H_8}|_{r=R_T} - C_{C_7H_8,0}) \quad (3.31)$$

$$D_{z,C_7H_8} \frac{\partial C_{C_7H_8}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} [C_{C_7H_8}|_{z=0^+} - C_{C_7H_8,0}] \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial C_{C_7H_8}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial C_{C_7H_8}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.34)$$

- Balanço de massa do componente modelo água (H₂O);

$$\varepsilon_g \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial z} = D_{r,H_2O} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial r} \right) \right] + \varepsilon_g D_{z,H_2O} \frac{\partial^2 C_{H_2O}}{\partial z^2} + (1-\varepsilon_s) (\eta_{II} + \eta_{III} + \eta_{IV}) r_{H_2O} \quad (3.35)$$

- Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.35);

$$-D_{r,H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial r} \Big|_{r=R_T} = k_g \left(C_{H_2O} \Big|_{r=R_T} - C_{H_2O,0} \right) \quad (3.36)$$

$$D_{z,H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \left[C_{H_2O} \Big|_{z=0^+} - C_{H_2O,0} \right] \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.39)$$

- Balanço de massa do componente modelo monóxido de carbono (CO);

$$\varepsilon_g \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{CO}}{\partial z} = D_{r,CO} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{CO}}{\partial r} \right) \right] + \varepsilon_g D_{z,CO} \frac{\partial^2 C_{CO}}{\partial z^2} + (1-\varepsilon_s)(\eta_{II} + \eta_{III} + \eta_{IV}) r_{CO} \quad (3.40)$$

- Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.40);

$$-D_{r,CO} \frac{\partial C_{CO}}{\partial r} \Big|_{r=R_T} = k_g \left(C_{CO} \Big|_{r=R_T} - C_{CO,0} \right) \quad (3.41)$$

$$D_{z,CO} \frac{\partial C_{CO}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} C_{CO} \Big|_{z=0^+} \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.43)$$

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.44)$$

- Balanço de massa do componente modelo hidrogênio (H₂);

$$\varepsilon_g \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} = D_{r,H_2} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{H_2}}{\partial r} \right) \right] + \varepsilon_g D_{z,H_2} \frac{\partial^2 C_{H_2}}{\partial z^2} + (1-\varepsilon_s)(\eta_{II} + \eta_{III} + \eta_{IV}) r_{H_2} \quad (3.45)$$

- Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.45);

$$-D_{r,H_2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial r} \Big|_{r=R_T} = k_{gs} \left(C_{H_2} \Big|_{r=R_T} - C_{H_2,0} \right) \quad (3.46)$$

$$D_{H_2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} C_{H_2} \Big|_{z=0^+} \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.48)$$

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.49)$$

- Balanço de massa do componente modelo metano (CH_4);

$$\varepsilon_g \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial z} = D_{r,CH_4} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial r} \right) \right] + \varepsilon_g D_{z,CH_4} \frac{\partial^2 C_{CH_4}}{\partial z^2} + (1-\varepsilon_s)(\eta_{III}) r_{CH_4} \quad (3.50)$$

- Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.50);

$$-D_{r,CH_4} \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial r} \Big|_{r=R_T} = k_{gs} \left(C_{CH_4} \Big|_{r=R_T} - C_{CH_4,0} \right) \quad (3.51)$$

$$D_{z,CH_4} \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \left[C_{CH_4} \Big|_{z=0^+} - C_{CH_4,0} \right] \quad (3.52)$$

$$\frac{\partial C_{CH_4}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.53)$$

$$\frac{\partial C_{CH_4}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.54)$$

- Balanço de massa do componente modelo dióxido de carbono (CO_2);

$$\varepsilon_g \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} = D_{r,CO_2} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} \right) \right] + \varepsilon_g D_{z,CO_2} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial z^2} + (1-\varepsilon_s)(\eta_{IV}) r_{CO_2} \quad (3.55)$$

- Condições iniciais e de contorno para a Equação (55);

$$-D_{r,CO_2} \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} \Big|_{r=R_T} = k_{gs} \left(C_{CO_2} \Big|_{r=R_T} - C_{CO_2,0} \right) \quad (3.56)$$

$$D_{z,CO_2} \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} C_{CO_2} \Big|_{z=0^+} \quad (3.57)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.58)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.59)$$

3.3.3. LADO PERMEACÃO

A permeação de hidrogênio através da membrana baseada em paládio (Pd) adota um mecanismo específico de dissociação de hidrogênio molecular e forma de difusão sob a membrana. A quantidade de permeação de hidrogênio depende não apenas das propriedades da membrana, mas também é uma função linear da força motriz. Portanto, o hidrogênio Permeado expressa uma função da diferença na raiz quadrada das pressões parciais de hidrogênio em ambos os lados da membrana. No entanto, o balanço de massa usado para descrever a recuperação de hidrogênio no lado da permeação é dado da seguinte modo.

- Balanço de massa na zona de permeação

$$\frac{dY_{H_2,per.}}{dz} = \frac{2\pi R_m L_z}{\delta_m F_{CH_4,0}} Q_0 \exp\left(-\frac{E_{H_2}}{R T_{av.}}\right) \left(P_{H_2,per.}^{0.5} - P_{H_2,cas.}^{0.5} \right) \quad (3.60)$$

Onde $Y_{H_2, per.}$ (-) é a recuperação de hidrogênio no lado de permeação, R_m (m) é o raio da membrana, L_z (m) é o comprimento do reator na direção axial, δ_m (m) é a espessura da membrana, $F_{CH_4,0}$ (kg/h) é a taxa de fluxo molar inicial, Q_0 (kg/h m kPa^{0.5}) é o fator pre-exponencial da lei de Arrhenius, respectivamente; E_{H_2} (kJ/kg) é a energia de ativação, R (kJ/kg K) é a constante dos gases, $T_{av.}$ (K) é a temperatura média, $P_{H_2, per.}$ (kPa^{0.5}) é a pressão parcial no lado de permeação, $P_{H_2, cas.}$ (kPa^{0.5}) é a pressão parcial no lado da casca, respectivamente.

Condições de contorno para a Equação (3.60) são da como:

- Na face de entrada do RM (lado de permeação), isto é, $z=0$;

$$Y_{H_2,per} \Big|_{z=0^+} = 0 \quad (3.61)$$

- Na face de saída do RM (lado de permeação), isto é, $z=L_z$;

$$\frac{dY_{H_2,per}}{dz} \Big|_{z=L_z} = 0 \quad (3.62)$$

A partir da recuperação de hidrogênio ($Y_{H_2, per.}$), pode-se calcular a concentração do hidrogênio no lado de permeação como segue.

$$C_{H_2,per.} = \frac{P_{op.}^{per.} Y_{H_2,per.}}{R T_{op.}^{per.}} \quad (3.63)$$

3.3.3.1. METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO PROBLEMA

Os métodos numéricos para a solução de problemas complexos da engenharia e da física é hoje uma realidade, graças ao desenvolvimento de computadores de alta velocidade e de grande capacidade de armazenamento. Os métodos tradicionais para a solução numérica de equações diferenciais são os Métodos de Diferenças Finitas (MDF), Volumes Finitos (MVF) e Elementos Finitos (MEF). Neste trabalho, foi o MDF para solução das equações diferenciais de (3.17) a (3.59) utilizado as seguintes relações de diferenças (Equações de (3.64) a (3.69)). Por outro lado, a Equação (3.60) foi resolvido pelo método de Runge Kutta de quarta ordem em conjunto com as condições de contornos (Equações (3.61) e (3.62)).

1.As temperaturas das fases e concentrações dos componentes são discretizadas usando as seguintes relações;

$$T_{\ell}(z, r) = T_{\ell}(j, i); \ell = g, s \quad (3.64)$$

$$\frac{\partial T_{\ell}(z, r)}{\partial z} = \frac{1}{2\Delta z} [T_{\ell}(j+1, i) - T_{\ell}(j, i)]; \ell = g, s \quad (3.65)$$

$$\frac{\partial^2 T_{\ell}(z, r)}{\partial z^2} = \frac{1}{(\Delta z)^2} [T_{\ell}(j+1, i) - T_{\ell}(j, i) + T_{\ell}(j-1, i)]; \ell = g, s \quad (3.66)$$

$$C_{\ell}(z, r) = C_{\ell}(j, i); \ell = C_7H_8, H_2O, CO, H_2, CH_4 \text{ e } CO_2 \quad (3.67)$$

$$\frac{\partial C_{\ell}(z, r)}{\partial z} = \frac{1}{2\Delta z} [C_{\ell}(j+1, i) - C_{\ell}(j, i)]; \ell = C_7H_8, H_2O, CO, H_2, CH_4 \text{ e } CO_2 \quad (3.68)$$

$$\frac{\partial^2 C_{\ell}(z, r)}{\partial z^2} = \frac{1}{(\Delta z)^2} [C_{\ell}(j+1, i) - C_{\ell}(j, i) + C_{\ell}(j-1, i)]; \ell = C_7H_8, H_2O, CO, H_2, CH_4 \text{ e } CO_2 \quad (3.69)$$

2. As equações discretizadas formam um sistema de Equações Algébricas (EAs) de Equações de Diferenças (EDs);

3. O sistema de EAs foi resolvido usando a fatoração LU para obter as temperaturas das fases gasosas e sólidas bem como as concentrações dos componentes C_7H_8 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 e CO_2 .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. INTRODUÇÃO

Um modelo bidimensional apresentado para este trabalho fornece os perfis de temperatura (como mostrado nas fases gasosa e sólida) e as concentrações molares de cada uma das espécies químicas. Como resultado, a reforma a vapor do tolueno foi testada num MR de leito fixo para as simulações deste trabalho. Um fluxo de gás inerte quente foi usado, onde um fluxo constante de N_2 a $500^\circ C$ e 650 kPa é alimentado sob condições adiabáticas (nenhum aumento ou perda de calor através das paredes do reator). A modelagem para a reforma do tolueno na MR consiste de um conjunto de equações diferenciais parciais para descrever as temperaturas das fases gasosa e sólida bem como as espécies químicas juntamente com as equações cinéticas intrínsecas apresentadas no Capítulo III.

Na simulação das variáveis do processo em estudo, o código computacional foi alimentado com os parâmetros apresentados na Tabela (4.1). Nesta Tabela, mostram-se os parâmetros operacionais na região de reação da zona catalítica de LF, os coeficientes de transferência de massa e calor e as propriedades físicas da fase gasosa. Os parâmetros da Tabela (4.1) têm sido admitidos como valores fixos e de referências para as simulações.

Tabela 4. 1: Valores de entrada das condições de operações, propriedades das fases gasosa e sólida usados na simulação

Categorias	Propriedades	Valores Numéricos
Condições	Temp. inicial do gás ($T_{g,0}$), °C	500
Operações	Temp. inicial no sólido ($T_{s,0}$), °C	500
	Temp. inicial interna da parede (T_w), °C	500
	Pressão (P), atm	1,01
	Vazão de gás (Q_g), $m^3 s^{-1}$	$2,367 \times 10^{-2}$
	Vazão de vapor de água (Q_v), $m^3 s^{-1}$	$2,56 \times 10^{-4}$
	Conc. inicial do C_7H_8 ($C_{C7H8,0}$), $kg m^{-3}$	0,145
	Conc. inicial do H_2O ($C_{H2O,0}$), $kg m^{-3}$	0,052
	Conc. inicial do CO ($C_{CO,0}$), $kg m^{-3}$	0,000
	Conc. inicial do H_2 ($C_{H2,0}$), $kg m^{-3}$	0,000
	Conc. inicial do CH_4 ($C_{CH4,0}$), $kg m^{-3}$	0,100
	Conc. inicial do CO_2 ($C_{CO2,0}$), $kg m^{-3}$	0,000
	Diâmetro do reator catalítico (d_r), m	0,032
Propriedades da Fase Gasosa	Fração de vazio da fase gasosa (ϵ_g), (-)	0,360
	Capacidade calorífica da fase gasosa na pressão constante ($C_{p,g}$), $J kg^{-1} K^{-1}$	$2,101 \times 10^3$
	Densidade da fase gasosa (ρ_g), $kg m^{-3}$	0,649
	Condutividade térmica axial da fase gasosa ($k_{ax,g}$), $W m^{-1} K^{-1}$	$0,0756$
	Coeficiente de transferência de calor convectivo gás-sólido (h_{gs}), $W m^{-2} K^{-1}$	$3,467 \times 10^{-2}$
	Área específica gás-sólido por unidade de volume do reator catalítico LF (S_v), m^{-1}	$5,954 \times 10^2$
	Coeficiente de transferência convectivo gás-parede, (h_{gw}), $W m^{-2} K^{-1}$	$2,572 \times 10^3$
	Área específica da parede (S_w), m^{-1}	$2,001 \times 10^2$
		$1,210 \times 10^2$

Tabela 4. 2: Valores de entrada das condições de operações, propriedades das fases gasosa e sólida usados na simulação

	Coeficiente de difusão do C_7H_8 ($D_{C_7H_8,0}$)	$1,571 \times 10^{-5}$
	Coeficiente de difusão da H_2O (D_{H_2O}), $m^2 s^{-1}$	$2,113 \times 10^{-5}$
	Coeficiente de difusão do CO (D_{CO}), $m^2 s^{-1}$	$1,567 \times 10^{-5}$
	Coeficiente de difusão do H_2 (D_{H_2}), $m^2 s^{-1}$	$6,915 \times 10^{-6}$
	Coeficiente de difusão do CH_4 (D_{CH_4}), $m^2 s^{-1}$	$3,337 \times 10^{-5}$
	Coeficiente de difusão para CO_2 (D_{CO_2}), $m^2 s^{-1}$	$8,987 \times 10^{-6}$
Propriedades da Fase Sólida	Fração de vazio da fase sólida (ϵ_s), (-)	0,61
	Capacidade calorífica do carvão na pressão constante ($C_{p,s}$), $J kg^{-1} K^{-1}$	$2,001 \times 10^3$
	Densidade da fase sólida (ρ_s), $kg m^{-3}$	$1,250 \times 10^3$
	Condutividade térmica axial da fase sólida ($\lambda_{ax,s}$), $W m^{-1} K^{-1}$	$7,13 \times 10^2$
	Diâmetro da partícula sólida (d_p), m	0,00046
Calor de Reações e Fator de Efetividade	Calor de reação para reação (I) $\Delta H_{r, I}$ ($850^\circ C$), $kJ mol^{-1}$	$+ 639,291 \times 10^3$
	Calor de reação para reação (II) $\Delta H_{r, II}$ ($850^\circ C$), $kJ mol^{-1}$	$+ 206,191 \times 10^3$
	Calor de reação para reação (III) $\Delta H_{r, III}$ ($850^\circ C$), $kJ mol^{-1}$	$- 89,231 \times 10 \times 10^3$
	Fator de efetividade da reação (η_I)	0,067
	Fator de efetividade da reação (η_{II})	0,073
	Fator de efetividade da reação (η_{III})	0,73

4.2. PERFIS DE TEMPERATURAS

A Figura 4.1 mostra os resultados previstos para a temperatura da fase gasosa a partir da temperatura de entrada para reforma do tolueno em função do comprimento relativo do reator para diferentes posições radiais do reator. Como entrada, a mistura da gasosa fornecido ao reator é fixada em $500^\circ C$ ($773,15K$) e 950 kPa. Como um resultado, a temperatura da fase gasosa aumenta segundo o aumento da posição radial ($r/R=10^{-6}$ a $r/R=1,0$). Na Tabela 4.2, pode ser visto um crescimento escalonado da temperatura do gas em relação ao valor inicial ($773,15K$). Como ser visto nesta Figura, em torno de $\pm 70\%$ do comprimento do reator a temperatura alcança o estado de saturação.

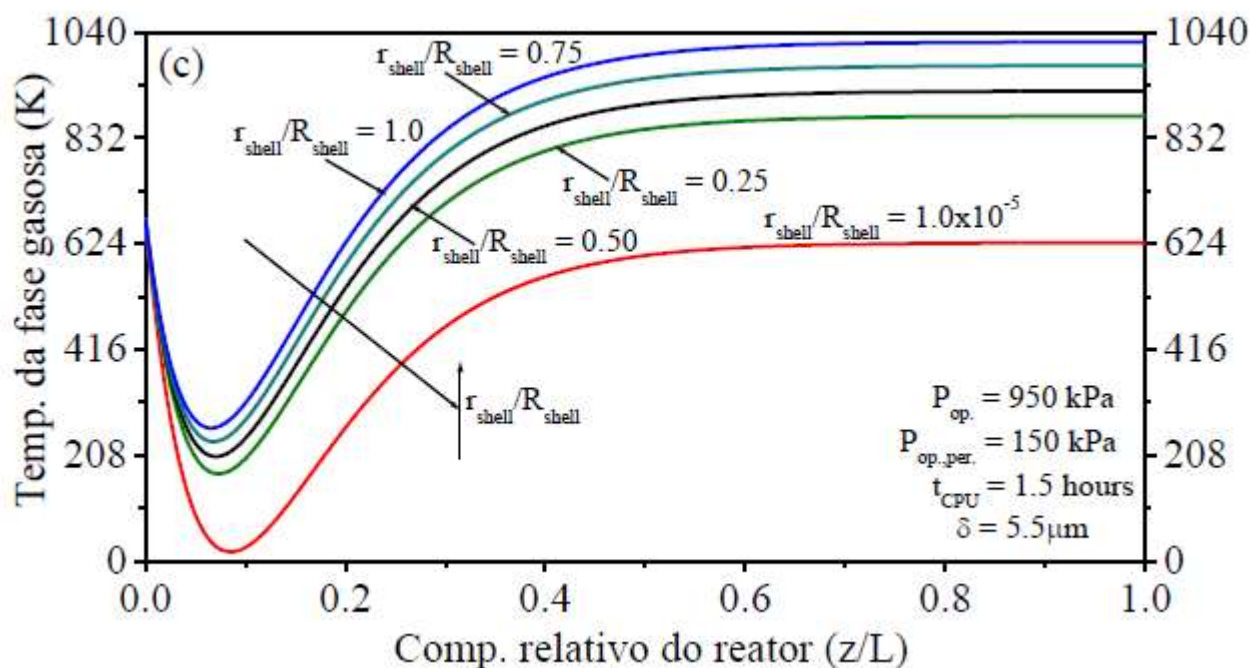


Figura 4. 1 - Os perfis de temperatura da fase sólida para a simulação de partida a quente ao longo do comprimento do reator (z/L) do RMFB. Condições: Cat. Ni (6,7% em peso)/ γ - Al_2O_3 , 950 kPa, S/C = 3,86).

Tabela 4. 3: Análise da evolução da temperatura em diferentes posições radial

Posão Radial	$T_{inicial} \text{ (K)}$	$T_{final} \text{ (K)}$	$(T_{final} - T_{inicial}) \text{ K}$
$r/R = 10^{-6}$	773,15	625,95	-147,20
$r/R = 0.25$	773,15	874,86	101,71
$r/R = 0.50$	773,15	924,26	151,11
$r/R = 0.75$	773,15	974,32	201,17
$r/R = 1.00$	773,15	1020,72	247,57

A Figura 4.2 relata os resultados previstos para a temperatura da fase sólida a partir da temperatura de entrada desta fase para reforma do tolueno em função do comprimento relativo do reator. A mistura gasosa fornecido ao reator é fixada em 500°C (773,15K) e 950 kPa. Como um resultado, a temperatura da fase sólida aumenta segundo o aumento da posição radial ($r/R=10^{-6}$ a $r/R=1,0$). Na Tabela 4.3, pode ser visto um crescimento escalonado da temperatura da fase sólida em relação ao valor inicial (773,15K). Como pode ser visto na Figura abaixo, em torno de $\pm 40\%$ do comprimento relativo do reator a temperatura alcança o estado de saturação.

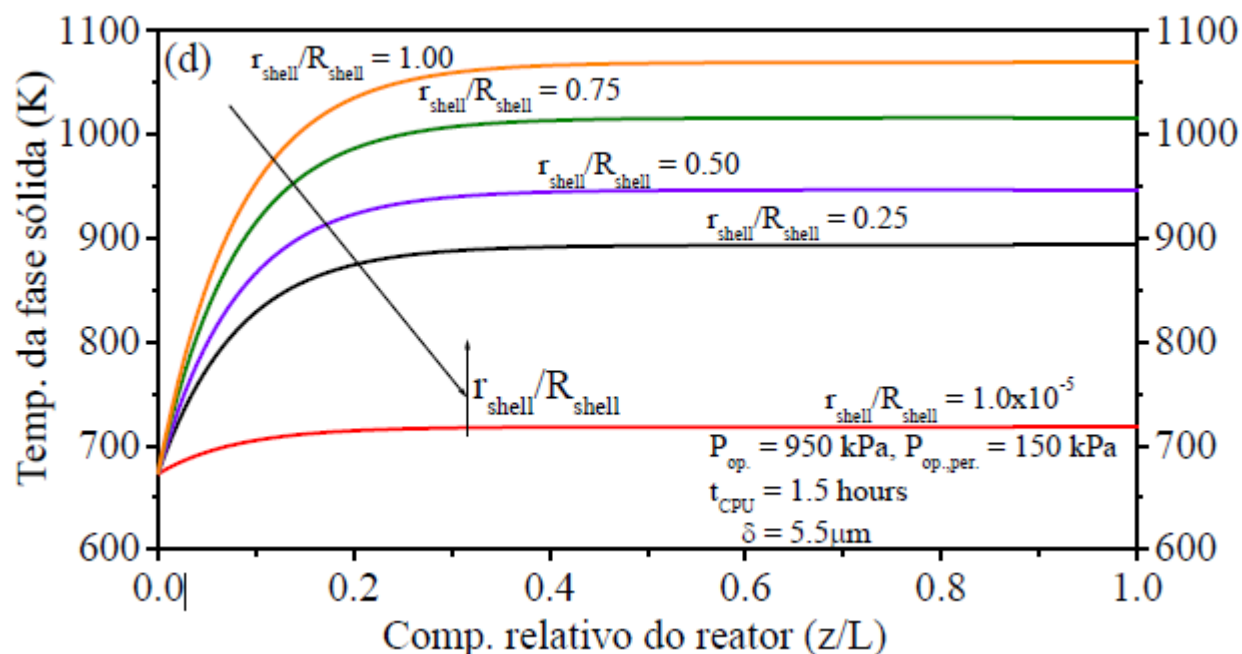


Figura 4. 2 - Os perfis de temperatura da fase sólida para a simulação de partida a quente ao longo do comprimento do reator (z/L) do RMFB. Condições: Cat. Ni (6,7% em peso)/ γ - Al_2O_3 , 950 kPa, S/C = 3,86).

Tabela 4. 4: Análise da evolução da temperatura em diferentes posições radial

Posão Radial	$T_{inicial} (^{\circ}\text{C})$	$T_{final} (^{\circ}\text{C})$	$(T_{final} - T_{inicial})^{\circ}\text{C}$
$r/R = 10^{-6}$	773,15	718,32	-54,83
$r/R = 0.25$	773,15	893,31	120,16
$r/R = 0.50$	773,15	946,65	173,50
$r/R = 0.75$	773,15	1016,12	242,97
$r/R = 1.00$	773,15	1069,63	296,48

4.3. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS

Figura 4.3 mostra a distribuição de produtos e reagentes prevista em função do comprimento relativo do reator. Nota-se que à medida que a operação prossegue, o tolueno é consumido pela reação de reforma a vapor com água disponível na mistura. Fica claro que as concentrações molares de H_2 , CO e CO_2 aumentam continuamente no sentido do comprimento relativo do reator, enquanto que em relação as concentrações molares de C_7H_8 , CH_4 e H_2O decrescem continuamente. Os produtos e

reagentes no $z/L = 1,0$ contêm cerca de 3,27% de C_7H_8 , 3,23 de CH_4 , 44,30% de H_2O , 32,59% de H_2 , 12,87% de CO e 6,87% de CO_2 .

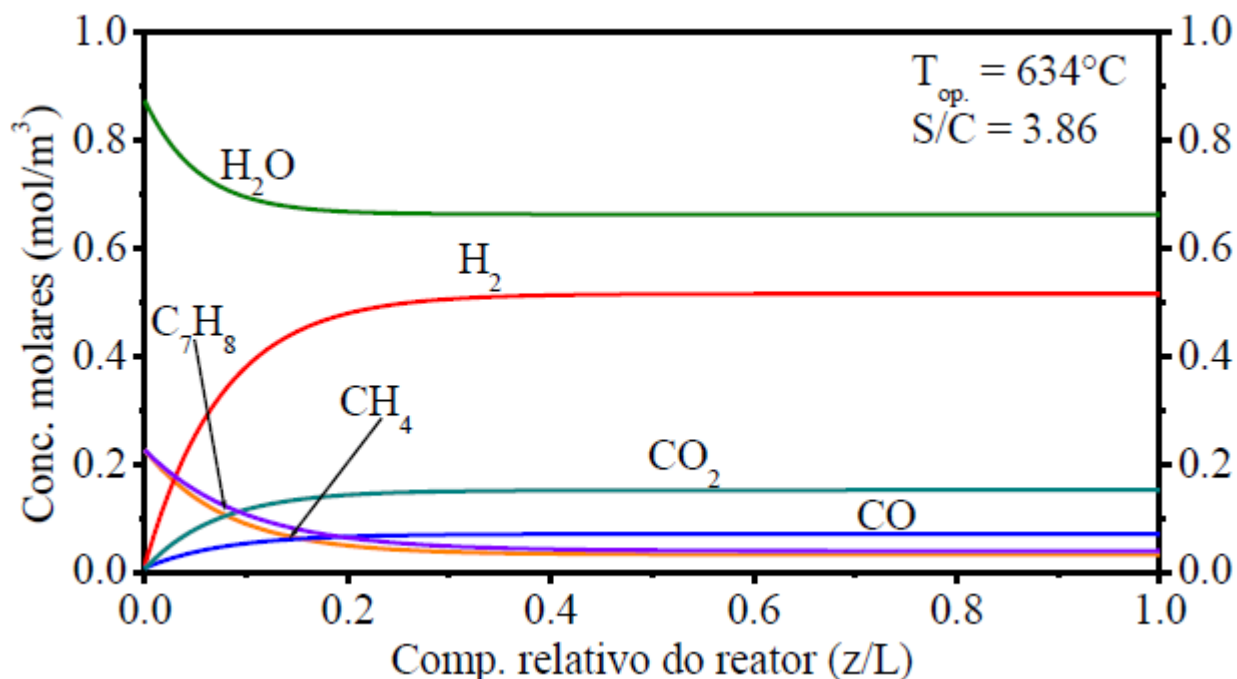


Figura 4. 3 - Os perfis das concentrações molares das espécies químicas i no RMFB. Condições operacionais: Cat. Ni (6,7% em peso)/ γ - Al_2O_3 , 950 kPa, $S/C = 3,86$.

4.4. EFEITO DA ESPESSURA DA MEMBRANA

A Figura 4.4 apresenta o efeito das diferentes espessuras para os perfis de rendimento de hidrogênio no lado da permeação do reator FBMR. O rendimento de hidrogênio aumenta com a diminuição da espessura da membrana baseada em Pd. A influência de diferentes espessuras de membranas baseadas em Pd no reator FBMR é positiva sob a reforma do tolueno, o rendimento de hidrogênio aumenta em baixas espessuras. Como resultados mencionados nesta figura, o filme mais fino é importante para o aumento do hidrogênio devido à menor resistência à transferência de massa. Outro ponto importante é que o efeito da espessura não é linear devido às limitações de transferência de massa dentro do RMFB. Como um resultado, 1,7m μ ; 2,7 m μ ; 3,7 m μ ; 4,7m μ ; 5,7m μ , Após de $z/L = 0,60$, do início, os rendimentos de hidrogênio atingem níveis estáveis de 3,731; 3,234; 2,598; 2,064; 1,612, respectivamente.

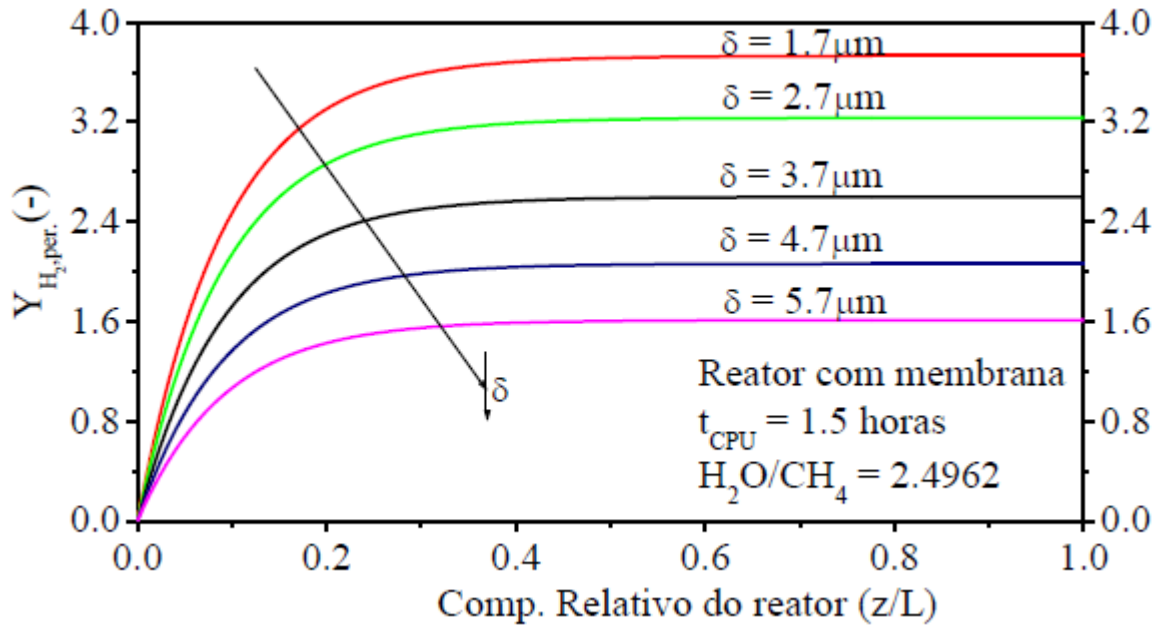


Figura 4. 4 - Perfis de concentrações molares do tolueno na RMFB sobre o efeito de temperatura.

Condições: Cat. Ni (6,7% em peso)/ γ -Al₂O₃, 950 kPa, S/C = 3,86).

4.5. CONVERSÃO DO TOLUENO E PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO

A partir da modelagem matemática, a produção de hidrogênio e a conversão de metano são dadas através das seguinte equações:

$$Y_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{CH_4}^0} \quad (4.1)$$

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{C_{CH_4}}{C_{CH_4}^0} \quad (4.2)$$

A Figura 4.5 descreve o efeito da temperatura de entrada sob o perfil axial da produção de hidrogênio em MRFB. A produção de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura de entrada. Devido à endotermicidade das reações de reforma do metano, a conversão de metano aumenta com a temperatura e consequentemente a produção de hidrogênio como mostrado na Fig. 4.5. Após de $z/L = 0,65$, do início, as produções de hidrogênio atingem níveis estáveis de 2.154, 1.856 e 1.519 quando operam a 923K, 823K e 723K, respectivamente

A Figura 4.6 Relata a conversão de metano a três temperaturas (923, 823 e 723) quando a membrana à base de Pd foi usada para remover de forma incipiente o hidrogênio produzido. Como pode ser mencionado nesta figura, na entrada, a conversão de equilíbrio inicial foi alterada devido à

temperatura de reação. Na entrada, as conversões de equilíbrio inicial foram computadas de 12% (723K), 14% (823K) e 16% (923K), respectivamente. Após de $z/L = 0,4$ de início, as conversões finais de metano atingem níveis estáveis de 54,52%, 73,47% e 99,89% quando operam a 723K, 823 K e 923K, respectivamente

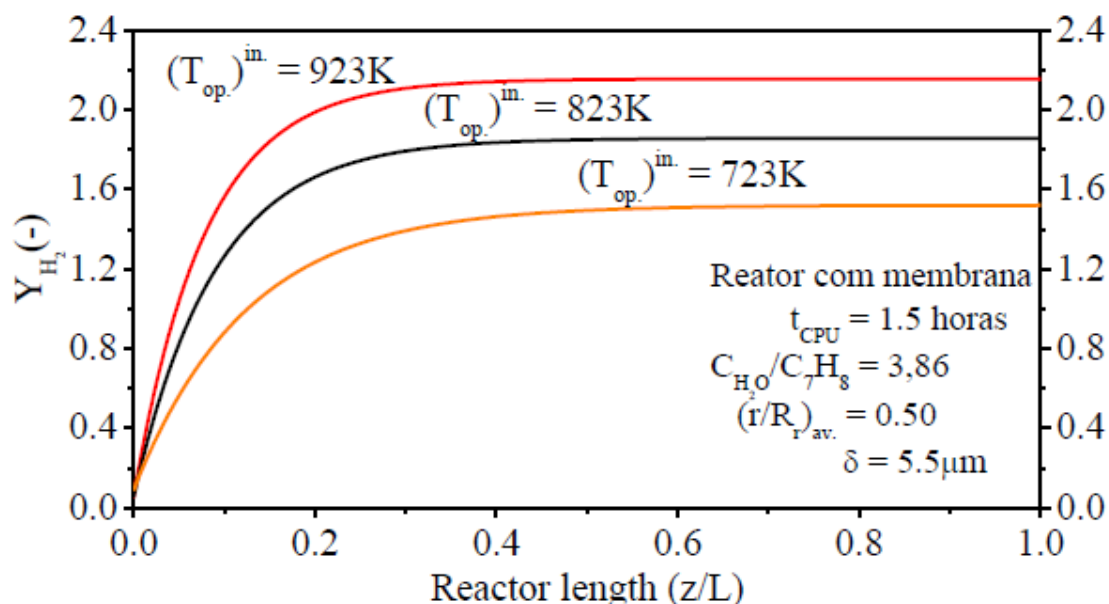


Figura 4. 5 - Perfis de concentrações molares do hidrogênio na RMFB sobre o efeito de temperatura.

Condições: Cat. Ni (6,7% em peso)/ γ -Al₂O₃, 950 kPa, S/C = 3,86).

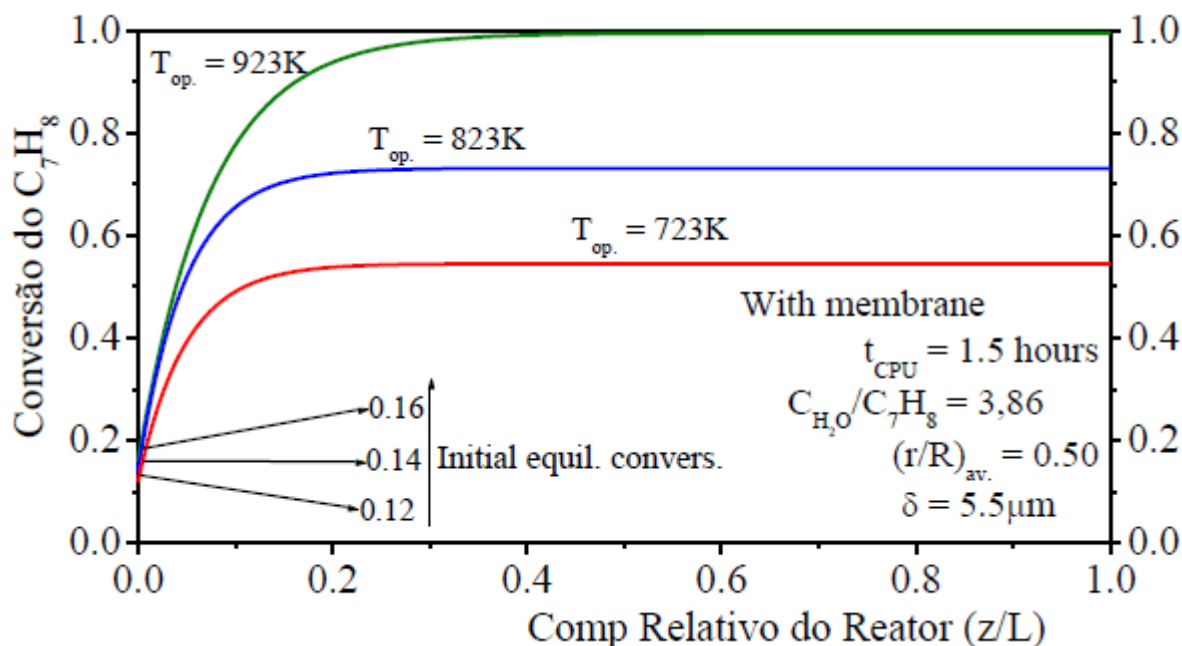


Figura 4. 6 - Conversão de equilíbrio do C₇H₈ afetada pela temperatura da reação de entrada na

MRFB. Condições: Cat. Ni (6,7% em peso)/ γ -Al₂O₃, 950 kPa, S/C = 3,86).

5 CONCLUSÕES

Conduzida no contexto da linha de reforma de aromáticos, a presente pesquisa recorreu á metodologia numérica no sentido de realizar o desenvolvimento do processo não-isotérmico em um reator de membrana de leito fixo em estado estacionário (modelo bidimensional) tendo em vista a conversão do tolueno (C_7H_8) e a produção do hidrogênio (H_2).

Na direção de obter as condições adequadas para implementar a modelagem não-isotérmico, envolvendo os balanços de energia para as fases gasosa e sólida e os balanços para as espécies químicas C_7H_8 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 , e CO_2 no reator de membrana de leito fixo, recorreu-se ao Método de Diferenças Finitas (MDF) para discretizar as equações diferenciais parciais (EDPs). Como um resultado, a discretização das EDPs forma um sistema de equações algébricas não lineares com relação às variáveis do processo (T_g , T_s , CC_7H_8 , CH_2O , CCO , CH_2 , CCH_4 e CCO_2) em análise.

A elaboração do código computacional para processar e analisar o comportamento das variáveis do processo em estudo desta pesquisa permitiu a conduzir as seguintes conclusões:

- Reações de reformas têm grandes efeitos sobre a distribuição da temperatura no RMFB. A reacção que ocorre de forma inversa WGS, absorve o calor e reduzir a temperatura do catalisador. Como resultados, podemos informar que existem gradientes negativos entre as fases;
- A produção de H_2 alcançou o nível de 2,154 no RMFB na temperatura de reacção de 923K, enquanto que a produção de H_2 atingiu o nível de 1,519 na temperatura de reacção de 723K.
- A conversão do tolueno é reforçada no RMFB com temperatura mais elevada. Os resultados das simulações mostraram que a conversão de 99,89% pode ser alcançada em um RMFB à temperatura de reacção de 923K.

Uma perspectiva futura para continuação deste trabalho seria a obtenção de dados experimentais para realizar a validação das temperaturas, bem como adotar uma análise detalhada do modelo matemático envolvendo os efeitos de difusão nas partículas catalíticas do reator catalítico de RMFB como também as reações heterogêneas do processo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

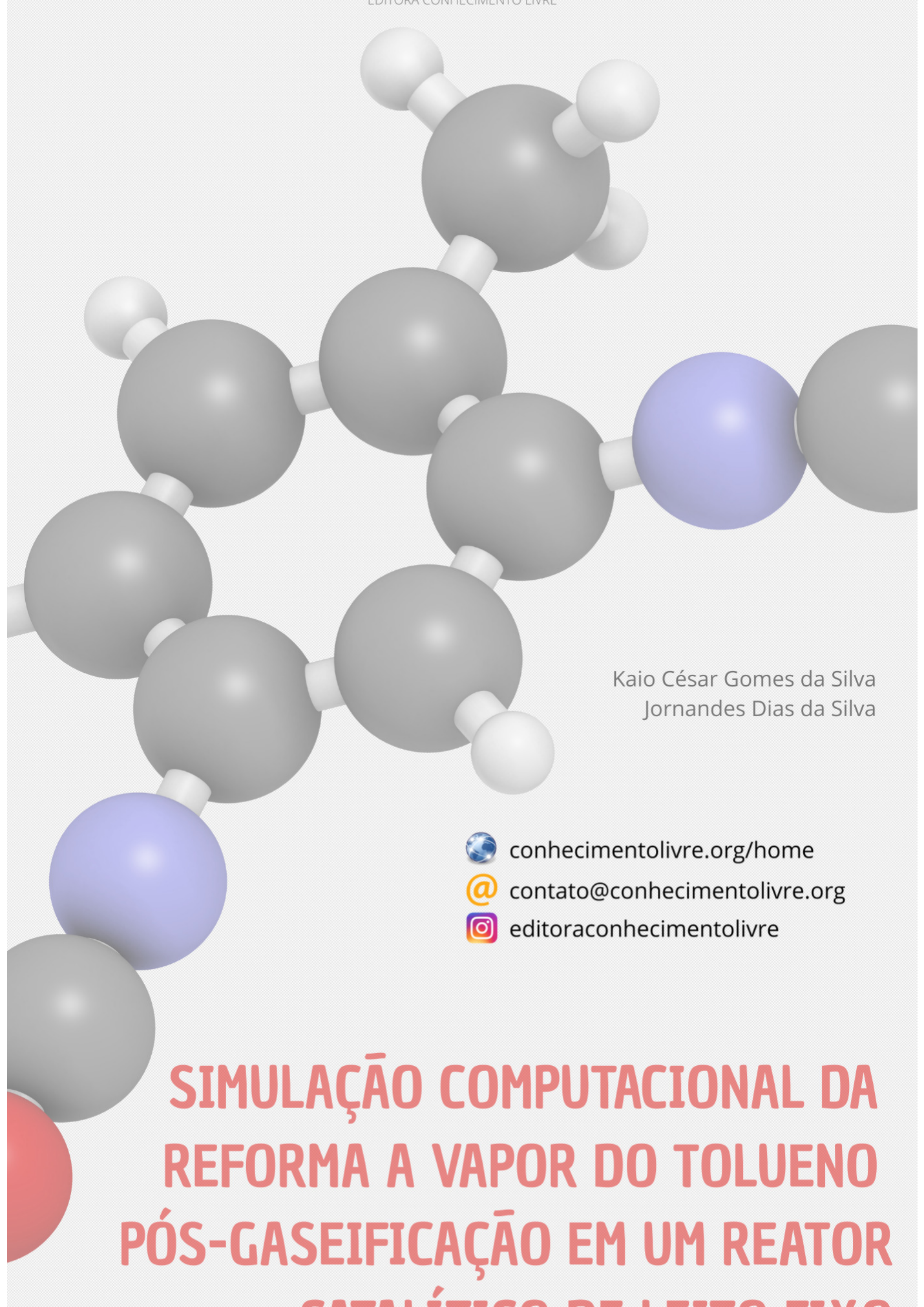
- [1] Aasberg-Petersen, K.; Nielsen, C. S.; Jørgensen, S. L. Membrane reforming for hydrogen. *Catalysis Today*, vol. 46, p. 193 – 201 (1998).
- [2] Adhikari, S.; Fernando, S. Hydrogen Membrane Separation Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 45, p. 875 – 881 (2006).
- [3] Amandusson, H.; Ekedahl, L.-G.; Dannetun, H. The effect of CO and O₂ on hydrogen permeation through a palladium membrane. *Applied Surface Science*, vol. 153, n. 4, p. 259 – 267 (2000).
- [4] Balat, Mustafa. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, p. 4013 – 4029 (2008).
- [5] Badmaev, S. D.; Snytnikov, P. V. Hydrogen production from dimethyl ether and bioethanol for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, p. 3026 – 3030 (2008).
- [6] Basile, A.; Parmaliana, A.; Tosti, S.; Iulianelli, A.; Gallucci, F.; Espro, C.; Spooen, J. Hydrogen production by methanol steam reforming carried out in membrane reactor on Cu/Zn/Mg-based catalyst. *Catalysis Today*, vol. 137, p. 17 – 22 (2008).
- [7] Bernardes, C. J. Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional. Uberlândia, 2009, 139f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia.
- [8] Bockris, J. O.; Dandapani, B.; Cocke, D.; Ghoroghchian, J. On the splitting of water. *International Journal Hydrogen Energy*, vol. 10. No. 30, p. 179 – 201 (1985).
- [9] Cameron, I. T.; Hantos, K. Process modelling and model analysis. Academic Press, 2001, 543p.
- [10] Cesário, M. R.; Reforma a vapor catalítica do metano: otimização da produção e seletividade em hidrogênio por absorção in situ do CO₂ produzido. Natal, 2013, 211f, Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte e Universidade de Estrasburgo.
- [11] Chen, P.; Zhu, M. Recent progress in hydrogen storage. *Materials Today*, vol. 11, p. 36 – 43 (2008).
- [12] Coronas, J.; Santamaría, J. Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. *Catalysis Today*, vol. 51, p. 377 – 389 (1999).
- [13] Demirbas, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 30, 219 – 230 (2004).
- [14] Dong, J.; Lin, Y. S.; Kanezashi, M.; Tang, Z. Microporous inorganic membranes for high temperature hydrogen purification. *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n. 12, p. 121301 (2008).
- [15] Fedosov, D. A.; Smirnov, A. V.; Knyazeva, E. E.; Ivanova, I. I. Zeolite membranes: synthesis, properties, and application. *Petroleum Chemistry*, vol. 51, n. 8, p. 657 – 667 (2011).

- [16] Ferreira, O. L. S. Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO₂ e a vapor sobre catalisadores de Ni-Ya-Al. São Carlos, 2010, 98f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Físico-Química) – Universidade de São Paulo.
- [17] Gallucci, F.; Basile, A.; Hai, F. Introduction - A review of membrane reactors. Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection. p. 1 – 61. United Kingdom: John Wiley & sons. Ibney. (2011).
- [18] Gallucci, F., De Falco, M., Tosti, S., Marrelli, L., Basile, A. The effect of the hydrogen flux pressure and temperature dependence factors on the membrane reactor performances. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, n. 16, p. 4052 – 4058 (2007).
- [19] Gallucci, F.; Fernandez, E.; Corengia, P.; Van Sint Annaland, M. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. Chemical Engineering Science, vol. 92, p. 40 – 66 (2013).
- [20] Gibbins, J.; Chalmers, H. Carbon capture and storage. Energy Policy, vol. 36, p. 4317 – 4322 (2008).
- [21] Holladay, J.D.; Hu, J.; King, D.L.; Wang, Y. An overview of hydrogen production Technologies. Catalysis Today, vol. 139, p. 244 – 260 (2009).
- [22] Hou, K.; Hughes, R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. Chemical Engineering Journal, vol. 82, n. 1, p. 311 – 328 (2001).
- [23] Trygve R.; Elisabet F. H.; Preben J. S. V.; Øystein U. Hydrogen production R&D: Priorities and gaps. Hydrogen production and storage: R&D and gaps. P. 5 – 18 (2006).
- [24] Trygve R.; Gary S.; Øystein U.; Preben J.S. V. Hydrogen storage R&D: Priorities and gaps. Hydrogen production and storage: R&D and gaps. P. 19 – 32 (2006).
- [25] Ismail, A. F.; Kusworo, T. D.; Mustafa, A.; Hasbulla, H. Understanding the solution-diffusion mechanism in gas separation membrane for engineering students. In: Regional Conference on Engineering Education RCEE. (2005).
- [26] Israni, S. H.; Harold, M. P. Methanol steam reforming in single-fiber packed bed Pd–Ag membrane reactor: Experiments and modeling. Journal of Membrane Science, vol. 369, p. 375 – 387 (2011).
- [27] Kapdan, I. K.; Kargi, F. Bio-hydrogen production from waste materials. Enzyme and Microbial Technology, vol. 38, p. 569–582 (2006).
- [28] Kothari, R.; Buddhi, D.; Sawhney, R.L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 12, p. 553 – 563 (2008).
- [29] Lukyanov, B.N.; Andreev, D.V.; Parmon, V.N. Catalytic reactors with hydrogen membrane separation. Chemical Engineering Journal. vol. 154, p. 258 – 266 (2009).

- [30] Lytkina, A.A.; Zhilyaeva, N.A.; Ermilova, M.M.; Orekhova, N.V.; Yaroslavtsev, A.B. Influence of the support structure and composition of NiCu-based catalysts on hydrogen production by methanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, p. 9677 - 9684 (2015).
- [31] Ma, J.; Su, Y.; Zhou, Y.; Zhang, Z. Simulation and prediction on the performance of a vehicle's hydrogen engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, p. 77 - 83 (2003).
- [32] Maeland, A. J. Approaches to increasing gravimetric hydrogen storage capacities of solid hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, p. 821 - 824 (2003).
- [33] Mazloomi, K.; Gomes, C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, p. 3024 - 3033 (2012).
- [34] Momirlan, M.; Veziroglu, T.N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 30, p. 795 - 802 (2005).
- [35] Mota, C. J. A.; Monteiro, R. S.; Maia, E. B. V.; Pimentel, A. F.; Miranda, J. L.; Alves, R. M. B.; Coutinho, P. L. A. O Dióxido de Carbono como Matéria-Prima para a Indústria Química. *Produção do Metanol Verde. Rev. Virtual Quim.*, vol. 6 (1), p. 44-59 (2014).
- [36] Niaz, S.; Manzoor, T.; Pandith. A. H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, p. 457 – 469 (2015).
- [37] Nóbrega, R.; Harbert, A. C.; Borges, C. P. Processos de separação com membranas. *Escola Piloto em Engenharia Química. COPPE/UFRJ* (2006).
- [38] Norbeck, J.M.; Barth, M. J.; Farrell, J. A.; Heffel, J. W. Development and Evaluation of a Hydrogen Fuel Power Plant for a Hybrid Electric Vehicle — Phase II. Final report to the South Coast Air Quality Management District; 1997 Dec. Report No 7. Contract No.: 95073.
- [39] Ogden, J. M. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure. *Annual Review of Energy and the Environment*, vol. 24, p. 227-279 (1999).
- [40] Ogden J. Review of small stationary reformers for hydrogen production. Princeton: Centre for Energy and Environmental Studies (CEES); 2001.
- [41] Olajire, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy*, vol. 35, p. 2610 - 2628 (2010).
- [42] Ozdogan, E.; Wilcox, J. Investigation of H₂ and H₂S adsorption on niobium-and copper-doped palladium surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, n. 40, p. 12851 - 12858 (2010).
- [43] Papadopoulou, E.; Ioannides, T. Steam reforming of methanol over cobalt catalysts: Effect of cobalt oxidation state. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, p. 5251 – 5255 (2015).

- [44] Pires, J.C.M.; Martins, F.G.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Simões, M. Recent developments on carbon capture and storage: An Overview. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, p. 1446 – 1460 (2011).
- [45] Profeti, L. P. R.; Dias, J. A.C.; Assaf, J. M.; Assaf, E. M. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals. *Journal of Power Sources*, vol. 190, p. 525–533 (2009).
- [46] Rangnekar, N.; Mittal, N.; Elyassi, B.; Caro, J. Zeolite membranes—a review and comparison with MOFs. *Chemical Society Reviews*, vol. 44, n. 20, p. 7128 – 7154 (2015).
- [47] Ruperti Jr, Nerbe José et al. Improved lumped parameter formulations for the solution of contaminant transport problems. In: *Proceedings of the COBEM 2005: 18 th International Congress of Mechanical Engineering*. 2005.
- [48] Ruthven, D. (1984b). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, New York
- [49] Sá, L. R. V.; Cammarota, M. C.; Ferreira-Leitão, V. S. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia – aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. *Química Nova*, vol. 37, No. 5, 857 – 867 (2014).
- [50] Salleh, W. N. W.; Ismail, A. F. Carbon membranes for gas separation processes: recent progress and future perspective. *Journal of Membrane Science and Research*, vol. 1, p. 2 - 15 (2015).
- [51] Schubert, D.; Neiner, D.; Bowden, M.; Whittemore, S.; Holladay, J.; Huang, Z.; Autrey, T. Capacity enhancement of aqueous borohydride fuels for hydrogen storage in liquids. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 645, p. 196 – 199 (2015).
- [52] Silva, J. D.; Abreu, C. A. M. Modelling and simulation in conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the steam reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, p. 11660 –11674 (2016).
- [53] Silva, L. C. Otimização da produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano em reator com membrana laboratorial. Uberlândia, 2008, 182f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia
- [54] Sircar, S. Pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 41, No. 6, p. 1389 - 1392 (2002).
- [55] Siripala, W. P. Hydrogen Energy and Photoelectrolysis of Water. *Proceedings of the Technical Sessions*, vol. 20, p. 67 - 73 (2004).
- [56] Sirkar, K. K.; Shanbhag, P. V.; Kovvali, A. S. Membrane in a reactor: A functional perspective. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 38, p. 3715 - 3737 (1999).
- [57] Soliman, M. A.; Adris, A. M.; Al-Ubaid, A. S.; El-Nashaie, S. S. E. H. Intrinsic kinetics of nickel/calcium aluminate catalyst for methane steam reforming. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 55, n. 2, p. 131 – 138 (1992).

- [58] Trimm, D.L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, vol. 49, p. 3 - 10 (1999).
- [59] Uemiya, Shigeyuki. Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor. *Topics in Catalysis*, vol. 29, p. 79 – 84 (2004).
- [60] Wang, W; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, p. 3703–3727 (2011).
- [61] Xiu, G.; Li, P.; Rodrigues, A. E. New generalized strategy for improving sorption-enhanced reaction process. *Chemical Engineering Science*. vol. 58, n. 15, p. 3425 - 3437 (2003).
- [62] Xu, J.; Froment, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*. vol. 35, n. 1, p. 88-96 (1989).
- [63] Yang, C.; Ogden, J. Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode. *Hydrogen Energy*, vol. 32, p. 268 - 286 (2007).
- [64] Yun, S.; Oyama, S. T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review. *Journal of membrane science*. vol. 375, n. 1, p. 28 – 45 (2011).
- [65] Zhang, B.; Tang, X.; Li, Y.; Xu, Y.; Shen, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, p. 2367 – 2373 (2007).
- [66] Zhang, Y.; Jia, Z.; Yuan, Z.; Yang, T.; Qi, Y.; Zhao, D. Development and Application of Hydrogen Storage. *Journal of Iron and Steel Research*, vol. 22, p. 757 – 770 (2015).
- [67] Twigg, M.V. *Catalyst Handbook*, 2nd Edition, Wolfe Publishing Ltd., UK, 1989.
- [68] Corella, J.; Sanz, A. Modeling Circulating Fluidized Bed Biomass Gasifiers. A Pseudo-Rigorous 1-Dimensional Model for Stationary State. *Fuel Process Technol*, v. 86, pp.1023-1053, 2005.



Kaio César Gomes da Silva
Jornandes Dias da Silva



conhecimentolivres.org/home



contato@conhecimentolivres.org



[editoraconhecimentolivres](https://www.instagram.com/editoraconhecimentolivres)

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA REFORMA A VAPOR DO TOLUENO PÓS-GASEIFICAÇÃO EM UM REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO