



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

GERMANO POSSANI

Modelagem e simulação de um sistema de membrana composta de paládio para analisar a variação da posição de uma divisão no permeado e de configurações do gás de arraste na desidrogenação do etilbenzeno

CAMPINAS

2015

GERMANO POSSANI

Modelagem e simulação de um sistema de membrana composta de paládio para analisar a variação da posição de uma divisão no permeado e de configurações do gás de arraste na desidrogenação do etilbenzeno

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: ROGER JOSEF ZEMP

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
GERMANO POSSANI E ORIENTADA PELO
PROF. DR. ROGER JOSEF ZEMP.

CAMPINAS

2015

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 141100/2011-7; CAPES, 000498/2013-00

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

P843m Possani, Germano, 1986-
Modelagem e simulação de um sistema de membrana composta de paládio para analisar a variação da posição de uma divisão no permeado e de configurações do gás de arraste na desidrogenação do etilbenzeno / Germano Possani. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Roger Josef Zemp.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Modelagem e simulação. 2. Membrana. 3. Reatores químicos. 4. Paládio. 5. Hidrogênio. I. Zemp, Roger Josef, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modeling and simulation of a composite palladium membrane system to analyze the change in position of a split in the permeate and sweep gas settings in the dehydrogenation of ethylbenzene

Palavras-chave em inglês:

Modeling and simulation

Membrane

Chemical reactors

Palladium

Hydrogen

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roger Josef Zemp [Orientador]

Luiz Carlos Bertevello

Francine de Mendonça Fábrega

Liliane Maria Ferrareso Lona

Gustavo Doubek

Data de defesa: 30-10-2015

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de doutorado defendida por Germano Possani e aprovada em 30 de outubro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Francine Fábrega

Prof. Dr. Gustavo Doubek

Prof^a. Dr^a. Liliane Maria Ferrareso Lona

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertevello

Prof. Dr. Roger Josef Zemp

OBS: A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas

2015

Agradecimentos

A Deus por todas as oportunidades que me tem sido concedidas ao longo dessa jornada.

Aos meus pais Gilmor e Ivanir por todo o seu amor, dedicação e sacrifícios feitos para o meu desenvolvimento.

Ao meu irmão Glauber por ser o irmão querido, amigo e parceiro que é.

A todos os meus mestres, encarnados ou não, que de alguma forma souberam me transmitir um pouco de sua sabedoria.

Ao professor Roger J. Zemp por ter me aceitado como seu orientando, pelo apoio ao longo da execução deste trabalho, principalmente na reta final desta tese onde demonstrou grande empenho, colaboração e paciência.

Aos professores Yi Hua Ma, Ivan Mardilovich e Bernardo Castro por terem me aceitado em seu grupo de pesquisa e por terem contribuído com a minha formação durante o período que estive nos Estados Unidos fazendo meu doutorado sanduíche.

A Ívi Martins de Carvalho, amiga e colega, pessoa com a qual tive o prazer de conviver e cuja luz me iluminou em vários momentos do doutorado.

Aos amigos da república 1187 Daniel Henrique do Amaral Corrêa, Thiago Carneiro Ribeiro e Luiz Carlos Pimentel Almeida, por serem uma família temporária e por dividirem comigo tantos momentos de alegria e descontração.

A Danielle Chati Seraphim pelo carinho durante o tempo em que caminhamos lado a lado.

A João Vinícios Wirbitzki da Silveira, Leonardo Hadlich de Oliveira e Valter Nunes Trindade Júnior por toda a ajuda que recebi desde que cheguei a Campinas, pelas conversas filosóficas, pelos intervalos regados a chimarrão, cafezinhos, além das viagens, shows, diversão e conhecimentos compartilhados.

Aos meus colegas de laboratório, em especial a Filipe Alves Coelho pela ajuda, principalmente durante o período que estive afastado da FEQ e pelas conversas construtivas e divertidas entre um intervalo e outro.

Aos meus colegas de pós-graduação Eriksen Koji Miyasaki, Maria Gorete Valus, Rosilene Gomes Costa, Rejane Barbosa, Brunno Ferreira, Dimas Lanfredi, Nayra Reis do Nascimento e Hugo Valença de Araújo com os quais tive muitos momentos de convivência e de aprendizado nessa grande etapa. Em especial a Daniela Damaceno também pelo motivos recém citados e ainda pela ajuda extra com a documentação de defesa.

Eu também quero agradecer aos funcionários da FEQ e do WPI que de alguma forma também contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todas pessoas que cruzaram o meu caminho durante o período de minha pós-graduação, pois com cada uma delas aprendi algo.

A CAPES pela concessão da bolsa referente ao Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE), então obtida via programa Ciência Sem Fronteiras.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

“Mestre não é quem ensina, mas quem de repente aprende.”

João Guimarães Rosa

“A educação é o único caminho para emancipar o homem. Desenvolvimento sem educação é criação de riquezas apenas para alguns privilegiados.”

Leonel Brizola

“Qual é o significado de tudo isso, Watson? – proferiu Holmes, em tom solene, ao terminar a leitura. – Que propósito anima este círculo de desgraças, violências e terror? Deve tender a um fim. De outro modo, nosso universo seria governado pelo acaso, o que é inadmissível. Mas qual será esse fim? Eis o imenso, imutável e eterno problema para o qual a mente humana se encontra mais longe do que nunca de dar solução.”

Arthur Conan Doyle

Resumo

Na Intensificação de Processos, o estudo de diferentes configurações de reatores de membrana de paládio proporciona novos conhecimentos em processos envolvendo a transferência de hidrogênio, como melhorias em valores de conversão, seletividade e rendimento em reações de hidrogenação e/ou desidrogenação. O primeiro objetivo deste trabalho e que consiste em seu caráter inovador foi analisar o efeito de mudanças na geometria e na proporção do gás inerte de arraste (GIA) em um reator com membrana composta de paládio. Essas alterações consistiram na divisão da região do permeado em duas seções. Além disso, também foram feitas simulações para quatro configurações de escoamento do GIA: duplo concorrente, co/contracorrente, contra/concorrente e duplo contracorrente. Essas configurações se referem aos tipos de escoamento na primeira e na segunda seção do permeado, respectivamente. Foi observado o efeito da divisão no permeado, bem como a alteração da posição dessa divisão e diferentes proporções de GIA nas variáveis de conversão, seletividade e rendimento para a desidrogenação do etilbenzeno. Os resultados mostraram que para o sistema estudado tais modificações propostas não proporcionaram conversão e seletividade superiores aos casos convencionais (sem divisão). Porém para o rendimento, foi obtido um acréscimo, de 0,34 % quando se considerou a configuração de duplo concorrente,

com a divisão no permeado em 0,4 m de um reator com 1 m de comprimento, tanto com o uso de GIA em 0,3 quanto em 0,4 da quantidade total para os casos convencionais, na primeira seção do permeado (PSP). O segundo objetivo deste trabalho foi aprofundar os conhecimentos experimentais sobre a fabricação de uma membrana composta de paládio, sobre um suporte de aço inoxidável poroso (PSS), para permeação de hidrogênio, seguida de simulação de um sistema de separação de hidrogênio. Na etapa de fabricação, foi descrita a produção de uma membrana composta de paládio, com tal camada depositada sobre um suporte de PSS, sendo posteriormente caracterizada em termos de sua permeação e seletividade. A membrana original (primeira membrana fabricada neste trabalho) teve uma diminuição de permeação de hidrogênio e aumento na permeação de hélio ao longo do período de análise. Essas variações de permeação proporcionaram uma diminuição na razão seletividade de 1651,5 para 254,6. Para melhorar o desempenho da membrana foram repetidas as etapas de ativação e deposição e se obteve a membrana reparada. A membrana reparada apresentou uma permeação relativamente estável e de seletividade infinita. Na posterior etapa de simulação comparou-se a vazão de saída do permeado teórica com a medida experimentalmente, 457 SCCM. Os valores teóricos ficaram entre 66 e 3 % acima do experimental quando consideradas diferentes temperaturas de entrada no permeado, variando de 25 a 450 °C, respectivamente. Conclui-se que as modificações propostas de geometria e de uso do GIA proporcionaram um resultado positivo em termos de rendimento para a reação e que o modelo conseguiu um resultado satisfatório.

Palavras-chave: Modelagem e simulação; Reator de membrana; Desidrogenação; Paládio; Hidrogênio.

Abstract

In the Process Intensification, the study of different configurations of palladium membrane reactors provides new insights into processes involving the hydrogen transfer, as improvements in values of conversion, selectivity and yield in hydrogenation and/or dehydrogenation reactions. The first objective of this work and its innovative character is the analysis the effect of changes in geometry and proportion of inert sweep gas (GIA) in a composite palladium membrane reactor. These changes consisted in split the permeate region in two sections. Furthermore, four configurations of GIA flow were simulated in the divided permeate: double co-current, co/counter-current, counter/co-current and double counter-current. Those configurations refer to the flow in the first and second sections of permeate, respectively. The effect of the division in permeate was observed as well as the changes on its position and different proportions of GIA in values of conversion, selectivity and yield of the dehydrogenation of ethylbenzene. The results showed that, for the studied system, such proposed modifications did not provide higher values of conversion and selectivity than the conventional cases (no division). However, for the yield it was obtained a increase of 0.34 %, when it was considered the double co-current configuration, with the division in permeate at 0.4 m of a 1 m reactor length for both GIA in 0.3 as in 0.4 in the first permeate section

(PSP). The second objective of this work was to deepen the experimental knowledge about the fabrication of a composite palladium membrane over a porous stainless steel support (PSS) for hydrogen permeation, followed by simulation of a hydrogen separation system. In the fabrication step, it was described the production of a composite palladium membrane, with the palladium layer deposited on a PSS support, being after that characterized in terms of its permeation and selectivity. The original membrane (the first fabricated membrane in this work) had a decrease in hydrogen permeation and an increase in helium permeation during the analysis. Those variations in permeation provided a decreasing in selectivity from 1651.5 to 254.6. To improve the membrane performance the activation and deposition steps were repeated and it was obtained a repaired membrane. The repaired membrane presented a relatively stable permeation and infinite selectivity. In the later stage of simulation one compared the theoretical permeate outlet flow rate with the experimental measurement of 457 SCCM. The theoretical values were between 66 and 3 % higher than the experimental when a range of different temperatures were considered in the permeate inlet, varying from 25 to 450 °C, respectively. It was concluded that the proposed modifications in geometry and in GIA provided a positive result in terms of yield for the reaction and that the model achieved a satisfactory result.

Keywords: Modeling and simulation; Membrane reactor; Dehydrogenation; Palladium; Hydrogen.

Lista de siglas

Siglas	Significado
EB	Etilbenzeno
GIA	Gás Inerte de Arraste
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PSP	Primeira Seção do Permeado
PSS	<i>Porous Stainless Steel</i>
RCM	Reator Com Membrana
RSM	Reator Sem Membrana
SCCM	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
SSP	Segunda Seção do Permeado
ST	Estireno
WPI	<i>Worcester Polytechnic Institute</i>

Sumário

Lista de siglas	xv
Sumário	xvii
1 Introdução	1
1.1 Caráter inovador	1
1.2 Revisão da Literatura	2
1.2.1 Desenvolvimento de membranas de paládio para permeação de hidrogênio	2
1.2.2 A escolha de membranas somente permeáveis ao hidrogênio	9
1.2.3 Estudos de geometria de reatores com membrana	11
1.2.4 Objetivo I	12
1.2.5 Reações típicas envolvendo membranas compostas de paládio	13
1.2.6 O uso de membranas compostas de paládio na desidrogenação do etilbenzeno	15
1.2.7 Objetivo II	17
1.3 Fundamentação teórica	17
1.3.1 Tipos de membranas e mecanismos de reação	17
1.3.2 Mecanismo de permeação do hidrogênio no paládio	21
1.3.3 A Lei de Sieverts	22
1.4 Conclusão	25
2 Modelagem e simulação de um reator de membrana e teste de divisão do permeado	27
2.1 Introdução	27
2.2 Modelagem matemática	29

2.2.1	Equações no sentido axial	32
2.2.2	Equações no sentido radial	34
2.3	Métodos numéricos	42
2.4	Resultados	44
2.4.1	Caso I - Reator sem divisão no casco (permeado)	44
2.4.2	Caso II - Reator com divisão no casco (permeado) com proporções seccionais de GIA fixas	52
2.4.3	Caso III - Reator com divisão no casco (permeado) com proporções seccionais de GIA variáveis	57
2.5	Conclusão	60
3	Fabricação e caracterização da membrana composta de paládio	63
3.1	Introdução	63
3.2	Fabricação da membrana original	64
3.2.1	Criação da barreira contra difusão intermetálica	64
3.2.2	Etapa de <i>Grading</i>	66
3.2.3	Ativação do suporte PSS	66
3.2.4	Deposição Química ou Autocatalítica	68
3.2.5	Teste de vazamento com hélio	69
3.3	Módulo de teste de permeação	71
3.4	Metodologias de análise	74
3.4.1	Análise gravimétrica	74
3.4.2	Definição de seletividade da membrana	75
3.4.3	Permeação da membrana	75
3.5	Resultados da membrana original	76
3.5.1	Análise gravimétrica e dados de permeação	76
3.5.2	Dados de seletividade	79
3.6	Membrana reparada e seus resultados	81
3.7	MEV da membrana	83
3.8	Conclusão	86
4	Modelagem e simulação do sistema de separação de hidrogênio	89
4.1	Introdução, modelagem e considerações	89
4.2	Resultados	91
4.3	Conclusões	95
5	Conclusões gerais	99
	Referências bibliográficas	103

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Caráter inovador

O item I aqui apresentado consiste no caráter inovador desta tese, sendo o item II complementar. Assim, este trabalho apresenta um duplo aspecto em sua abordagem:

- I. Modelagem e simulação de um reator de membrana composta de paládio, considerando uma divisão do permeado em duas seções, de modo a analisar a variação da posição dessa divisão ao longo do comprimento reator. Simultaneamente, também se propôs analisar o efeito do uso de diferentes proporções do gás inerte de arraste, em relação aos casos sem divisão, em cada seção do permeado, este em um estágio único com o retentato. Tais análises utilizaram como base os resultados de conversão, seletividade e rendimento de uma reação típica, a desidrogenação do etilbenzeno.

- II. Estudo experimental sobre a fabricação de uma membrana composta de paládio para permeação de hidrogênio e simulação de um sistema de separação de hidrogênio.

1.2 Revisão da Literatura

Para contextualizar o estudo desenvolvido neste trabalho é importante, primeiramente, discorrer sobre os principais trabalhos que compõe o cenário aqui observado, que consiste em temas como: desenvolvimento de membranas compostas de paládio para permeação de hidrogênio, reações típicas envolvendo esse tipo de membranas e casos que utilizam esse tipo de tecnologia envolvendo reações típicas, além de mudanças geométricas utilizadas nesse tipo de sistema. A revisão aqui adotada abordará esses tópicos, abrangendo desde os primeiros trabalhos envolvendo a permeação de hidrogênio em paládio até os últimos trabalhos envolvendo reatores de membrana compostas de paládio para a permeação do hidrogênio.

1.2.1 Desenvolvimento de membranas de paládio para permeação de hidrogênio

Embora uma das primeiras citações sobre o uso de membranas de que se tem notícia tenha sido apresentada no século XVIII pelo abade Nollet (1748 apud MARTIN *et al.*, 1752, p.10–19) para um processo de osmose, o crescimento da área de membranas se intensificou juntamente com o desenvolvimento acelerado dos polímeros após a segunda guerra mundial (GLATER, 1998). Já Zhang *et al.* (2012) mencionam que, antes dos anos 1960, o uso de membranas era limitado a laboratórios ou pequenas instalações, algumas industriais, sendo que somente a partir das décadas de 1960 e 1970 seu uso aumentou devido ao processo de microfiltração, que teve um papel importante nas indústrias biológica e farmacêutica.

Apesar do primeiro estudo de membranas de que se tem notícia, conforme mencionado no parágrafo anterior, ter sido no século XVIII, somente no século XIX é que se estudou a permeação de hidrogênio através do paládio, conforme o trabalho de Graham (1866), que estudou a separação de hidrogênio de misturas gasosas utilizando paládio. Posteriormente, Snelling (1916) inventou um aparato onde era injetada uma mistura gasosa contendo hidrogênio, sendo este separado da câmara que o continha utilizando uma membrana de platina ou paládio depositada sobre um suporte poroso, feito de um artefato de barro (*earthen ware*) ou alumina fundida. Já a primeira aplicação comercial de uma membrana composta por paládio (e prata) para purificação de hidrogênio foi feita por Johnson Matthey no início da década de 1960 (SHU *et al.*, 1991).

Também no início da década de 1960 surgiu o primeiro trabalho envolvendo o uso de uma reação química juntamente com uma etapa de separação utilizando uma membrana de paládio densa (GRYAZNOV, 1964 apud BASILE *et al.*, 2008, p.290). Gryaznov estudou a hidrogenação e desidrogenação de hidrocarbonetos conforme mencionado por Ohya *et al.* (1997). Alguns anos depois Wood e Wise (1966) utilizaram o mesmo conceito de transferência de hidrogênio através de membranas de paládio e reações químicas simultaneamente para estudar a influência do hidrogênio absorvido na reação de hidrogenação do cicloexeno. O princípio por eles utilizado foi o de ao invés de utilizar o processo de quimissorção de hidrogênio na superfície do ouro, proveniente de uma fase gasosa diretamente em contato com a superfície áurea, para uma posterior hidrogenação, o hidrogênio nesse caso foi fornecido até a superfície de ouro vindo do lado interno da camada, permeando através de uma camada de paládio-prata ligada à camada de ouro, permeando ambas as camadas através de sua rede cristalina, até surgir quimissorvido na superfície do ouro. Dois anos depois, Wood (1968) utilizou o mesmo conceito de reação-separação utilizando uma membrana composta apenas por paládio-23 %prata, sem ouro, na desidrogenação do cicloexano.

Um dos primeiros trabalhos a estudar o deslocamento do equilíbrio termodinâmico de uma reação pela utilização de uma membrana de paládio (puro e sem

suporte) envolvendo reação química foi o de Itoh (1987), que utilizou um tubo oco de paládio com 200 μm de espessura e 14 cm de comprimento, em que se processou a desidrogenação do cicloexano experimentalmente além de também simular este processo. Suas condições de operação para o reator foram de 200 °C e pressão atmosférica em ambos os lados da membrana. Ele observou que aumentando a vazão do gás de arraste, a conversão do cicloexano em benzeno aumentava – conforme indicado tanto por seus resultados experimentais quanto pelos numéricos. Isso deve-se a uma maior remoção do hidrogênio da seção de reação, sendo que sua máxima conversão alcançada experimentalmente foi de 99,7 %, muito acima da conversão no equilíbrio, que é de 18,7 %. Além da utilização de membranas de paládio puro, também houve pesquisas envolvendo a utilização de camadas de paládio sobre suportes porosos, permitindo assim uma economia de materiais utilizando diferentes técnicas de deposição, uma vez que o paládio é um metal nobre e caro. Dentre as principais técnicas pode-se mencionar (SHU *et al.*, 1991; YUN; OYAMA, 2011):

- **Deposição química em fase vapor** (*Chemical Vapor Deposition* ou CVD): Processo no qual uma reação química contendo um complexo metálico na fase gasosa ocorre em condições controladas de temperatura. O metal produzido pela reação se deposita como um filme por nucleação e crescimento no substrato. Tal técnica é capaz de produzir filmes muito finos de paládio (< 2,0 μm). Um exemplo do uso dessa técnica é o trabalho de Xomeritakis e Lin (1996) em que relatam a obtenção de uma camada paládio de 0,5-1 μm sobre um suporte cerâmico poroso;
- **Galvanoplastia ou Eletrodeposição** (*Electroplating*): Basicamente utiliza um substrato na função de eletrodo em um banho de deposição, fazendo com que sobre ele seja depositado com o metal ou liga desejados. Utilizando esta técnica podem ser obtidas facilmente camadas na ordem de alguns microns até milímetros. Um exemplo de aplicação é o trabalho de Nam *et al.* (1999) que utilizaram a técnica de eletrodeposição para depositar uma liga de Paládio-Níquel sobre um suporte de aço inoxidável poroso, do inglês *Porous Stainless Steel* (PSS);

- **Deposição Química ou Autocatalítica** (*Electroless Plating*): Baseia-se na decomposição ou redução autocatalítica controlada de complexos salinos metaestáveis em superfícies alvo. O trabalho de Ayturk e Ma (2009) utilizou essa técnica e obteve uma membrana com uma camada seletiva de paládio puro de 4,7 μm .

Embora existam diferentes técnicas disponíveis para a fabricação de membranas com camadas finas de paládio ou de ligas de paládio, a técnica da deposição química proporciona vantagens significativas em relação à flexibilidade operacional, simplicidade do equipamento, além do desempenho de custos e aplicabilidade para materiais não condutores de qualquer forma (TANAKA *et al.*, 2014). Outro fator fundamental no desenvolvimento e fabricação de membranas de paládio é a escolha do suporte de sobre o qual a camada densa seletiva será depositada. Dentre os principais tipos de suporte utilizados para fabricação de membranas de paládio existem os do tipo cerâmico e metálico, conforme Uemiya (1999). Para Dittmeyer *et al.* (2001), além desses dois tipos, ainda é mencionado o vidro poroso como alternativa de suporte. Já Kluiters (2004), além dos tipos já mencionados, ainda considera os suportes poliméricos e do tipo carbono. Mais detalhes sobre as características de cada tipo de suporte serão apresentados na seção 1.3.1.

Em relação ao método de fabricação de uma membrana composta de paládio suportada em PSS, o primeiro trabalho a utilizar PSS como suporte foi o de Shu *et al.* (1993), que além do paládio também depositaram prata. Naquele caso o material era em formato de disco, com tamanho médio de poro de 0,5 μm . Esse suporte foi limpo com tetracloreto de carbono e depois ativado com duas soluções, de Sn^{2+} e Pd^{2+} , sendo que cada uma levou em torno de 5 minutos e foi seguida de enxágue em água deionizada. Após essa etapa eles realizaram a deposição química de paládio e prata.

Um artigo que merece destaque é o detalhado trabalho de Mardilovich *et al.* (1998), que contém muitos dos pormenores sobre cada etapa de fabricação de membranas compostas de paládio depositadas sobre um suporte de PSS, além de analisar os fatores que afetam a preparação dessas membranas de paládio, livres de defeitos, e

os mecanismos de transporte através delas. Mais especificamente as membranas por eles fabricadas partiram da etapa de limpeza e aumento de rugosidade do suporte de PSS para otimizar a adesão metal-metal (Pd-PSS), feitos com tratamento mecânico (lixa, escova de aço inóx, etc.) e limpeza em banho ultrassônico com solução alcalina a 60 °C para remoção de gorduras presentes. O aumento de rugosidade segundo eles foi feito com o suporte tratado com ácido clorídrico por ~ 5 min. Seguido das etapas de ativação e deposição química de paládio, sendo que a deposição química é especialmente interessante devido à possibilidade de se realizar a deposição de paládio sobre substratos grandes e formas complexas utilizando equipamentos simples. Naquele trabalho eles obtiveram membranas com $\sim 20 \mu\text{m}$ e uma seletividade – razão entre as permeabilidades de H_2/He (conceitualmente detalhada na seção 3.4.2) – de 5000 à $\Delta P = 1 \text{ atm}$ e 350 °C e concluíram que o tamanho dos poros do suporte influenciam a espessura final da camada de paládio depositada, lembrando que não foi utilizada a etapa de *grading* (MARDILOVICH *et al.*, 1998). Tal etapa é descrita em mais detalhes na seção 3.2.2.

Ma *et al.* (2000) foram os primeiros a acrescentar a etapa de oxidação antes das etapas de ativação e deposição química. O intuito dessa técnica é de criar uma barreira contra a difusão intermetálica entre o suporte de PSS e a camada de paládio. Eles mencionam que a temperatura de oxidação vai depender do tipo de material e sua composição, sendo que indicam três possíveis formas de realizar essa oxidação: em ar ou oxigênio puro; em uma atmosfera que contenha amônia ou baseada em nitrogênio e por último em uma atmosfera que contenha monóxido de carbono, metano ou outro hidrocarboneto a alta temperatura. Posteriormente, Akis *et al.* (2003), cujos resultados são mais detalhados na seção 3.2.1, estudaram o efeito da oxidação sobre fluxo de hélio passando pelo suporte após se variar a temperatura e tempo de oxidação.

A difusão intermetálica, conforme mencionado por Ayturk *et al.* (2007), se refere à difusão de átomos dos suportes metálicos (Fe, Ni e Cr) para dentro da camada densa de paládio ou de ligas de paládio, causando a deterioração da permeação de

hidrogênio. Esse fenômeno será melhor explicado na seção 3.2.1.

Outra técnica desenvolvida para criação de uma barreira de difusão intermetálica foi a realizada por Nam e Lee (2001) para criar uma fina camada de paládio e cobre sobre o suporte. Eles utilizaram um suporte de PSS, com tamanho de poro médio de 0,5 μm , onde primeiramente se aplicou um pó de níquel na superfície do suporte realizando uma posterior sinterização a 800 °C e na sequência utilizou a técnica sol-gel para aplicar uma camada intermediária de sílica sobre a camada anteriormente sinterizada de Pd-Cu. Essa camada intermediária permanece e ao final da fabricação, eles obtiveram uma membrana com uma camada de paládio e cobre em torno de 2 μm .

No trabalho de Ma *et al.* (2004) foi estudado o efeito da temperatura na formação da camada de difusão intermetálica de membranas de paládio, paládio-cobre e paládio-prata sobre PSS utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS, do inglês *energy-dispersive X-ray spectroscopy*. Seus resultados indicam que para temperaturas acima de 600 °C há uma barreira criada de óxido, porém abaixo de 600 °C eles não conseguiram detectá-la utilizando as técnicas de MEV e EDS. Poucos anos mais tarde a patente criada por Ma *et al.* (2007), do mesmo grupo, focou na criação de uma barreira entre o suporte de PSS e a posterior camada densa de paládio. Neste último trabalho, a barreira criada teve como objetivo criar uma superfície lisa entre o suporte de PSS e a posterior camada depositada densa, de forma a permitir que a camada de paládio a ser depositada não ficasse tão espessa e sem aumentar a resistência à transferência de massa pelo suporte. O material dessa camada foi tungstênio e prata, que segundo eles nessa técnica deve ser um material com uma temperatura de Tamman (detalhada na seção 3.2.1) maior que a temperatura de Tamman do suporte, para evitar problemas de difusão intermetálica, pois esse material não é sinterizado. A presença de uma camada de tungstênio confere à membrana uma permeabilidade constante ao hidrogênio a altas temperaturas (GRYAZNOV *et al.*, 1993). Já o grupo de Oyama *et al.* (2007) publicou uma patente relatando uma técnica de deposição de múltiplas camadas finas de alumina sobre o suporte de PSS antes da camada densa de paládio com o intuito

de reduzir o tamanho da abertura dos poros, criando uma superfície mais lisa, a fim de evitar a formação de defeitos conhecidos como "buracos de alfinetes" (*pinholes*).

Guazzone e Ma (2008) estudaram o vazamento de hélio por defeitos existentes em membranas compostas de paládio após sua fabricação e como esses vazamentos se distribuíam. Eles concluíram que os vazamentos se distribuíam uniformemente ao longo de toda a superfície da membrana e eram ocasionados devido a formação e crescimento de buracos de alfinetes nas fronteiras dos grãos de paládio. De acordo com Guazzone *et al.* (2006) a formação desses buracos de alfinetes, bem como a liberação das forças de estresse e crescimento de grãos de paládio são atribuídas à sinterização de cristálitos de paládio, sendo os cristálitos definidos como cristais de pequenas dimensões (VELDE; MEUNIER, 2008), já os grão são constituídos de vários cristálitos ou apenas um (CHATEIGNER, 2013).

Também é importante mencionar que trabalhos estudaram a influência de compostos de enxofre sobre membranas compostas de paládio, em especial em relação à sua resistência ao enxofre presente em componentes como o ácido sulfídrico, muito comum em combustíveis fósseis e que limita o uso de membranas compostas de paládio. Um destes trabalhos é o de Kajiwara *et al.* (1999) que concluiu que os efeitos causados pela ação do ácido sulfídrico na membrana composta de paládio diminuíram a sua permeabilidade devido à formação de várias fissuras na sua camada de paládio. Para transpor esse problema, membranas compostas por diferentes ligas de paládio foram estudadas (GRYAZNOV, 2000) e entre os trabalhos de maior importância, pode-se mencionar os envolvendo ligas de paládio-cobre para aumentar a estabilidade química de membranas usadas na separação de hidrogênio. Por exemplo, no caso do trabalho de Morreale *et al.* (2004) que estudaram membranas com diferentes composições de paládio-cobre na faixa de 330-850 °C para pressões de até 620 kPa e na presença de 1000 ppm de H₂S. Eles obtiveram como resultado uma variação na permeação não maior que 10 % para temperatura e composição associadas à estrutura cúbica de face centrada da liga e afirmam que esse resultado sugere que tais características desse tipo

de estrutura sejam responsáveis pela resistência ao H_2S , já para regiões de temperatura e composição associadas à fase de estrutura cúbica de corpo centrado foram as que sofreram maior efeito de queda de permeação de hidrogênio. Outros trabalhos focaram no uso de ligas de paládio-ouro para enfrentar o problema da resistência a compostos de enxofre, devido à sua dupla vantagem de ser resistente a esses compostos e possuir maior permeabilidade de hidrogênio quando comparada com membranas compostas de paládio puro (CHEN; MA, 2010).

Esta primeira seção apresentou os principais trabalhos encontrados a respeito do desenvolvimento de membranas de paládio para permeação de hidrogênio. O intuito da revisão aqui apresentada foi considerar os principais trabalhos referentes ao desenvolvimento da tecnologia de membranas composta de paládio para a permeação de hidrogênio.

1.2.2 A escolha de membranas somente permeáveis ao hidrogênio

O porquê propriamente dito da escolha de uma membrana somente permeável ao hidrogênio tem a ver com a importância atual deste gás. O hidrogênio na forma de gás é um dos mais importantes recursos energéticos e de acordo com Meier (2014) teve sua produção estimada em 50 milhões de toneladas em 2012. Ele pode ser produzido via processos diretos como a reforma do metano — maior composto do gás-natural, sendo esse processo também conhecido como reforma a vapor do metano (RVM) — e oxidação de óleo pesado. O hidrogênio também pode ser obtido como subproduto em processos como reforma da gasolina, produção de etileno, eletrólise de cloro e álcalis e gaseificação do carvão. Tais informações são coerentes com as apresentadas por Doukelis *et al.* (2014), que afirmam que atualmente mais de 75 % da produção industrial de hidrogênio é obtida por via reforma de hidrocarbonetos, como gás natural e derivados de petróleo, sendo a reforma a vapor o processo mais empregado.

Uma forma complementar de obtenção de hidrogênio é a partir da sua separação e purificação em processos utilizando membranas inorgânicas, que de acordo

com Lu *et al.* (2007) tem apresentado uma crescente importância. Em seu trabalho os autores apresentam uma revisão sobre os avanços, até então obtidos, na área de membranas inorgânicas para obtenção e separação de hidrogênio, comparando suas diferentes características, métodos de fabricação e aplicação nos casos da reforma a gás do metano e da reação de deslocamento de gás d'água (WGSR, abreviatura do inglês). Yun e Oyama (2011) também reforçam a importância do uso de membranas na obtenção do hidrogênio, mais especificamente em relação às membranas de paládio que, devido às suas características na área de Intensificação de Processos, tem despertado o interesse considerável tanto na indústria quanto no meio acadêmico.

As membranas de paládio são normalmente operadas em temperaturas acima de 300 °C (KARELLAS *et al.*, 2008). De acordo com Rogers (1968), o hidrogênio quando em contato com metais faz com que eles sofram fragilização (percam sua ductibilidade) devido a diferentes causas como formação de duas fases em sua rede cristalina. No caso do paládio, esse limite de operação de 300 °C se deve ao fato de que à pressão atmosférica e abaixo dessa temperatura o hidrogênio quando o permeia causa sua fragilização, que é devida à solubilização do hidrogênio em duas fases distintas do paládio, a α e a β de acordo com Doukelis *et al.* (2014).

Assim, para processos conduzidos em temperaturas acima de 300 °C, nos quais se deseja remover apenas o hidrogênio do meio reacional, a escolha por uma membrana de paládio para a modelagem utilizada neste trabalho deve-se a ela apresentar seletividade infinita ao hidrogênio, ou seja, apenas ele, teoricamente, permeia a membrana densa de paládio (BARBIERI *et al.*, 2008).

Na próxima seção, 1.2.3, serão apresentados os trabalhos encontrados considerando as principais formas geométricas desses sistemas de membranas utilizadas em reatores e como este trabalho se diferencia dos demais. Mais detalhes sobre a utilização de membranas compostas de paládio juntamente com processos envolvendo reações químicas serão discutidos na seção 1.2.5.

1.2.3 Estudos de geometria de reatores com membrana

Os estudos referentes à tecnologia de membranas envolvendo a separação de gases geralmente abordam sistemas com geometria planar ou tubular (o que inclui tubos, capilares e fibras ocas) entre outros conforme mencionado por Gallucci *et al.* (2013).

Parte dos estudos considera apenas um tubo, como o trabalho experimental de She *et al.* (2001) que realizou a desidrogenação do etilbenzeno em um módulo em que o permeado e o retentato eram constituídos de tubos concêntricos, em que o interior do tubo era o retentato e o casco o permeado, o qual não possuía qualquer tipo de divisão ao longo de seu eixo axial. Outros trabalhos consideram um reator multitubular de membranas compostas de paládio, como no caso do trabalho teórico de Dittmeyer *et al.* (1999), que também considerou a mesma reação de desidrogenação e também considerou o permeado como uma região sem divisões.

Já Caravella *et al.* (2008) desenvolveram um trabalho teórico focado na otimização de um reator de membrana de estágios permeativos, ou seja, um sistema compostos de estágios reativos e permeativos em série alternada. No caso deles, esse sistema considerou a reação de reforma a vapor do metano e comparou valores de conversão do metano com valores de recuperação de hidrogênio entre o reator de estágios por eles proposto e um reator convencional (sem membrana). Em suas simulações foram obtidos valores maiores tanto para conversão quanto para a recuperação de hidrogênio pelo sistema por eles proposto. Porém as etapas reativas e permeativas foram consideradas individualmente.

Sá *et al.* (2009) simularam a produção de hidrogênio via reforma a vapor do metanol utilizando um reator de membrana. No caso deles não houve uma divisão do permeado, ou seja, não houve a criação de duas ou mais seções distintas no permeado. Porém, além do estudo do efeito da utilização de uma membrana do tipo peneira molecular de carbono, do inglês *Carbon Molecular Sieve* (CMS) e de outra de paládio no reator de membrana para a reação mencionada, também foi considerada uma terceira

membrana, híbrida, composta de CMS até a primeira metade do reator, sendo que da metade até o fim do reator essa terceira membrana era composta de paládio. Essa membrana híbrida teve o objetivo de aliar as vantagens apresentadas da membrana CMS, como alta permeabilidade e recuperação de hidrogênio, com as da membrana de paládio, que apesar de mais caras apresentaram seletividades mais altas para o hidrogênio.

Uma patente que propõe a divisão do permeado em diferentes seções é a de Chaubey *et al.* (2012). Nela é proposta uma divisão, da etapa de separação do gás de síntese e hidrogênio provenientes da reforma a vapor do metano, em pelo menos dois estágios distintos. Ou seja, os gases contidos na corrente do retentato passam por diferentes estágios separados de permeação, dessa forma não existe apenas uma, mas pelo menos duas seções de permeação.

Dentre os trabalhos pesquisados na literatura, apesar de Caravella *et al.* (2008) que propôs estágios intercalados de reação e separação ou de Sá *et al.* (2009) que propôs uma divisão na membrana, ou ainda de Chaubey *et al.* (2012) que dividiu o permeado em diferentes seções, porém não simultaneamente em contato com a etapa de reação, não foi encontrado nenhum trabalho que considerasse uma divisão no permeado de forma que este estivesse em um mesmo estágio com o retentato e que também variasse a posição dessa divisão e a proporção de gás inerte de arraste em cada uma das seções do permeado. Dessa forma, um estudo que considerasse tal análise seria interessante pois permitiria aprofundar os conhecimentos considerando tais modificações em processos envolvendo a transferência de hidrogênio em reatores de membrana de paládio.

1.2.4 Objetivo I

Desenvolver um modelo matemático para descrever um reator de membrana composta de paládio que contenha uma divisão no permeado, de modo a considerar um contato indireto com o retentato via utilização da membrana, dividindo-o em duas seções e avaliar os valores de conversão, seletividade e rendimento de uma reação típica.

Dentro desse objetivo será avaliada a influência da variação axial da posição dessa divisão nas variáveis mencionadas, bem como uma variação na proporção do gás inerte de arraste em cada seção. Os resultados de conversão, seletividade e rendimento serão comparados com os casos considerando um reator sem membrana e para os casos sem divisão no permeado, considerando o escoamento do gás inerte de arraste nos sentidos concorrente e contracorrente.

Para tal, será necessário conhecer quais as reações típicas consideradas nos trabalhos envolvendo reatores com membrana composta de paládio para remoção do hidrogênio do meio reacional e escolher uma. Mais detalhes são apresentados nas próximas seções, sendo apresentado no Capítulo 2 o desenvolvimento das etapas de modelagem, simulação e resultados referentes a este primeiro objetivo.

1.2.5 Reações típicas envolvendo membranas compostas de paládio

Além dos trabalhos já mencionados de Wood (1968) e Itoh (1987), que consideraram a típica reação de desidrogenação do cicloexano em relação ao seu uso com membranas de paládio, bem como Itoh *et al.* (2003), outros também consideraram a utilização de membranas de paládio ou de ligas de paládio em diversas reações químicas. Dentre estes, o trabalho de Abdalla e Elnashaie (1993), que simulou um reator de membrana para a produção de estireno a partir da desidrogenação do etilbenzeno desconsiderando a transferência de calor na membrana e no sentido concorrente. Em seus dados preliminares, sem considerar a membrana, eles compararam os dados gerados por seu modelo com os dados obtidos industrialmente para a desidrogenação do etilbenzeno em estireno, em que à uma pressão de 2,32 bar e 577 °C o modelo industrial forneceu uma conversão de etilbenzeno de 47,25 % e um rendimento de estireno de 40,41 % enquanto que seu modelo previu para as mesmas condições de temperatura e pressão uma conversão de 47,45 % e rendimento de 40,17 %. Ao simular o reator de membrana, eles o fizeram para três situações distintas, sendo a que forneceu maiores valores de conversão e rendimento foi a condição com uma membrana de 5×10^{-4} mm

de espessura depositada sobre um suporte cerâmico de 5 mm de espessura, a qual forneceu valores de conversão e seletividade de 52,76 e 48,2 %, respectivamente. Além de Abdalla e Elnashaie (1993) outros autores também estudaram essa reação típica referente a estudos com membranas compostas de paládio (GOBINA *et al.*, 1995; SHE *et al.*, 2001; ASSABUMRUNGRAT *et al.*, 2002; YU; XU, 2011).

Também houve trabalhos considerando a hidrogenação do benzeno (ITOH *et al.*, 2003), desidrogenação do *cis*-3-hexen-1-ol (SATO *et al.*, 2007). Além de trabalhos que consideraram apenas uma reação isolada, outros abordaram o acoplamento de reações químicas utilizando membranas de paládio, conforme a lista de diferentes reações mencionadas no trabalho de Gryaznov (1999), tais como: as desidrogenações de etano, do butano, do álcool isopropílico, borneol, cicloexanol e as hidrogenações de ciclopentadieno, além das oxidações de hidrogênio e hidrometilação de dimetilnaftaleno e de hidrometilação tolueno. Rahimpour *et al.* (2012) também relatam mais reações que consideram o acoplamento entre elas utilizando em alguns casos membranas compostas de paládio.

Entre os trabalhos mais recentes, o trabalho de Catalano *et al.* (2013) estudou o *scale up* de um processo de reação de deslocamento de gás d'água, do inglês *Water-Gas Shift* (WGS), visando um aumento na recuperação de hidrogênio pelo uso de uma área de aproximadamente 0,02 m² de membranas compostas de paládio, obtidas pela técnica de deposição química sobre suportes de 25,4 cm de comprimento e 2,54 cm de diâmetro externo cada. Já Boeltken *et al.* (2014) apresentaram uma abordagem visando unir um reator microestruturado integrado com a tecnologia de membranas de paládio para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano.

Como o intuito deste trabalho consiste em utilizar uma reação típica para estudos de um reator de membrana composta de paládio, na seção 1.2.6 são fornecidos mais detalhes da reação escolhida.

1.2.6 O uso de membranas compostas de paládio na desidrogenação do etilbenzeno

A reação escolhida para ser simulada neste trabalho será a desidrogenação do etilbenzeno, devido à sua importância como matéria prima na fabricação de polímeros e sua disponibilidade de dados cinéticos e operacionais em diferentes artigos prévios (SHEEL; CROWE, 1969; HERMANN *et al.*, 1997). Seu produto, o estireno, é um dos principais monômeros utilizados como matéria prima na produção de polímeros, sendo seu consumo maior que 30 milhões de toneladas por ano (WON; JANG, 2014), sendo que a principal rota química de obtenção do estireno é através do processo de desidrogenação do etilbenzeno (RAMOS *et al.*, 2008). Portanto, os próximos trabalhos mencionados nesta seção serão referentes a estudos que abordam a utilização da desidrogenação do etilbenzeno em estireno utilizando reatores com membrana.

O trabalho de Bitter (1986) considerou a desidrogenação do etilbenzeno, porém experimentalmente, à temperatura de 625 °C e obteve uma conversão de etilbenzeno de 50,7 % sem utilizar uma membrana para remoção do hidrogênio, porém quando executou seu experimento utilizando a membrana, a conversão aumentou para 65 %, com rendimento de estireno de 94 %.

Gobina *et al.* (1995) também simularam a desidrogenação do etilbenzeno a 1,27 atm e 625 °C em um reator de membrana considerando o modelo isobárico e isotérmico, além de realizar simulações tanto no sentido concorrente quanto contracorrente para o lado do permeado. Eles consideraram duas situações: uma em que um filme de Pd-Ag foi depositado no exterior de um suporte cerâmico poroso e outra em que uma membrana microporosa foi depositada sobre um suporte macroporoso. No caso do filme de Pd-Ag a conversão obtida para o etilbenzeno foi maior que a do caso utilizando uma camada microporosa, sendo de 62,1 % para o sistema operando em concorrente e 78,8 % em contracorrente. Além disso, eles optaram pelo método de colocação ortogonal para a resolução das equações no sentido radial, utilizando-o na

discretização da equações diferenciais, sendo que todas as equações diferenciais foram por eles resolvidas pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem.

Outros trabalhos empregam suportes metálicos para a camada de paládio, como no caso do trabalho de Hermann *et al.* (1997), que considerou um modelo pseudo-homogêneo para a desidrogenação do etilbenzeno em um reator com uma membrana de paládio depositada sobre um suporte de PSS. Naquele trabalho os autores não levaram em conta a transferência de massa através da membrana nem simularam o sistema no sentido contracorrente para o gás de arraste inerte. Eles ainda mencionam ter escolhido um método de Gear para a resolução das equações axiais e, após a discretização das equações radiais, utilizaram o método generalizado de Newton-Raphson.

She *et al.* (2001) conduziram um experimento de desidrogenação do etilbenzeno em estireno a temperaturas constantes. Seus experimentos utilizaram uma membrana composta de paládio depositada sobre um suporte de 1,6 mm de espessura de PSS com tamanho médio dos poros de 3 µm. A proteção por eles utilizada no suporte contra a difusão intermetálica foi uma oxidação, sendo que a deposição de paládio sobre tal suporte foi feita por deposição química. Os valores por eles obtidos para a conversão foi 10 % maiores quando comparados a um reator convencional.

Além de ser estudada individualmente, essa reação também foi estudada em casos de acoplamento, como no caso do trabalho de Abo-Ghander *et al.* (2008), que considerou simultaneamente a desidrogenação do etilbenzeno e a hidrogenação do nitrobenzeno utilizando uma membrana composta de paládio. O acoplamento nesse caso consistia em aproveitar o hidrogênio removido da desidrogenação no processo de hidrogenação. Além de aproveitar a contribuição de hidrogênio de uma reação a outra, também se aproveitou o calor, já que se considerou a troca térmica pela membrana e enquanto uma reação é endotérmica e a outra exotérmica.

De acordo com os trabalhos consultados, observou-se que a desidrogenação do etilbenzeno tem sido considerada em diferentes trabalhos envolvendo reatores com membranas compostas de paládio, além disso, que o estireno, obtido principalmente por

essa reação, possui grande importância como matéria prima na indústria de polímeros (ABO-GHANDER *et al.*, 2010; ABO-GHANDER *et al.*, 2008).

1.2.7 Objetivo II

O segundo objetivo deste trabalho é a fabricação, caracterização, modelagem e simulação de uma membrana composta de paládio para a permeação de hidrogênio.

Ao longo da concepção deste trabalho, sentiu-se a necessidade de se obter mais detalhes sobre a membrana a ser modelada, bem como conhecer o seu processo de fabricação. Embora já houvesse informações referentes ao processo de fabricação e caracterização de membranas compostas de paládio na literatura, o autor achou importante adquirir esses conhecimentos práticos para uma melhor compreensão do sistema a ser modelado, chegando assim ao segundo objetivo deste trabalho.

1.3 Fundamentação teórica

O propósito desta seção se difere das anteriores, pois não tem como objetivo apresentar os principais avanços envolvendo os diferentes tipos de membranas disponíveis, mas sim expor suas principais características, vantagens e desvantagens. E também detalhar o processo pelo qual o hidrogênio se difunde pelo paládio bem como a Lei de Sieverts, já que ambos serão considerados em boa parte desta tese e serão frequentemente mencionados.

1.3.1 Tipos de membranas e mecanismos de reação

A tecnologia envolvida no desenvolvimento e aplicação de membranas em processos de separação é vasta, sendo aplicada em processos de purificação de água, como a dessalinização, filtragem de resíduos na indústria alimentícia e farmacêutica, hemodiálise, filtragem de ar, separação de gases, entre outras. A Figura 1.1 apresenta

os principais processos de aplicação da tecnologia de membranas de acordo com o tamanho do seu poro (DRIOLI; GIORNO, 2010).

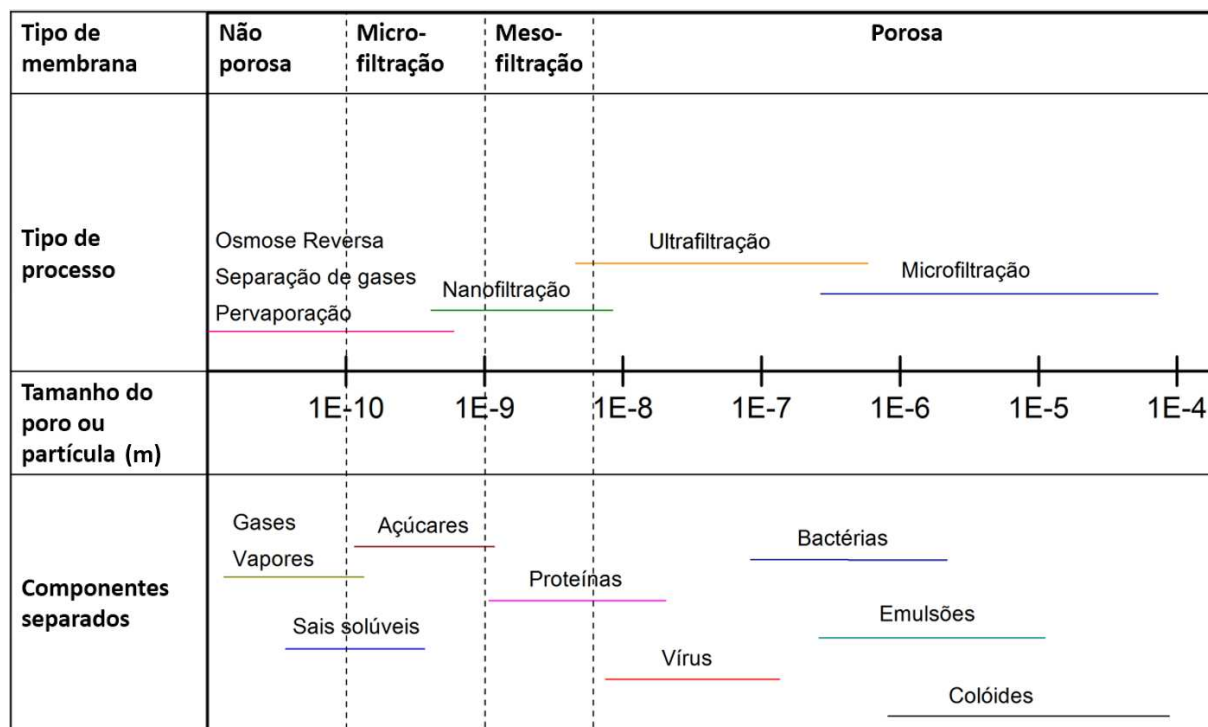


FIGURA 1.1: Tipos de processos com membrana de acordo com o tamanho de poro e materiais permeantes. Fonte: Adaptado de Drioli e Giorno (2010).

Entre os diferentes tipos de membranas, elas podem ser classificadas quanto à sua composição: poliméricas (orgânicas), de carbono, cerâmicas e metálicas sendo as três últimas chamadas inorgânicas. Quando as membranas são constituídas de diferentes materiais, elas são ditas compostas (HABERT *et al.*, 2006), assim quando se utiliza o termo membrana de paládio composta, significa que uma membrana não é constituída única e exclusivamente de paládio, mas também de outros materiais como, por exemplo, um suporte de aço inoxidável, cerâmico ou polimérico. As membranas poliméricas possuem vantagens como a boa capacidade de lidar com altas quedas de pressão, baixo custo, porém apresentam limitações quanto à sua resistência mecânica, química, como à HCl, SO_x, CO e sensibilidade à dilatação e compressão, além de serem limitadas operar até 90-100 °C (KLUITERS, 2004).

As membranas de carbono são produzidas via carbonização ou pirólise de materiais precursores que contenham carbono tais como celulose, poliacrilonitrila, resina fenólica, polifurfural, poli-imidas, grafite, carvão entre outros (LIANG *et al.*, 1999). Elas são classificadas em dois tipos em relação ao mecanismo de transporte: peneiramento molecular, com poros aproximadamente do tamanho de moléculas de H_2 , e difusão superficial, sendo que são utilizadas em ambientes não oxidantes na faixa de 500 °C a 900 °C e possuem desvantagens como serem quebradiças e possuírem ainda um alto custo de fabricação (KLUITERS, 2004). Seu custo de fabricação é de 1 a 3 ordens de magnitude maior por unidade de área quando comparadas às membranas poliméricas (OCKWIG; NENOFF, 2007).

As membranas cerâmicas são compostas de materiais inorgânicos não metálicos com tamanho de poro variando entre 5 a 200 nm (YUN; OYAMA, 2011). Elas podem ser encontradas a um baixo custo, apresentam estrutura assimétrica e consistem em duas camadas distintas: a do suporte e a de separação, sendo a camada do suporte normalmente constituída por α -alumina com grandes poros e baixa queda de pressão enquanto que a camada de separação normalmente é fabricada a partir de diferentes tipos de materiais, tais como: γ -alumina, óxido de zircônio, sílica, etc (KUMAR *et al.*, 2006). Sua faixa de operação é de 200 a 600 °C e sua seletividade ao hidrogênio, conforme detalhada na seção 3.4.2, pode atingir até 140 no caso de uma membrana puramente cerâmica (suporte e camada densa) de acordo com Kluiters (2004). Uma de suas principais vantagens é sua estabilidade química superior e sua grande disponibilidade comercial, o que as tornam as mais populares (HU *et al.*, 2010). Além disso, as membranas cerâmicas podem possuir uma superfície relativamente lisa, o que proporciona a deposição de uma camada fina como camada densa, por exemplo, paládio na ordem de 1 a 6 μm para permeação de hidrogênio e ainda essas membranas não causam o problema de difusão intermetálica entre o suporte cerâmico e o paládio (MA *et al.*, 2004).

No caso das membranas metálicas, elas podem ser utilizadas tanto como

suporte como camada densa. Os suportes metálicos possuem normalmente um tamanho de poro de 0,2 a 100 nm, sendo um exemplo deste tipo de suporte o aço inoxidável, enquanto que o paládio é um exemplo de camada densa para os casos de permeação de hidrogênio, de modo que o aço inoxidável apresenta boas características para o uso como substrato em membranas compostas de paládio, pois seu coeficiente de expansão térmica é similar ao do paládio (YUN; OYAMA, 2011). De acordo com Ayturk *et al.* (2006) elas apresentam boa resistência térmica e mecânica, resistência a fissuras, além de poderem operar a altas pressões. Uma desvantagem é a ocorrência da difusão intermetálica entre o suporte metálico e a camada densa de paládio, problema que foi abordado no trabalho de Ma *et al.* (2000), o qual consistia em criar uma barreira de óxido contra a difusão intermetálica.

No caso do uso de suportes metálicos e cerâmicos para a deposição de paládio visando criar uma membrana para a permeação de hidrogênio, ambos os suportes possuem características interessantes. De acordo com Ma *et al.* (2004), entre as membranas do tipo Pd/PSS e Pd/cerâmica, as principais diferenças resultantes estarão ligadas às características morfológicas do suporte, como rugosidade e tamanho dos maiores poros, o que influenciará a espessura da camada final de paládio. No caso das membranas Pd/cerâmica, elas possuem uma superfície relativamente lisa com tamanho dos poros uniformes, o que torna possível a obtenção de camadas de paládio na ordem de 1-6 μm , além de que neste caso não existe o problema da difusão intermetálica e que no caso das membranas Pd/PSS (metálicas) as vantagens são melhor força mecânica, possibilidade de operação em altas pressões, resistência à fissuras, além de possuírem coeficientes de expansão térmica semelhantes entre Pd e suporte metálico, resultando em melhores propriedades mecânicas da membrana para ciclos de temperatura (MA *et al.*, 2004). Esses ciclos de temperatura são um tipo de teste em que se observa se há ou não um descolamento do paládio do suporte sobre o qual ele se encontra devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais (TONG *et al.*, 2005).

Os mecanismos de permeação numa membrana dependem basicamente

do seu tamanho de poro e da afinidade das moléculas envolvidas com a membrana. Eles podem ser de diferentes tipos (KANELLOPOULOS, 2011; DO, 1998), porém o mecanismo de permeação mais relevante neste trabalho é o de solução-difusão, que é o responsável pela permeação em meios densos, como em certos tipos de polímeros, metais, ligas metálicas e cerâmicas. Ele é atualmente usado em três tipos de processos de separação por membranas: osmose reversa (ou hiperfiltração), separação de gases e pervaporação (DRIOLI; GIORNO, 2010). A base desse mecanismo é que as substâncias permeantes são separadas dos demais materiais devido às suas diferenças de solubilidade e às suas diferentes taxas de difusão na membrana densa, sendo a força motriz proporcionada pela diferença de concentração (BAKER, 2000).

Um processo que utiliza esse mecanismo de solução-difusão é a separação de hidrogênio de misturas gasosas via membranas metálicas de paládio, conforme mencionado por Yun e Oyama (2011), que apresentam uma revisão sobre os diferentes tipos de membranas de paládio utilizadas para separação de hidrogênio, incluindo informações coletadas sobre diferentes ligas de paládio e suas razões de permeação quando comparadas ao paládio puro, bem como métodos de fabricação e uma comparação entre os diferentes tipos de suporte.

1.3.2 Mecanismo de permeação do hidrogênio no paládio

Certos metais pertencentes ao grupo 10, como o níquel e a platina, além de alguns elementos nos grupos 3-5, também são permeados pelo hidrogênio (BARRER, 1941), mas apenas o paládio tem a capacidade excepcional de operar numa larga faixa de temperatura com uma solubilidade muito mais alta ao hidrogênio (YUN; OYAMA, 2011; LEWIS, 1967).

O mecanismo de permeação do hidrogênio pelo paládio é chamado solução-difusão. As etapas desse mecanismo no caso da separação de gases em uma membrana densa são: (i) moléculas permeantes são adsorvidas na superfície da membrana, o que em alguns casos é acompanhado de uma processo de dissociação em um dos lados da

membrana, (ii) elas se dissolvem no meio denso e depois (iii) se difundem através da rede cristalina do meio ou das cadeias orgânicas no caso das membranas poliméricas, (iv) (em alguns casos essas moléculas são recombinadas) para enfim desorverem do outro lado da membrana. Um exemplo típico desse mecanismo é o hidrogênio permeando por uma camada densa de paládio, onde suas moléculas têm que se dissociar em hidrogênio atômico após a adsorção na superfície do paládio e, no fim do processo de permeação, os átomos de hidrogênio atômico devem se associar novamente para que a então recombinada molécula de hidrogênio gasoso desorva do paládio (ROQUE-MALHERBE, 2009).

Quando a etapa de difusão do hidrogênio pela rede cristalina do paládio é a etapa determinante, se diz que a Lei de Sieverts, detalhada na seção 1.3.3, é válida, ou seja, que o valor do expoente (n) das pressões parciais do hidrogênio tanto no retentato quanto no permeado é 0,5. Porém nem sempre a difusão é a etapa dominante e por isso o valor de n nem sempre valida a Lei de Sieverts, portanto é muito comum se calcular o valor de n para avaliar o fluxo de hidrogênio (CARAVELLA *et al.*, 2010).

1.3.3 A Lei de Sieverts

O fluxo de hidrogênio em membranas de paládio é calculado a partir da primeira Lei de Fick (YUN; OYAMA, 2011), ou seja, a difusão de um soluto A através de um meio, no estado estacionário, tem a forma da Equação 1.1 em que o sinal negativo representa que o fluxo vai no sentido oposto ao do gradiente.

$$J_A = -D_A \nabla C_A \quad (1.1)$$

Nomenclatura

J_A	Fluxo do soluto A	$[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
D_A	Coeficiente de difusão de A	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
∇C_A	É o gradiente de concentração de A	$[\text{mol m}^{-4}]$

Ao se expandir a Equação 1.1 para as coordenadas cartesianas, tem-se:

$$J_A = -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\partial C_A}{\partial y} + \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) \quad (1.2)$$

Considerando que a difusão de A se dê em apenas uma dimensão, e tomando a dimensão x como a espessura L do meio (metal) pelo qual A permeia, a Equação 1.2 é simplificada na forma da Equação 1.3.

$$J_A = -D_A \frac{\Delta C_A}{L} \quad (1.3)$$

Nomenclatura

ΔC_A	Diferença de concentração de A	$[\text{mol m}^{-3}]$
L	Espessura do meio permeante	$[\text{m}]$

Para os casos onde etapa limitante é a adsorção ou a transferência de massa na superfície da membrana, considera-se a Lei de Henry, que diz que a massa de um gás dissolvida por um dado volume de solvente, à temperatura constante, é proporcional à pressão do gás no equilíbrio com a solução (PARKER; HOPKINS, 2013), que é representada pela Equação 1.4.

$$K_H = \frac{a_A}{P_A} \quad (1.4)$$

Nomenclatura

K_H	Constante da Lei de Henry	$[\text{mol m}^{-3} \text{ atm}^{-1}]$
a_A	Atividade de A	$[\text{mol m}^{-3}]$
P_A	Pressão parcial de A	$[\text{atm}]$

Para soluções diluídas considera-se que na relação $a_A = \gamma_A C_A$ o valor do coeficiente de atividade de A γ_A é igual a 1 e a solução se comporta como ideal (SIES;

HAEUSSINGER, 2007), assim considerando uma solução ideal e substituindo a_A por C_A na Equação 1.4 ela fica no formato da Equação 1.5.

$$K_H = \frac{C_A}{P_A} \quad (1.5)$$

A substituição da Equação 1.5 da Lei de Henry na Equação 1.3 fica:

$$J_A = -D_A K_H \frac{\Delta P_A}{L} = P_H \frac{p_{A,R} - p_{A,S}}{L} \quad (1.6)$$

Nomenclatura

P_H	Permeabilidade	$[\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}]$
$\frac{P_H}{L}$	Permeação	$[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}]$
$p_{A,R}$	Pressão parcial de A no retentato	$[\text{atm}]$
$p_{A,S}$	Pressão parcial de A no permeado	$[\text{atm}]$
C_A	Concentração de A	$[\text{mol m}^{-3}]$

O termo P_H na Equação 1.6 é chamada permeabilidade, que é um parâmetro definido como o fluxo permeante dividido pela força motriz através da membrana dividido pela sua espessura, enquanto a razão $\frac{P_H}{L}$ é a permeação, definido como a fluxo através da membrana dividido pela força motriz através dela, em outras palavras, a permeação é igual à permeabilidade dividida pela espessura da membrana (KOROS *et al.*, 1996).

Quando se considera a solubilidade de gases diatômicos diluídos em metal como etapa principal da difusão, a Lei de Henry não é a mais adequada, pois esses gases não permeiam o metal na forma de moléculas, mas sim na forma atômica do elemento (CHIPMAN, 1933), logo a constante de equilíbrio, no equilíbrio, tem a forma da Equação 1.7, em que o termo K_S é a constante da Lei de Sieverts (FROMM; HÖRZ, 1980).

$$K_S = \frac{a_A}{\sqrt{P_A}} \quad (1.7)$$

Nos casos onde no equilíbrio a concentração do hidrogênio dissolvido no paládio é baixa o bastante para se substituir a atividade termodinâmica pela concentração, a Equação 1.7 adquire a forma da Equação 1.8.

$$K_S = \frac{C_A}{\sqrt{P_A}} \quad (1.8)$$

Quando a Equação 1.8 é substituída na Equação 1.3, obtém-se o fluxo do soluto A através do metal, onde a força motriz é a diferença entre a raiz quadrada da pressões parciais de A para cada lado do metal (membrana) em questão, como pode ser visto na Equação 1.9.

$$J_A = -D_A K_S \frac{\Delta P_A}{L} = P_H \frac{p_{A,R}^{1/2} - p_{A,S}^{1/2}}{L} \quad (1.9)$$

Se o soluto A for substituído pelo hidrogênio, a Equação 1.9 assume a forma da Equação 3.3 apresentada no Capítulo 3.

1.4 Conclusão

Neste capítulo foram primeiramente apresentados os principais trabalhos que contribuíram para o desenvolvimento na área de membranas compostas de paládio, bem como os que desenvolveram avanços nas técnicas de fabricação dessas membranas e os trabalhos mais recentes considerando esta tecnologia envolvendo a separação de hidrogênio proveniente de misturas gasosas ou de reações químicas.

Também se pesquisou sobre trabalhos considerando diferentes geometrias para o permeado, porém poucos foram encontrados considerando uma divisão no permeado e possível análise da posição dessa divisão, bem como considerando diferentes

proporções de gás inerte de arraste em cada seção dividida do permeado, de forma que ele não fosse separado em um estágio distinto do retentato.

Além disso, foram apresentados neste capítulo os diferentes tipos de membranas disponíveis para deposição de paládio e suas principais características. Também se detalhou o mecanismo pelo qual o hidrogênio permeia o paládio e a Lei de Sieverts.

No Capítulo 2 será desenvolvido o modelo para análise de uma divisão no permeado e análise da variação da posição de sua divisão e da proporção do gás inerte de arraste em cada seção. Nele também serão simulados alguns casos sem considerar a divisão no permeado para meios de comparação com o caso proposto. No Capítulo 3 serão descritas as etapas realizadas na fabricação de uma membrana composta de paládio e sua caracterização e no Capítulo 4 serão apresentadas as diferenças entre a modelagem feita no Capítulo 2 e o caso considerado no Capítulo 4, que envolve a simulação da permeação do hidrogênio para a membrana fabricada no Capítulo 3.

CAPÍTULO 2

Modelagem e simulação de um reator de membrana e teste de divisão do permeado

2.1 Introdução

Este capítulo é dedicado principalmente à modelagem matemática empregada nos diferentes casos abordados ao longo deste trabalho. Aqui será expresso o modelo de um reator de membrana e serão apresentadas as equações utilizadas considerando uma reação química.

Os resultados apresentados serão referentes desde uma simples simulação utilizando o modelo para uma reação típica, a desidrogenação do etilbenzeno, seguida de uma análise da geometria do sistema para o caso envolvendo uma divisão no casco, região considerada nesse estudo como o permeado. Além disso também serão analisadas diferentes proporções de gás inerte de arraste (GIA) e seu impacto em valores de conversão, seletividade e rendimento para a reação. A Figura 2.1 ilustra a geometria do reator utilizada nos casos sem considerar divisão no casco, sendo nela representado

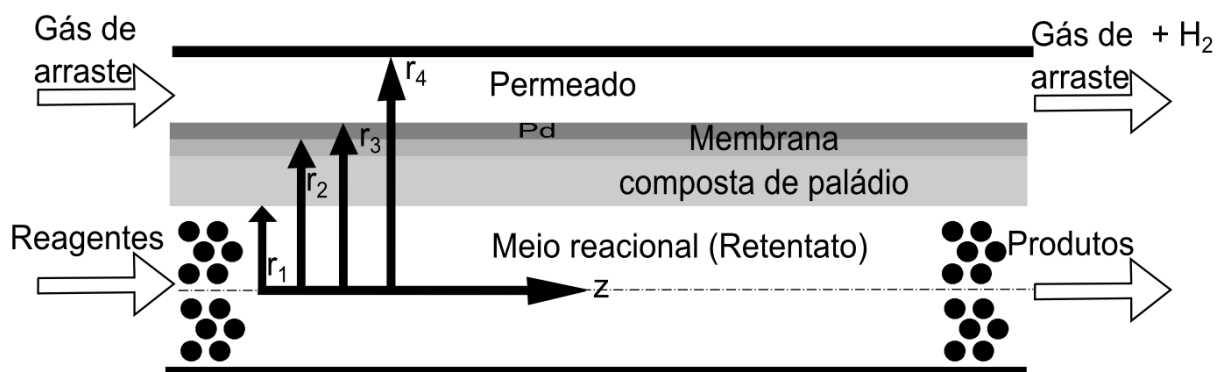


FIGURA 2.1: Representação do reator para o caso sem divisão no casco com gás de arraste em escoamento concorrente.

o exemplo de escoamento concorrente, enquanto que a Figura 2.2 mostra a geometria do sistema quando considerada a divisão no casco para diferentes direções de escoamento no permeado.

É importante salientar que apesar de as análises terem sido realizadas apenas para uma reação, durante a fase de desenvolvimento deste modelo se priorizou a sua flexibilidade em poder simular diferentes reações, desde que fornecidos os seus dados cinéticos. Além disso o modelo também permite simular: (1) outras condições operacionais e geométricas, tais como a existência ou não de certas camadas na membrana, suas espessuras, tamanho de poros, etc; (2) sistema com ou sem membrana; (3) sistema uni ou multitubular; (4) reação ocorrendo no tubo ou no casco; (5) reator com ou sem divisão no permeado; (6) alteração da proporção do GIA em cada seção do permeado em casos com divisão nele; (7) sistema reativo ou apenas de separação de hidrogênio; (8) sistema com acoplamento de reações (hidrogenação e desidrogenação ocorrendo em lados oposto da membrana). Assim, o modelo aqui desenvolvido permite estudar diferentes reações químicas e seu comportamento em reatores com membrana, além de também permitir testar diferentes características da membrana e da geometria do sistema a fim de melhorar o rendimento das reações simuladas.

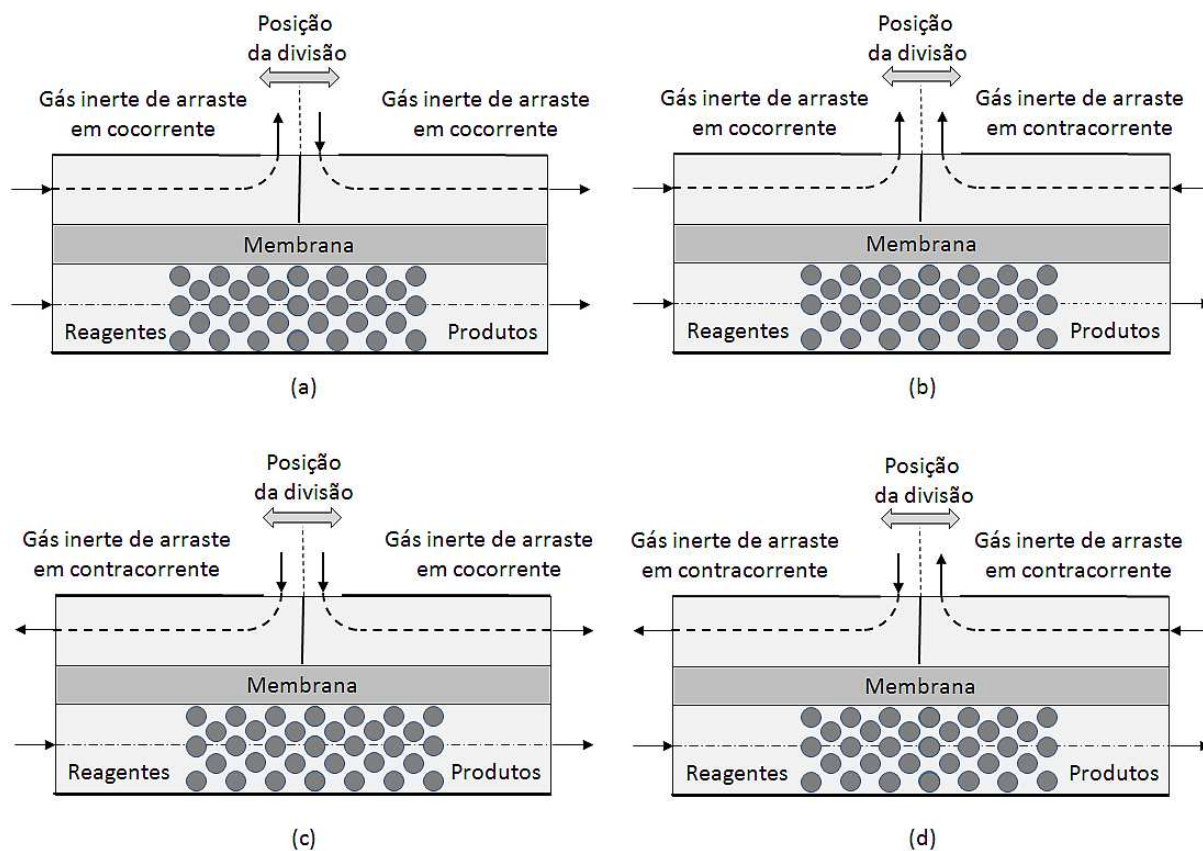


FIGURA 2.2: Representação do reator para o caso com divisão no casco para os casos (a) duplo concorrente, (b) co/contracorrente, (c) contra/concorrente e (d) duplo contracorrente.

2.2 Modelagem matemática

A maioria das equações e condições de operação utilizadas neste trabalho foram baseadas no trabalho de Hermann *et al.* (1997), como por exemplo a velocidade espacial horária mássica (WHSV), razão vapor/óleo (*steam to oil*, (S/O)) da reação, as dimensões do reator bem como as propriedades da membrana. A principal diferença aqui considerada foi a consideração da resistência ao fluxo térmico pela membrana, fazendo com que as temperaturas no retentato e no permeado fossem descritas independentemente e a simulação para os casos em que o GIA no permeado escoar em regime contracorrente. Outra diferença é que no trabalho citado, a pressão no permeado foi mantida constante em 1 bar para o caso em que o hidrogênio é removido via GIA,

TABELA 2.1: Geometria e condições operacionais

Geometria e condições operacionais	Valor	Unidade
Comprimento do reator	1	[m]
Diâmetro do tubo	$2,5 \times 10^{-2}$	[m]
Diâmetro interno da camada de paládio	$2,7005 \times 10^{-2}$	[m]
Diâmetro externo da camada de paládio	$2,7015 \times 10^{-2}$	[m]
Diâmetro externo do permeado/casco	$3,2015 \times 10^{-2}$	[m]
Espessura da camada macroporosa (PSS)	$2,0 \times 10^{-3}$	[m]
Espessura da camada microporosa	$5,0 \times 10^{-6}$	[m]
Espessura da camada de paládio	10×10^{-6}	[m]
Diâmetro do poro da camada macroporosa	$2,0 \times 10^{-7}$	[m]
Diâmetro do poro da camada microporosa	$4,0 \times 10^{-9}$	[m]
Temperatura de entrada no retentato (T_0^R)	893	[K]
Temperatura de entrada no permeado (T_0^S)	893	[K]
Pressão de entrada no retentato (P_0^R)	$2,50 \times 10^5$	[Pa]
Pressão de entrada no permeado (P_0^S)	$1,01325 \times 10^5$	[Pa]
Velocidade espacial horária mássica (WHSV)	1	[h ⁻¹]
Razão vapor/óleo (S/O)	12	[-]
Razão volumétrica gás de arraste inerte/reagente	200	[-]
Razão porosidade/tortuosidade (ϵ/τ)	0,1667	[-]

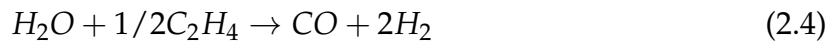
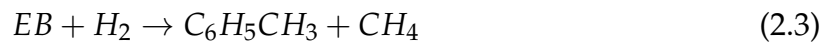
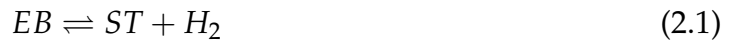
enquanto que neste trabalho foi considerada a queda de pressão no permeado, considerando a pressão de entrada no permeado com $1,013 \times 10^5$ Pa. Com essa pressão de entrada, apesar da pressão de saída simulada ser menor que a pressão atmosférica, foi desconsiderado qualquer efeito de vácuo, pois a variação de pressão checada nos resultados para o permeado foi muito pequena. A geometria do sistema modelado e suas condições operacionais são apresentadas na Tabela 2.1.

A modelagem do sistema analisado neste trabalho considerou o estado estacionário e levou em conta as variações no sentido axial ao longo de todo o comprimento do reator e as variações radiais através das camadas da membrana, considerando o modelo pseudo-homogêneo no leito fixo e a membrana inerte. No caso do sentido axial, foram consideradas as variações de temperatura, pressão e vazão molar. No caso das variações radiais, foram consideradas as variações de concentração, sendo desconsideradas variações de temperatura e pressão, tanto para o retentato quanto

para o permeado, ou seja, para essas duas variáveis seus valores nos seios das fases gasosas foram considerados constantes até a camada de paládio, sendo que para cada lado, retentato e permeado, elas possuíam valores distintos. O sistema foi modelado considerando o retentato como sendo localizado no tubo e o permeado no casco do sistema. O modelo cinético utilizado é proveniente das reações descritas pelas Equações 2.1 a 2.6 (SHEEL; CROWE, 1969) e que correspondem às reações r_1 a r_6 , respectivamente, na Tabela 2.2. Nela são mostrados os dados cinéticos utilizados para o cálculo das taxas e entalpias das reações para a reação de desidrogenação de etilbenzeno (EB) em estireno (ST), os quais foram obtidos a partir do trabalho de Hermann *et al.* (1997), que ajustaram tal modelo de reações aos dados de um catalisador comercial. Os termos p_i referem-se às pressões parciais das espécies químicas i e o termo K_p é a constante de equilíbrio do etilbenzeno, obtido a partir de Abdalla e Elnashaie (1993).

TABELA 2.2: Modelo cinético para as taxas e entalpias das reações.
Tabela adaptada de Hermann *et al.* (1997).

Taxas das reações [$\text{kmol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Entalpia das reações: $\Delta H_R = a + bT + cT^2$		
	a[J mol $^{-1}$]	b[J mol $^{-1}$ K $^{-1}$]	c[J mol $^{-1}$ K $^{-2}$]
$r_1 = 5,95 \times 10^{-9} 10^{(-4770/T+4.1)} (p_{EB} - \frac{p_{ST}p_{H_2}}{K_p})$	$111,5 \times 10^3$	26,83	$-1,378 \times 10^{-2}$
$r_2 = 1,03 \times 10^1 e^{(-208000/\mathcal{R}T)} p_{EB}$	$106,7 \times 10^3$	-2,798	$-2,446 \times 10^{-3}$
$r_3 = 8,52 \times 10^{-10} e^{(-91500/\mathcal{R}T)} p_{EB} p_{H_2}$	$-46,29 \times 10^3$	-28,89	$9,625 \times 10^{-3}$
$r_4 = 5,72 \times 10^{-8} e^{(-104000/\mathcal{R}T)} p_{H_2O} \sqrt{p_{C_2H_4}}$	$98,05 \times 10^3$	32,84	$-1,419 \times 10^{-2}$
$r_5 = 1,03 \times 10^{-11} e^{(-65700/\mathcal{R}T)} p_{H_2O} p_{CH_4}$	$192,8 \times 10^3$	55,94	$-2,340 \times 10^{-2}$
$r_6 = 3,22 \times 10^{-6} e^{(-73600/\mathcal{R}T)} \frac{p}{T^3} p_{H_2O} p_{CO}$	$-44,92 \times 10^3$	10,09	0,0





2.2.1 Equações no sentido axial

O cálculo da variação de temperatura no sentido axial, conforme apresentado na Equação 2.7, levou em conta a reação química, para o caso do retentato no primeiro termo, e o fluxo de calor entre o retentato e permeado, através da membrana, no segundo termo. Como será visto na Equação 2.24, no cálculo do fluxo de calor é considerada a diferença entre a temperatura do retentato e a do permeado, portanto na Equação 2.7 o sinal de menos é usado no cálculo da variação axial de temperatura no retentato, ou seja, para o caso do fluxo de calor positivo, haverá uma diminuição na temperatura do retentato, enquanto que o sinal de mais será utilizado no caso do permeado indicando que para o fluxo de calor positivo proporcionará um aumento de temperatura no permeado.

$$\frac{dT^k}{dz} = \frac{\sum_j (-\Delta H_j r_j) A_t^k \rho_b \pm Q \pi D}{N_t^k C p_m^k} \begin{cases} k = R, S \\ r_j = 0, \forall j \quad \text{se } k = S \end{cases} \quad (2.7)$$

A Equação 2.8 representa a variação da vazão molar da espécie i , tanto no retentato quanto no permeado, onde o sinal de menos se aplica ao retentato e o de mais ao permeado no termo referente ao fluxo de hidrogênio. A variação no retentato foi dependente tanto do termo reativo quanto do fluxo de hidrogênio através da membrana, enquanto que no permeado apenas do fluxo.

$$\frac{dN_i^k}{dz} = A_t^k \rho_b \sum_j v_{ij} r_j \pm J_i \pi D \begin{cases} J_i = 0 & \text{se } i \neq H_2 \text{ e } k = R \\ J_i = J_{H_2} & \text{se } i = H_2 \text{ e } k = R \\ J_i = J_{H_2} \text{ e } r_j = 0, \forall j & \text{se } i = H_2 \text{ e } k = S \\ \frac{dN_i^k}{dz} = 0 & \text{se } i = N_2 \text{ e } k = S \end{cases} \quad (2.8)$$

Nomenclatura

T	Temperatura	[K]
z	Coordenada z	[m]
Q	Fluxo de calor através da membrana	[kW m ⁻²]
D	Diâmetro do tubo	[m]
N_t	Vazão molar total	[kmol s ⁻¹]
Cp_m	Capacidade calorífica média	[kJ kmol ⁻¹ K ⁻¹]
J_i	Fluxo de molar da espécie i	[kmol m ⁻² s ⁻¹]
y	Fração molar na fase gasosa	[-]
r_j	Taxa da reação j	[kmol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹]
v_{ij}	Coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j	[-]
A_t^R	Área da seção transversal do retentato	[m ²]
ρ_b	Densidade do leito fixo	[kg m ⁻³]
ΔH_j	Calor da reação j	[kJ kmol ⁻¹]
d_{cat}	Diâmetro da partícula do catalisador	[m]
R	Sobrescrito correspondente ao retentato	
S	Sobrescrito correspondente ao permeado	

O cálculo da variação de pressão é dado de acordo com a equação de Ergun, conforme a Equação 2.9.

$$\frac{dP^R}{dz} = -150 \frac{\eta_m v_m (1 - \epsilon_b)^2}{d_{cat}^2 \epsilon_b^3} - 1,75 \frac{\rho_m v_m^2 (1 - \epsilon_b)}{d_{cat} \epsilon_b^3} \quad (2.9)$$

A escolha do método para o cálculo da viscosidade da mistura se deu em função da facilidade de implementação e precisão proporcionada pelos métodos a disposição. De acordo com Poling *et al.* (2001), o método de Reichenberg é mais consistentemente acurado, porém necessita de mais variáveis de entrada, ao passo que o

método de Herning e Zipperer, ao contrário do método de Reichenberg, requer apenas as viscosidades dos componentes puros e pesos moleculares sendo razoavelmente acurado. Assim foi escolhido o método de Herning e Zipperer para o cálculo da viscosidade da mistura gasosa, sendo o método de Chung utilizado para estimativa da viscosidade dos componentes puros, a baixas pressões, com expectativa de erros ao redor de 0,5 a 1,5 % para compostos não polares e de 2 a 4 % para compostos polares (POLING *et al.*, 2001).

Para o caso do permeado, localizado na região anular do módulo (entre a membrana e o casco), o cálculo da variação da pressão do gás foi obtido pela equação de Hagen-Poiseuille modificada (WU; LIU, 1992), de acordo com a Equação 2.10. A Figura 2.1 ajuda a ilustrar as variáveis r_1 , r_2 , r_3 e r_4 no reator modelado.

$$\frac{dP^S}{dz} = \frac{-8\eta_m v_m \ln\left(\frac{r_3}{r_4}\right)}{\ln\left(\frac{r_3}{r_4}\right)(r_3^2 + r_4^2) + (r_3^2 - r_4^2)} \quad (2.10)$$

Nomenclatura

P	Pressão	[Pa]
η_m	Viscosidade da mistura gasosa	[Pa s]
v_m	Velocidade linear da mistura gasosa	[m s ⁻¹]
ρ_m	Densidade da mistura gasosa	[kg m ⁻³]
ϵ_b	Fração de vazios ou porosidade do leito fixo	[-]
r_3	Raio do centro do tubo até a parede externa da membrana	[m]
r_4	Raio do centro do tubo até o casco	[m]

2.2.2 Equações no sentido radial

As equações no sentido radial consideraram a membrana como sendo composta de três camadas: o suporte de aço inoxidável poroso (PSS) como sendo a camada macroporosa, uma camada microporosa intermediária e a camada densa de paládio puro. Além dessas três camadas foi considerada a existência de uma camada de gás estagnado em ambos os lados interno e externo da membrana. Foi considerado apenas a existência do fluxo de hidrogênio através da membrana.

Para o cálculo da variação de concentração dos componentes no filme de gás estagnado foi considerada a difusão multicomponente utilizando as equações de Maxwell-Stefan (DECKMAN *et al.*, 1995), conforme representado na Equação 2.11, onde o termo J representa o fluxo molar difusivo, não sendo utilizado nenhum termo derivativo de segunda ordem, pois é assumida uma relação linear entre os gradientes dos potenciais e as velocidades relativas dos constituintes, conforme pode ser encontrado em mais detalhes em Taylor e Krishna (1993).

$$\frac{dy_i^k}{dr} = \frac{\Re T}{P} \sum_{j=1}^n \left(\frac{J_j y_i - J_i y_j}{D_{ij}^k} \right), \quad k = R, S \quad (2.11)$$

Nomenclatura

$J_{i,j}$	Fluxo de difusão molar dos componentes i ou j	[kmol m ⁻² s ⁻¹]
y	Fração molar na fase gasosa	[-]
r	Coordenada radial	[m]
\Re	Constante universal dos gases	[kJ kmol ⁻¹ K ⁻¹]
D_{ij}	Difusividade da espécie i em j	[m ² s ⁻¹]
j	Número de reações químicas	[-]
n	Número de espécies químicas	[-]

A espessura do filme foi calculada através da correlação entre as Equações 2.12 e 2.13 (KING, 1980). A Equação 2.12 correlaciona o coeficiente de transferência de massa e a espessura do filme do fluido através da difusividade enquanto que a Equação 2.13 descreve o coeficiente de transferência de massa em função da viscosidade, densidade e velocidade do fluido.

$$k_c = \frac{D_m}{\delta} \quad (2.12)$$

$$\frac{k_c D}{D_m} = 3,65 + \frac{0,0668 \left(\frac{D}{z} \right) \left(\frac{\rho v D}{\mu} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_m} \right)}{1 + 0,04 \left[\left(\frac{D}{z} \right) \left(\frac{\rho v D}{\mu} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_m} \right) \right]^{\frac{2}{3}}} \quad (2.13)$$

A estimativa da espessura do filme de gás estagnado é obtida da combinação das Equações 2.12 e 2.13, resultando na Equação 2.14.

$$\delta^k = \frac{D}{3,65 + \frac{0,0668 \left(\frac{D}{z} \right) \left(\frac{Dv}{D_m} \right)}{1 + 0,04 \left[\left(\frac{D}{z} \right) \left(\frac{Dv}{D_m} \right) \right]^{\frac{2}{3}}}} \begin{cases} k = R, S \\ D = D_h \quad \text{se } k = S \end{cases} \quad (2.14)$$

Nomenclatura

k_c	Coeficiente de transferência de massa	$[\text{m s}^{-1}]$
D_m	Difusividade multicomponente do meio	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
ρ	Densidade do fluido	$[\text{kg m}^{-3}]$
μ	Viscosidade do fluido	$[\text{Pa s}]$
D	Diâmetro do tubo	$[\text{m}]$
D_h	Diâmetro hidráulico do permeado	$[\text{m}]$
z	Coordenada z	$[\text{m}]$

A definição dos tipos de membranas de acordo com seus tamanho de poro é dado pela IUPAC (SING, 1985) e as classifica em macroporosas quando seu diâmetro de poro d_p é maior que 50 nm, mesoporosas quando $2 < d_p < 50$ nm, microporosas quando $0 < d_p < 2$ nm (LIN; SESHADRI, 2011).

Como o tamanho médio dos poros do suporte de PSS utilizado neste trabalho continha $0,2 \mu\text{m}$, baseado na informação do tamanho de poro do suporte utilizado por Hermann *et al.* (1997), ou seja, na faixa macroporosa, o modelo usado para descrever sua variação de composição na camada macroporosa do PSS será o modelo *Dusty Gas*. Esse modelo, que utiliza as equações de Maxwell-Stefan para difusão e também considera a difusão de Knudsen, considera as paredes do poro como moléculas gigantes sem movimento e massa molar tendendo ao infinito e tem a forma da Equação 2.15 (SLOOT *et al.*, 1992).

$$\sum_{j=1}^n \left(\frac{J_i y_j - y_i J_j}{P(\epsilon/\tau) D_{ij}} \right) + \frac{J_i}{P D_{iK}^e} = -\frac{y_i}{\Re T} \left(\frac{1}{P} \frac{B_0}{\mu D_{iK}^e} \right) \frac{dP}{dr} - \frac{1}{\Re T} \frac{dy_i}{dr} \quad (2.15)$$

$$D_{iK}^e = \frac{\epsilon d_p}{\tau} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8 \Re T}{\pi M_i}} \quad (2.16)$$

$$B_0 = \frac{\epsilon d_p^2}{\tau} \frac{1}{32} \quad (2.17)$$

Nomenclatura

D_{iK}^e	Difusividade efetiva de Knudsen do componente i	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
ϵ	Porosidade da membrana	$[-]$
τ	Tortuosidade dos poros da membrana	$[-]$
M_i	Massa molar da espécie i	$[\text{kg kmol}^{-1}]$
d_p	Tamanho do poro	$[\text{m}]$
B_0	Parâmetro específico da membrana	$[\text{m}^2]$

O primeiro termo da Equação 2.15 refere-se à difusão molecular contínua, ou seja, depende da interação entre as moléculas, por isso a existência do termo D_{ij} , enquanto o segundo termo representa a difusão de Knudsen. Como não é considerada a variação de pressão dentro da membrana, apenas a de concentração, o primeiro termo da direita é desconsiderado, ao passo que o último termo refere-se ao gradiente da fração molar. A equação resultante usada neste trabalho é a Equação 2.18 que representa a variação da fração molar ao longo da camada macroporosa, que neste trabalho foi considerada como tendo os mesmos valores de T e P do retentato.

$$\frac{dy_i}{dr} = \frac{\Re T^R}{P^R} \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{J_j y_i - y_j J_i}{(\epsilon/\tau) D_{ij}} \right) - \frac{J_i}{D_{iK}^e} \right] \quad (2.18)$$

Para o cálculo da variação da composição dos componentes na camada microporosa considerada foi utilizada primeira lei de Fick considerando a difusividade efetiva de Knudsen na Equação 2.19 (WU *et al.*, 1990).

$$J_i = -D_{iK}^e \frac{dc_i}{dr} \quad (2.19)$$

Para o caso da camada de paládio, seguiu-se a tradicional Lei de Sieverts, para o transporte de gases em metais sólidos, nesse caso, de hidrogênio através de paládio. Essa lei é expressa de acordo com a Equação 2.20.

$$J_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{L_{Pd}} \cdot (p_{H_2,R}^{1/2} - p_{H_2,S}^{1/2}) \quad (2.20)$$

Nomenclatura

D_{H_2}	Difusividade do H_2 em paládio	$[m^2 s^{-1}]$
C_{H_2}	Solubilidade do H_2 em paládio	$[kmol m^{-3}]$
L_{Pd}	Espessura da camada de paládio	$[m]$
r_2	Raio da parede interna da camada de paládio	$[m]$
r_3	Raio da parede externa da camada de paládio	$[m]$
P_0	Pressão de referência (1 atm)	$[Pa]$

O termo $\frac{P_{H_2}}{L}$ da Equação 2.20 é a permeação da membrana e pode ser obtido tanto experimentalmente, conforme apresentado no Capítulo 3, ou estimado conforme a Equação 2.21 (ABDALLA; ELNASHAIE, 1994).

$$P_{H_2} = \frac{D_{H_2} C_{H_2}}{\ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right) \sqrt{P_0}} \quad (2.21)$$

Sendo que os termos no denominador da Equação 2.21 são obtidos conforme as Equações 2.22 e 2.23.

$$D_{H_2} = 2,3 \times 10^{-7} e^{\frac{-21700}{RT}} \quad (2.22)$$

$$C_{H_2} = 3,03 \times 10^2 T^{-1,0358} \quad (2.23)$$

O fluxo de calor é expresso pela Equação 2.24.

$$Q = \frac{T^R - T^S}{Rt} \quad (2.24)$$

O termo Rt refere-se à resistência total imposta pela membrana e é calculado conforme a Equação 2.25.

$$Rt = \frac{1}{h^R} + \frac{L_{ma}}{k_{ma}} + \frac{L_{mi}}{k_{mi}} + \frac{L_{Pd}}{k_{Pd}} + \frac{1}{h^S} \quad (2.25)$$

O primeiro e o quinto termo da Equação 2.25 referem-se à resistência oferecida à transferência de calor convectivo pelas camadas de filme de gás estagnado no lado do retento e no lado do permeado, respectivamente. O segundo, terceiro e quarto termos referem-se às resistências oferecidas pela transferência de calor condutivo nas camadas macroporosa, microporosa e de paládio, respectivamente.

Nomenclatura

Rt	Resistência ao fluxo térmico da membrana	$[\text{m}^2 \text{ K kW}^{-1}]$
h^R	Coeficiente de transferência de calor convectivo entre o seio da fase gasosa no retentato e a parede da membrana	$[\text{kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}]$
h^S	Coef. de transf. de calor convectivo entre o seio da fase gasosa no permeado e a parede da membrana	$[\text{kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}]$
k_{ma}	Coef. de transf. de calor condutivo na camada macroporosa	$[\text{kW m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
k_{mi}	Coef. de transf. de calor condutivo na camada microporosa	$[\text{kW m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
k_{Pd}	Coef. de transf. de calor condutivo na camada de paládio	$[\text{kW m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
L_{ma}	Espessura da camada macroporosa	$[\text{m}]$
L_{mi}	Espessura da camada microporosa	$[\text{m}]$
L_{Pd}	Espessura da camada de paládio	$[\text{m}]$

O termo h^R é o coeficiente de transferência de calor por convecção entre o seio da fase gasosa do retentato e a parede da membrana. Ele é calculado a partir da correlação de Calderbank e Pogorski (1957 apud HILL, 1977, p.496), indicada para leitos fixos, conforme a Equação 2.26.

$$\frac{h^R d_{cat}}{\lambda} = \left(\frac{d_{cat} G}{\eta \epsilon_b} \right)^{0,365} \quad (2.26)$$

Já o termo h^S é o coeficiente de transferência de calor por convecção entre o seio da fase gasosa do permeado e a parede da membrana e é calculado a partir do número de Nusselt, conforme a Equação 2.27.

$$h^S = \frac{N_{Nu}\lambda}{D_h} \quad (2.27)$$

O número de Nusselt neste caso é calculado de acordo com a correlação de Chen *et al.* (1946 apud PERRY; GREEN, 1997, p.5-15) para anulos com escoamento laminar, conforme a Equação 2.28.

$$N_{Nu} = 1,02 N_{Re}^{0,45} N_{Pr}^{0,5} \left(\frac{D}{z}\right)^{0,4} \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^{0,5} \left(\frac{D}{z}\right)^{0,14} N_{Gz}^{0,05} \quad (2.28)$$

Nomenclatura

λ	Condutividade térmica do fluido	[kW m ⁻¹ K ⁻¹]
λ_w	Cond. térm. do fluido na parede da membrana	[kW m ⁻¹ K ⁻¹]
η	Viscosidade do fluido	[Pa s]
G	Velocidade mássica superficial	[kg m ⁻² s ⁻¹]
D	Diâmetro do tubo	[m]
D_1	Diâmetro interno do anulo	[m]
D_2	Diâmetro externo do anulo	[m]
z	Coordenada axial	[m]
N_{Nu}	Número de Nusselt	[-]
N_{Re}	Número de Reynolds	[-]
N_{Pr}	Número de Prandtl	[-]
N_{Gz}	Número de Graetz	[-]

A condutividade térmica do fluido para baixas pressões foi calculada de acordo com a equação empírica de Wassiljewa, levando em conta a condutividade térmica dos componentes puros, suas frações molares e um coeficiente de interação, calculado pela relação de Lindsay e Bromley (1950). A equação de Wassiljewa é considerada mais acurada que o método de Chung (POLING *et al.*, 2001), por isso foi escolhida.

Para o caso onde o escoamento no permeado é simulado em contracorrente, as respectivas equações de temperatura, vazão e pressão: 2.7, 2.8 e 2.10, alteram seu sinal, ficando no formato das Equações 2.29, 2.30 e 2.31, respectivamente.

$$\frac{dT^S}{dz} = \frac{Q\pi D}{N_t^S C_{p_m}^S} \quad (2.29)$$

$$\frac{dN_{H_2}^S}{dz} = -\pi D J_{H_2} \quad (2.30)$$

$$\frac{dP^S}{dz} = \frac{+8\eta_m v_m \ln\left(\frac{r_3}{r_4}\right)}{\ln\left(\frac{r_3}{r_4}\right)(r_3^2 + r_4^2) + (r_3^2 - r_4^2)} \quad (2.31)$$

As condições iniciais para as equações axiais são:

$$T^k|_{z=0} = T_0^k, \quad k = R, S \quad (2.32)$$

$$N_i^k|_{z=0} = N_{i,0}^k \begin{cases} i = 1, \dots, n \\ k = R, S \end{cases} \quad (2.33)$$

$$P^R|_{z=0} = P_0^R, \quad P^S|_{z=0} = P_0^S \quad (2.34)$$

No caso das condições de contorno para as equações radiais, considerou-se todos os fluxos de componentes através da membrana como iguais a zero, exceto o fluxo J_{H_2} de hidrogênio, que em $z = 0,0$ assumiu-se como $J_{H_2} = 0,0$. Para as frações molares dos componentes nas diferentes camadas da membrana se considerou que para todas as camadas a partir do seio da fase gasosa até lado interno da membrana de paládio, os valores das frações dos componentes seriam iguais às composições no seio da fase gasosa do retentato como uma primeira estimativa para o cálculo numérico iterativo. Para a camada de gás estagnado do lado do permeado, se considerou que a composição inicial dos componentes dentro dessa camada era num primeiro momento

igual às composições dos componentes no seio da fase gasosa do permeado.

2.3 Métodos numéricos

Serão descritos nessa seção os métodos empregados na resolução numéricas das equações da Seção 2.2.

Sobre a utilização do tamanho do passo no modelo, é importante conhecer as características do comportamento do sistema modelado. No retentato ocorrem variações muito rápidas de composição e temperatura, devido às reações químicas envolvidas, enquanto que no permeado as variações são mais lentas, já que não havia reação. Portanto ao se tentar utilizar o método de passo variável de Cash-Karp (CHAPRA; CANALE, 2008), essa diferença de comportamento entre ambos os lados da membrana fez com que o modelo demonstrasse instabilidade na resolução das equações, resultando em erros de divergência. Dessa forma decidiu se manter o passo fixo, abrindo mão de uma maior velocidade de resolução, para manter a estabilidade do modelo.

O método de resolução das equações diferenciais ordinárias (EDO's) no sentido axial foi o de Runge-Kutta de quinta ordem devido à sua relativa simplicidade de implementação e seu baixo erro relativo em função do esforço computacional realizado (CHAPRA; CANALE, 2008).

No sentido radial o conjunto de equações envolvidas compreendia equações diferenciais e algébricas, lineares e não lineares. Portanto a abordagem escolhida foi a diferenciação por diferenças finitas das equações diferenciais transformando todas as equações em algébricas, assim, o conjunto se caracterizou por um sistema de equações algébricas não lineares. O método escolhido para a resolução desse sistema de equações não lineares foi o de Newton-Raphson. De acordo com Chapra e Canale (2008) o método de Newton-Raphson apresenta duas características negativas, uma delas é a necessidade de se calcular a matriz jacobiana do sistema de equações e a segunda é que esse método necessita de boas estimativas iniciais. Apesar dessas características, o principal motivo

de escolha desse método é sua rápida convergência em relação ao número de iterações necessárias, sendo a matriz jacobiana aqui calculada numericamente. Seu critério de parada foi que o erro absoluto entre cada iteração fosse menor que $1,0 \times 10^{-10}$ para todas as variáveis.

Os métodos numéricos empregados para os cálculos do sistema operando o escoamento do retentato e do permeado em sentido concorrente, foram todos até aqui descritos. Porém no caso das simulações feitas no sentido contracorrente, o método utilizado foi o método de *Shooting*. Esse método consiste basicamente em alterar o valor de determinadas condições de entrada do permeado, neste caso a vazão molar de hidrogênio, temperatura e pressão de modo que quando valor dessa vazão fosse zero na saída do permeado, ou menor que $1,0 \times 10^{-9}$, a temperatura estivesse à uma distância relativa de menos de $1,0 \times 10^{-3}$ do valor de T_0^S e a pressão com uma diferença relativa ao valor de P_0^S menor que $1,0 \times 10^{-6}$, a solução seria considerada verdadeira.

A forma feita para se calcularem novas estimativas iniciais de vazão molar de hidrogênio, temperatura e pressão foi a seguinte: primeiramente foi ajustada a temperatura, de modo que ela possuía dois limites iniciais, um superior e outro inferior, para calcular uma estimativa inicial de temperatura a partir de uma média entre esses dois limites, caso a temperatura divergisse acima do valor de T_0^S ou simplesmente chegasse na saída do permeado acima do valor estipulado, o novo valor do limite superior deveria ser o valor da média das temperaturas limites da rodada anterior, caso contrário, ou seja, para valores inferiores à T_0^S , a temperatura tomada anteriormente como o limite de temperatura inferior para o cálculo da estimativa deveria ser o valor da média da simulação anterior, assim sucessivamente estreitando o intervalo até que se atingisse o valor desejado de temperatura.

Para o caso da vazão de hidrogênio o procedimento foi semelhante, ou seja, se o valor da vazão de hidrogênio no permeado chegasse em zero antes do final do reator, seu valor de entrada na nova rodada era recalculado tomando o novo valor do limite inferior para o cálculo da estimativa como o valor da média da vazão molar de

hidrogênio da rodada anterior, tornado o novo valor da média para a estimativa da vazão de hidrogênio maior que o da rodada anterior, caso contrário, ou seja, se atingisse o final do reator com um valor acima do tolerado, o valor do limite superior era assumido como o valor da média da rodada anterior para o cálculo da nova estimativa da vazão molar de hidrogênio. O mesmo procedimento, baseado no método da Bissecção, foi utilizado para o cálculo da pressão no sentido contracorrente.

2.4 Resultados

2.4.1 Caso I - Reator sem divisão no casco (permeado)

Os primeiros resultados, conforme apresentado na Figura 2.3, foram considerando a reação de desidrogenação do etilbenzeno em estireno, simulando o caso para o reator convencional sem membrana (RSM) representado pelas linhas contínuas, juntamente para os casos do reator de membrana (RCM), considerando a mesma geometria da Figura 2.1, com o gás de arraste em escoamento concorrente, em linhas tracejadas, e contracorrente, em linhas pontilhadas. Os dados de operação são provenientes da Tabela 2.1. Pode-se perceber que para o caso do RSM, à medida que o etilbenzeno vai sendo consumido no retentato ocorre a formação simultânea de hidrogênio e estireno no início do reator, porém logo após o início do reator, por volta de 0,2 m neste caso, começa a haver um aumento da vazão de hidrogênio e uma diminuição da vazão de estireno, sendo que essa ocorrência se faz presente até o fim do reator. Isso é explicado pelo fato de que a Equação 2.1 é reversível, assim o estireno produzido passa a ser convertido em etilbenzeno, este por sua vez atua nas reações paralelas produzindo outros compostos que por sua vez produzem hidrogênio, explicando assim também o aumento da vazão de hidrogênio. No entanto, para o reator de membrana, tanto no caso concorrente como contracorrente, ocorre uma imediata diminuição da vazão de hidrogênio no retentato, explicada por sua remoção através da membrana. Essa remoção em ambos os casos do RCM desloca o equilíbrio termodinâmico da reação

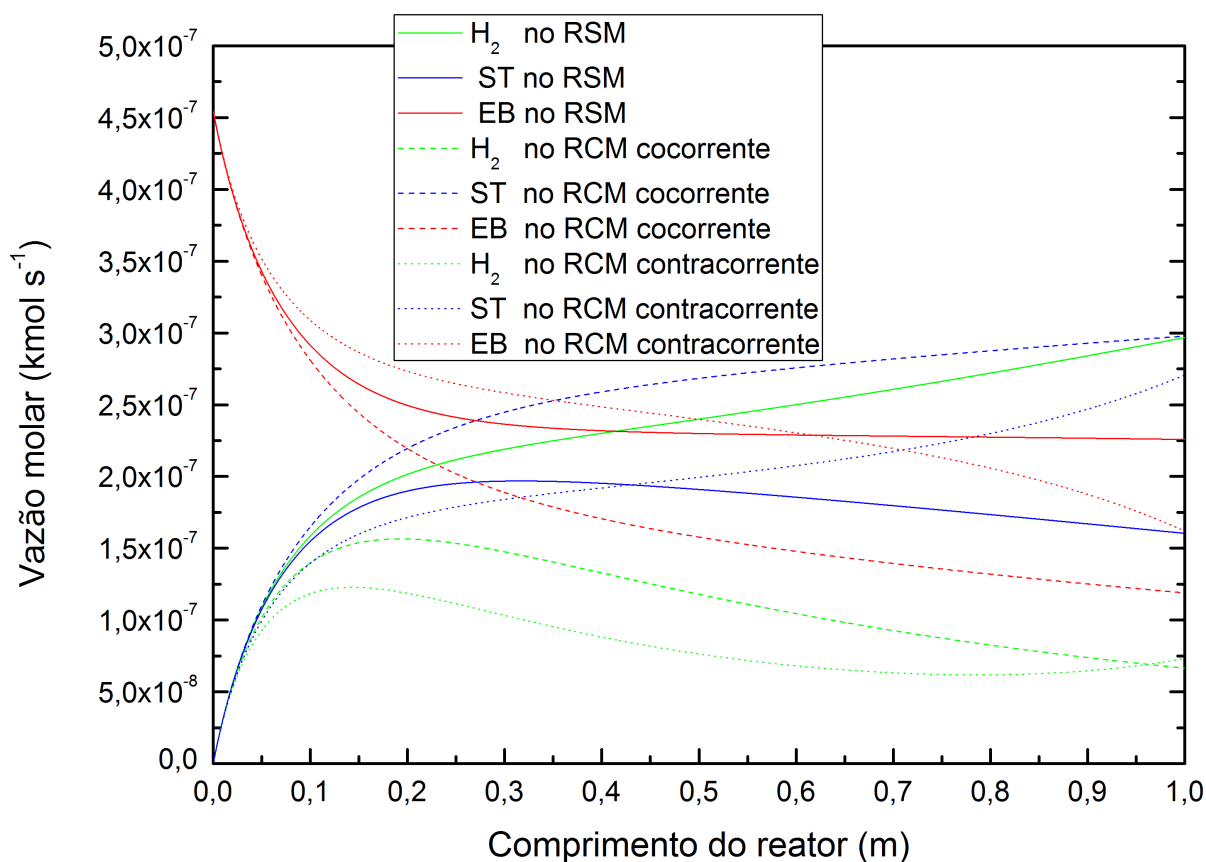


FIGURA 2.3: Vazões dos componentes do retentato ao longo do comprimento z do reator.

da Equação 2.1 no sentido dos produtos, assim, há um aumento da vazão de estireno, sendo que a remoção do hidrogênio além de aumentar a vazão de estireno também proporciona uma supressão das reações paralelas.

Sabendo que a produção de estireno é aumentada, conforme previsto pelo modelo, analisou-se os dados de conversão do etilbenzeno em estireno, seletividade à produção de estireno e rendimento da reação. Esses dados são apresentados na Figura 2.4 onde pode-se observar o RSM atinge 50,35, 70,05 e 35,27 % para valores de conversão, seletividade e rendimento, respectivamente. O valor de conversão foi semelhante ao de 50,7 % previsto por Bitter (1986). Para o caso do RCM concorrente o valor fornecido pelo modelo para a conversão foi de 73,85 %, enquanto que para o caso em contracorrente a conversão foi de 64,38 %. Esse aumento devido ao uso da

membrana é devido a dois fatores, o fornecimento de energia oriundo do permeado e outro devido à remoção do hidrogênio. Também é observado um aumento tanto para a seletividade e rendimento, em que para a seletividade esse aumento é devido à remoção do hidrogênio do meio reacional, já o aumento do rendimento é uma consequência do aumento dos valores de conversão e seletividade. Para o RCM as seletividades foram de 88,68 % e 92,46 % e os rendimentos de 65,49 % e 59,53 %, respectivamente para os casos concorrente e contracorrente.

O menor valor para a conversão para o caso contracorrente pode ser explicado pela baixa disponibilidade de calor proveniente do GIA, quando comparado com o caso concorrente, no início do reator, que é a região onde a reação endotérmica ocorre mais intensivamente. Conforme pode ser verificado na Figura 2.5, apesar de também remover o hidrogênio, no caso concorrente o GIA entra no permeado e imediatamente fornece energia para a reação no retentato logo no início do reator, se mantendo ao longo de todo o comprimento do reator numa temperatura acima da do retentato. Entretanto no caso contracorrente ocorre que no início do reator o GIA no permeado já se encontra numa temperatura abaixo da temperatura da reação no retentato devido à troca ocorrido no fim do reator, ou seja, a reação química além ocasionar uma redução de energia devido à sua natureza endotérmica, também acaba fornecendo energia para o GIA no permeado justamente por estar mais quente do que ele no início do reator. Assim a temperatura da reação no retentato cai muito mais para o caso contracorrente do que nos casos de reator sem membrana e concorrente.

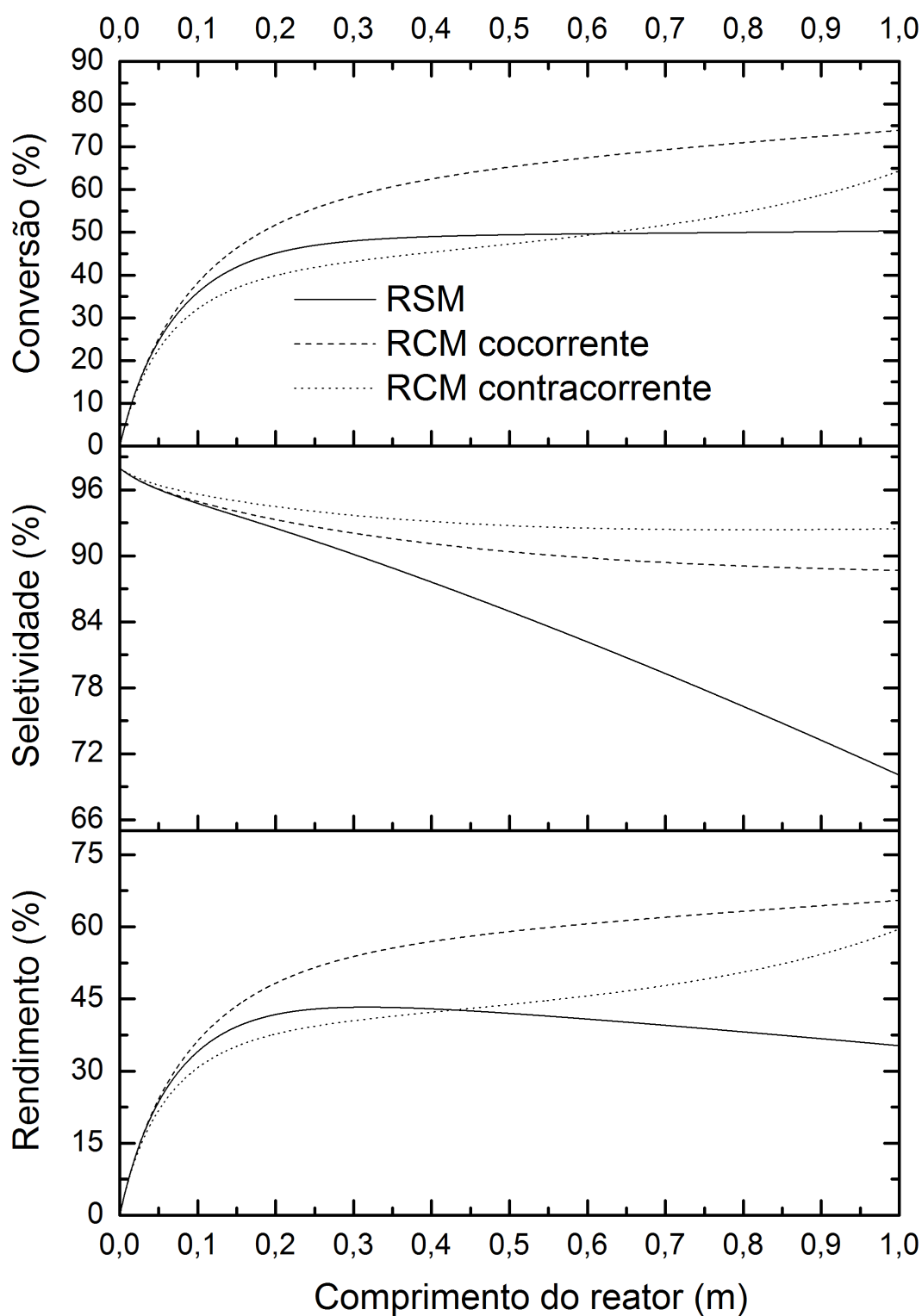


FIGURA 2.4: Conversões, seletividades e rendimentos da desidrogenação comparando o RCM, co e contracorrente, com o RSM.

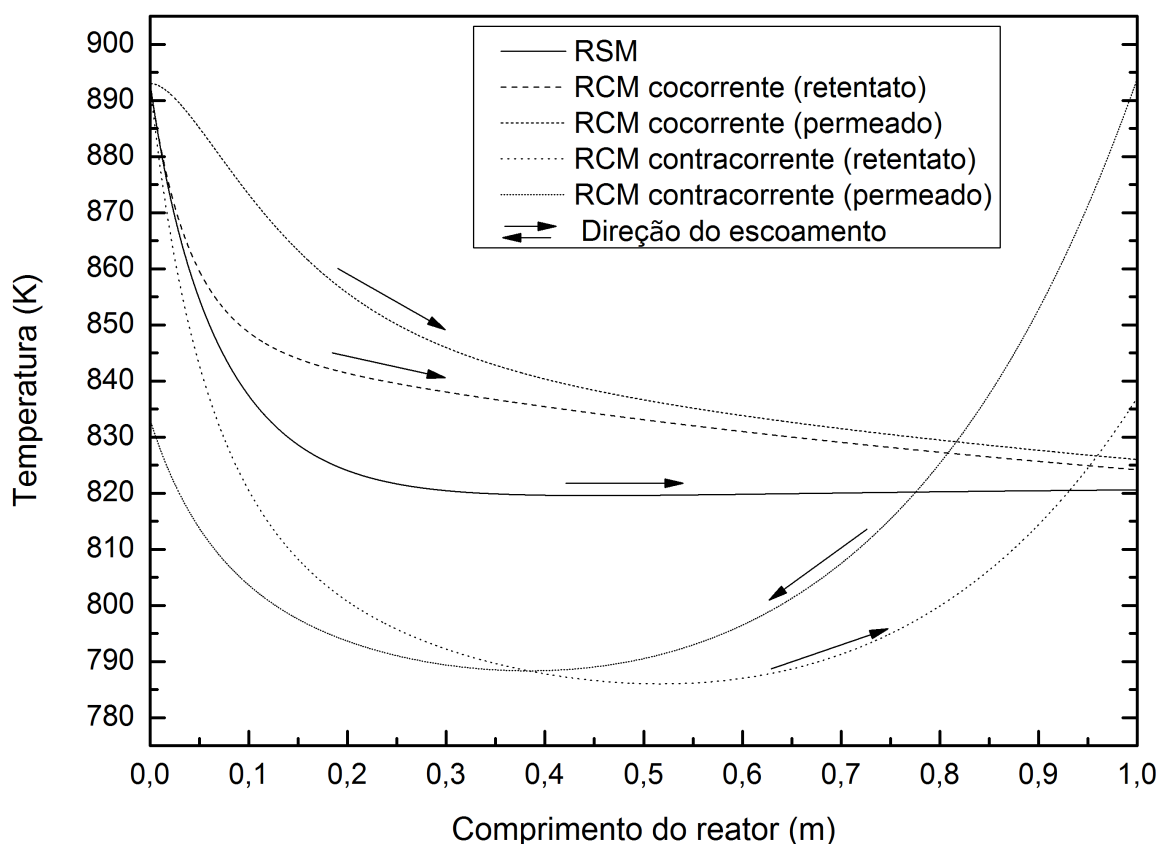


FIGURA 2.5: Temperaturas ao longo do comprimento do reator para os casos co e contracorrente.

No caso do RSM a queda é seguida de uma estabilização prevista pelo modelo e está de acordo com o fenômeno envolvido na reação de desidrogenação, que é fortemente endotérmica, pois à medida que ocorre a conversão do etilbenzeno em estireno a reação vai consumindo energia, porém quando a reação cessa, devido ao equilíbrio termodinâmico atingido, não há mais consumo de energia e a temperatura estabiliza. No caso do RCM concorrente a queda contínua de temperatura no retentato é devida à reação constante se processar até a saída do reator, que é por sua vez devida ao deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação em função da remoção contínua de hidrogênio do meio reacional. Também é possível observar que com o uso da membrana para esse tipo de reação é possível operar um sistema reativo a temperaturas mais baixas, havendo assim um menor consumo energético.

Outra possível explicação para o caso da baixa conversão do caso contracorrente em relação ao concorrente pode ser de que a vazão do GIA não tenha sido a suficiente para evitar a permeação reversa de hidrogênio de acordo com a membrana aqui considerada. Para testar essa hipótese foi feita uma análise para avaliar os fluxos de hidrogênio ao longo do comprimento do reator para os casos em contracorrente variando a vazão do GIA e seu valores no início do reator, ou seja, na saída do permeado nesse caso, conforme apresentado na Figura 2.6 e também se analisou os valores de conversão, seletividade e rendimento da reação estudada em função da vazão do GIA apresentada na Figura 2.7.

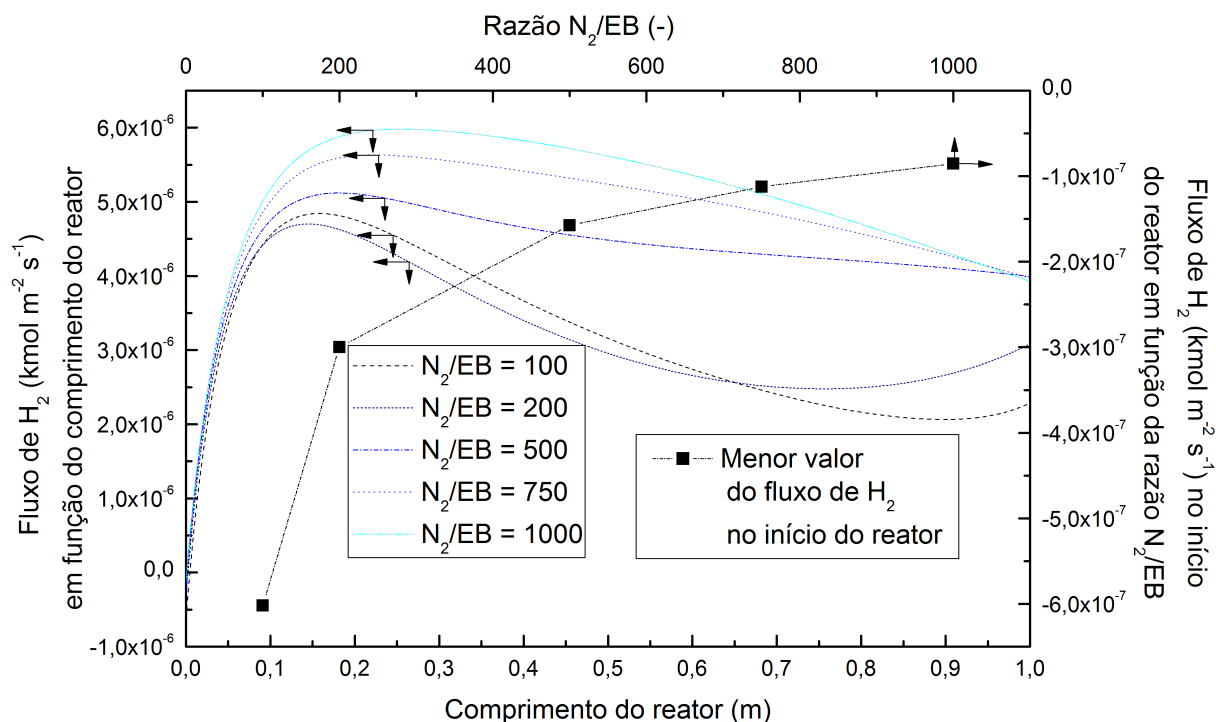


FIGURA 2.6: Fluxos de H_2 para diferentes razões de N_2/EB ao longo do comprimento do reator e no seu início.

Como pode ser observado nas curvas representadas por linhas na Figura 2.6, os valores dos fluxos de hidrogênio pela membrana ao longo do comprimento do RCM em contracorrente apresentam um comportamento semelhante para as diferentes vazões do GIA testadas, ou seja, todos os valores do fluxo de hidrogênio analisados

são negativos no início do reator mas na maior parte do comprimento do reator são positivos, em que os picos nas curvas representam a região com maior diferença de potencial químico para as pressões parciais de hidrogênio entre retentato e permeado. Em tais curvas, as simulações apontam para a existência de uma permeação reversa logo no início do reator para os casos em contracorrente. Para avaliar essa permeação reversa foi construída uma curva com símbolos, nessa mesma figura, em que cada ponto representa o valor inicial do fluxo de hidrogênio no reator em função das diferentes razões de N_2/EB testadas. Pode-se perceber que, para a faixa simulada, quanto menor for a vazão do GIA, menor o fluxo de hidrogênio, ou seja maior em módulo mas com sinal negativo, acentuando assim a permeação reversa. Ao passo que à medida que se aumenta a razão de N_2/EB os valores iniciais do fluxo aumentam e se aproximam de zero, diminuindo assim o efeito da permeação reversa. Para compreender melhor o impacto da variação da razão de N_2/EB nos valores de conversão, seletividade e rendimento é apresentada a Figura 2.7.

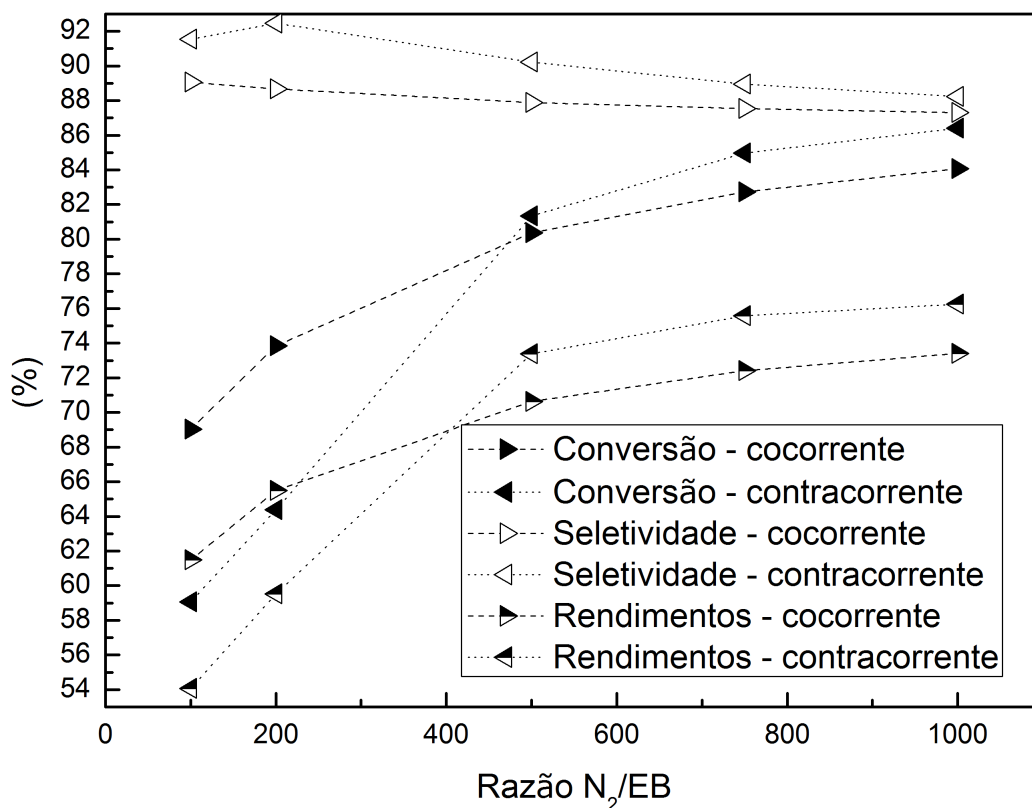


FIGURA 2.7: Conversão, seletividade e rendimentos da reação estudada nos casos co e contra corrente do RCM em função da vazão do GIA.

Os dados da Figura 2.7 mostram que os valores de conversão obtidos para as razões de N_2/EB de 100 e 200 são maiores para o caso concorrente, ao passo que para valores de razões maiores, de 500, 700 e 1000, os maiores valores de conversão passam a ser os do caso contracorrente. No entanto quando se analisa a seletividade, para todas razões simuladas os maiores valores foram para o modo contracorrente. Para os valores de rendimento, o comportamento foi o mesmo que o dos valores de conversão, ou seja, os valores mais altos de rendimento pertenceram ao modo concorrente para as duas primeiras razões de N_2/EB de 100 e 200 ao passo que para as razões de 500, 700 e 1000 os valores mais altos foram para o caso contracorrente.

Portanto, de acordo com os dados das Figuras 2.6 e 2.7 sugere-se que, de

acordo com as simulações feitas para as condições aqui consideradas, exista a permeação reversa e que à medida que se aumenta a vazão do GIA seus valores diminuem, além de que também pode se observar que com esse aumento das vazões de GIA os valores de conversão e de rendimento também aumentam para os casos contracorrente ultrapassando assim os valores para os casos concorrente. Dessa forma a explicação aqui oferecida para os valores mais altos de conversão e rendimento para os casos concorrente obtidos nos dados da Figura 2.4 devem-se também à vazão do GIA utilizada neste trabalho.

2.4.2 Caso II - Reator com divisão no casco (permeado) com proporções seccionais de GIA fixas

Os resultados aqui apresentados são referentes à geometria proposta na Figura 2.2 e suas diferentes configurações (a), (b), (c) e (d), em que se considerou a proporção do GIA em cada seção do permeado como fixa e igual a 50 %, ou 0,5, do valor total para os casos convencionais apresentados anteriormente (referentes à Figura 2.1). Tais configurações consistem em diferentes arranjos de escoamento no permeado, alternando-se em combinações de escoamento co e contracorrente em que considera-se uma divisão no casco (permeado) em que são feitas simulações para diferentes posições dessa divisão ao longo do eixo axial do reator.

Os primeiros resultados analisados são os de conversão, exibidos na Figura 2.8, onde as linhas sem símbolos são referentes aos casos sem divisão no permeado e foram representadas para se comparar com os resultados da condição com divisão, representados por linhas e símbolos. A variação da posição da divisão aqui considerada é a indicada pela Figura 2.2. Das quatro configurações propostas, a única que se aproxima consideravelmente do valor mais alto até então obtido de conversão, 73,85 % do caso do GIA em escoamento concorrente convencional, foi o da geometria proposta com a configuração de escoamento duplo concorrente, porém a conversão obtida nesse caso chega até 73,78 %, não ultrapassando assim o valor do caso concorrente convencional.

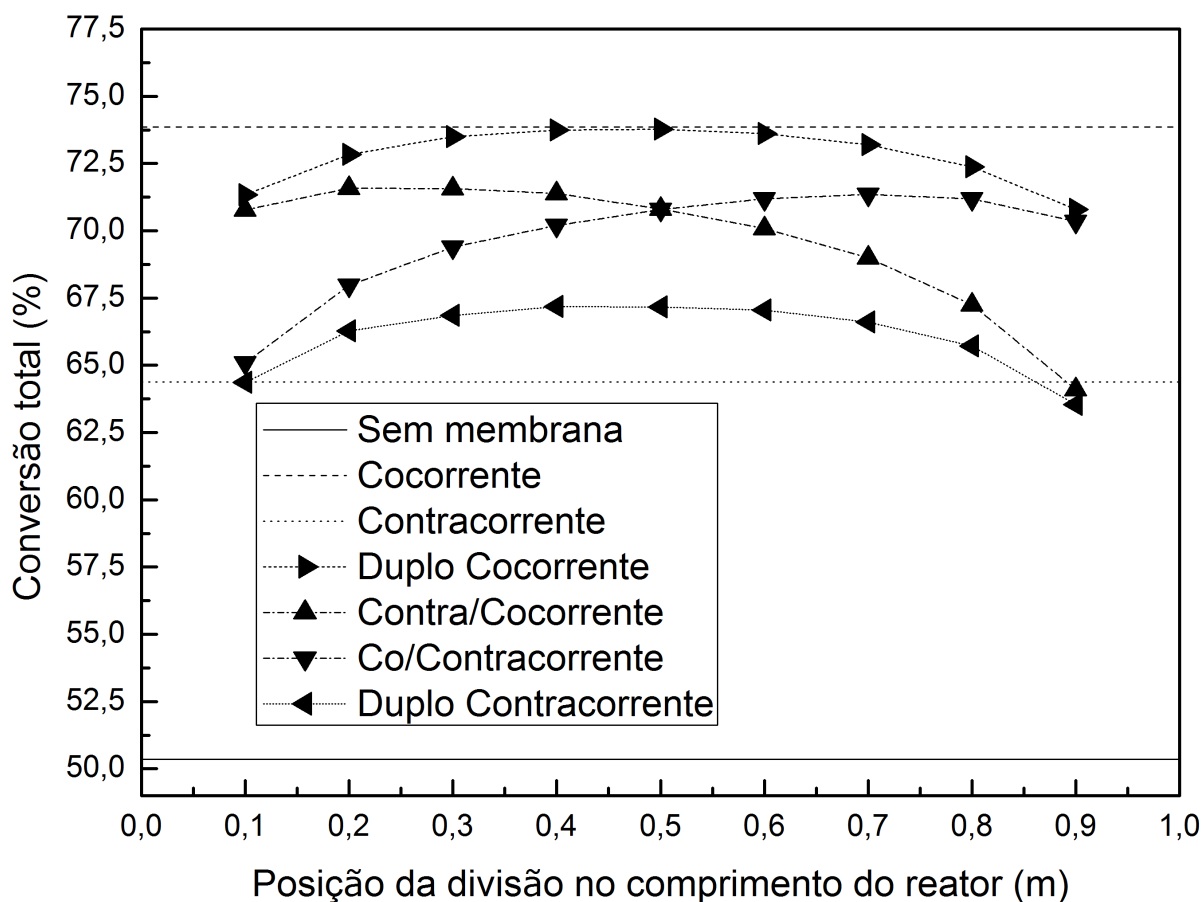


FIGURA 2.8: Conversões de acordo com as diferentes configurações propostas.

Uma característica dessa geometria proposta é que em ambos os casos de duplo, co e contracorrente, eles encontram-se relativamente mais próximos de seus casos originais sem divisão, ou seja, dos casos co e contracorrente convencionais, respectivamente, do que os casos de co/contra e contra/concorrente. Dessa forma pode se observar que entre os casos de duplo — casos em que em qualquer ponto ao longo do eixo axial do reator o sentido do escoamento do GIA é o mesmo em relação aos seus equivalentes convencionais, só sendo alterado o fato de haver ou não divisão no permeado e a quantidade do GIA — a existência dessa divisão proposta é mais vantajosa para o caso do duplo contracorrente em relação ao seu equivalente convencional, pois a maioria dos seus valores de conversão se encontram acima do caso contracorrente convencional. Já para o caso duplo concorrente, quando comparado com seu equivalente convencional,

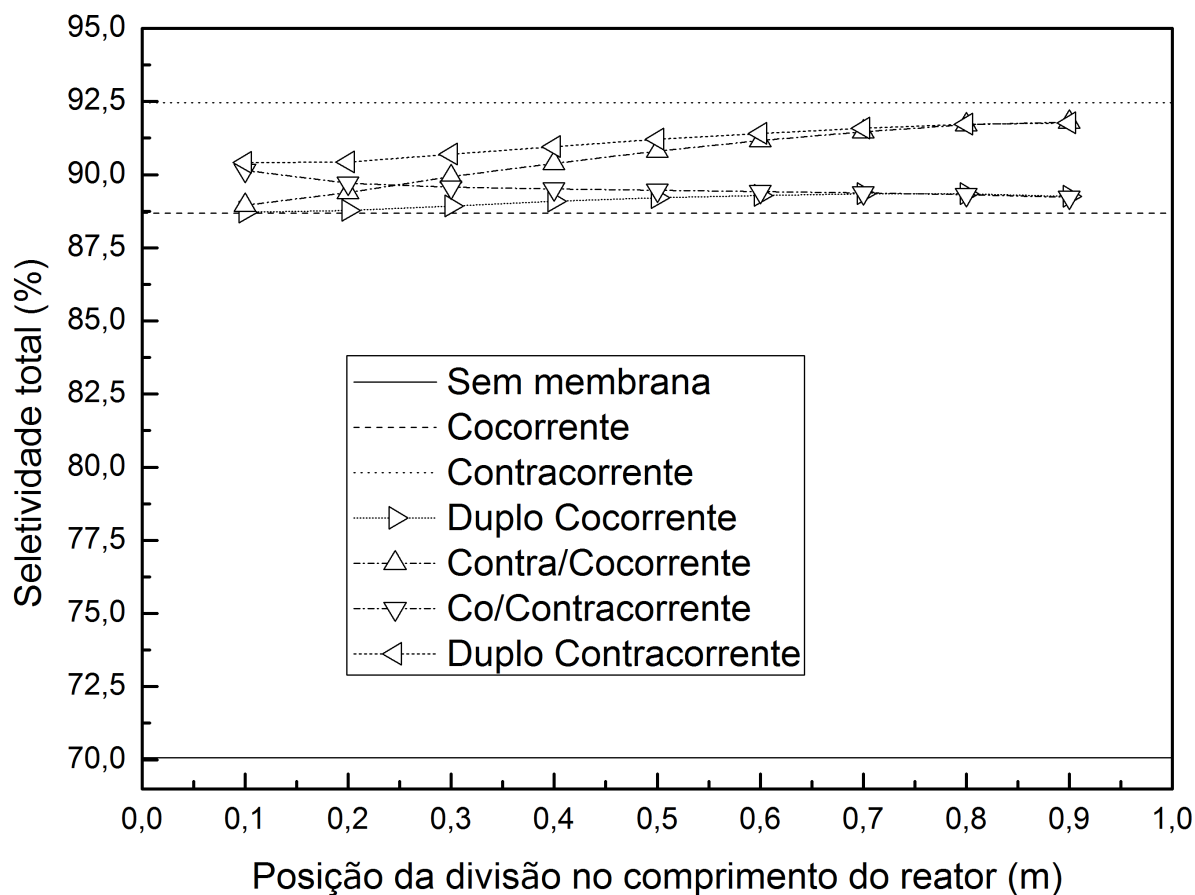


FIGURA 2.9: Seletividades de acordo com as diferentes configurações propostas.

não existe vantagem na divisão proposta. Outra característica que é possível se observar é que os demais casos propostos, co/contra e contra/co corrente, comportam-se como se fossem intermediários dos casos de duplo, agindo como estados de transição entre uma configuração dupla e outra, sendo que seus máximos se encontram em posições opostas.

Para a seletividade, todas as configurações propostas forneceram valores entre os resultados fornecidos pelos casos convencionais, ou seja, houve um aumento de seletividade para todas as configurações propostas quando comparadas com o caso cocorrente convencional. Porém não houve aumento de seletividade quando comparadas com o contracorrente convencional, conforme pode ser visto na Figura 2.9. Ao contrário

dos valores de conversão, para a seletividade os valores mais altos foram para a configuração de duplo contracorrente. Além disso, os valores fornecidos de seletividade proveniente das configurações propostas sofreram uma inversão se comparados com os valores de conversão apresentados na Figura 2.8, ou seja, as configurações que antes apresentavam os maiores valores de conversão, o duplo concorrente e o co/contracorrente, agora resultaram em menores valores de seletividade enquanto que os casos de duplo contracorrente e contra/concorrente, que antes apresentaram os menores valores de conversão entre as configurações propostas, agora apresentam os maiores valores de seletividade.

Ao se comparar os dados das Figuras 2.8 e 2.9 é possível observar a provável relação entre os valores das configurações de duplo co e contra corrente e seus equivalentes convencionais. Ou seja, os resultados dos casos de duplo permanecem próximos aos seus respectivos equivalentes convencionais (sem divisão) e mesmo que se obtenham valores para os casos convencionais ora mais altos ou ora mais baixos, parece que os casos das configurações propostas de duplo tendem a acompanhar esse deslocamento, bem como as configurações intermediárias co/contra e contra/concorrente que também se alteram como que se estivessem ligadas aos casos de duplo.

Como os rendimentos são os produtos entre as conversões e seletividades, seus valores seguem o comportamento destes últimos, porém como a conversão teve uma faixa de variação maior que a seletividade, seu impacto nos valores de rendimento foram maiores fazendo com que o comportamento dos rendimentos fosse semelhante ao dos valores de conversão conforme apresentado na Figura 2.10. Assim como para os casos convencionais onde a configuração concorrente apresentou o maior rendimento, dentre as configurações propostas, o caso de duplo concorrente apresentou os maiores rendimentos ultrapassando o concorrente convencional nas posições de 0,4, 0,5 e 0,6 com rendimentos de 65,70 %, 65,81 % e 65,73 %, respectivamente. Para as divisões nos casos de duplo contracorrente em 0,1 e 0,9 m, de co/contracorrente em 0,1 m e de contra/concorrente em 0,9 m resultaram em valores inferiores em relação ao caso

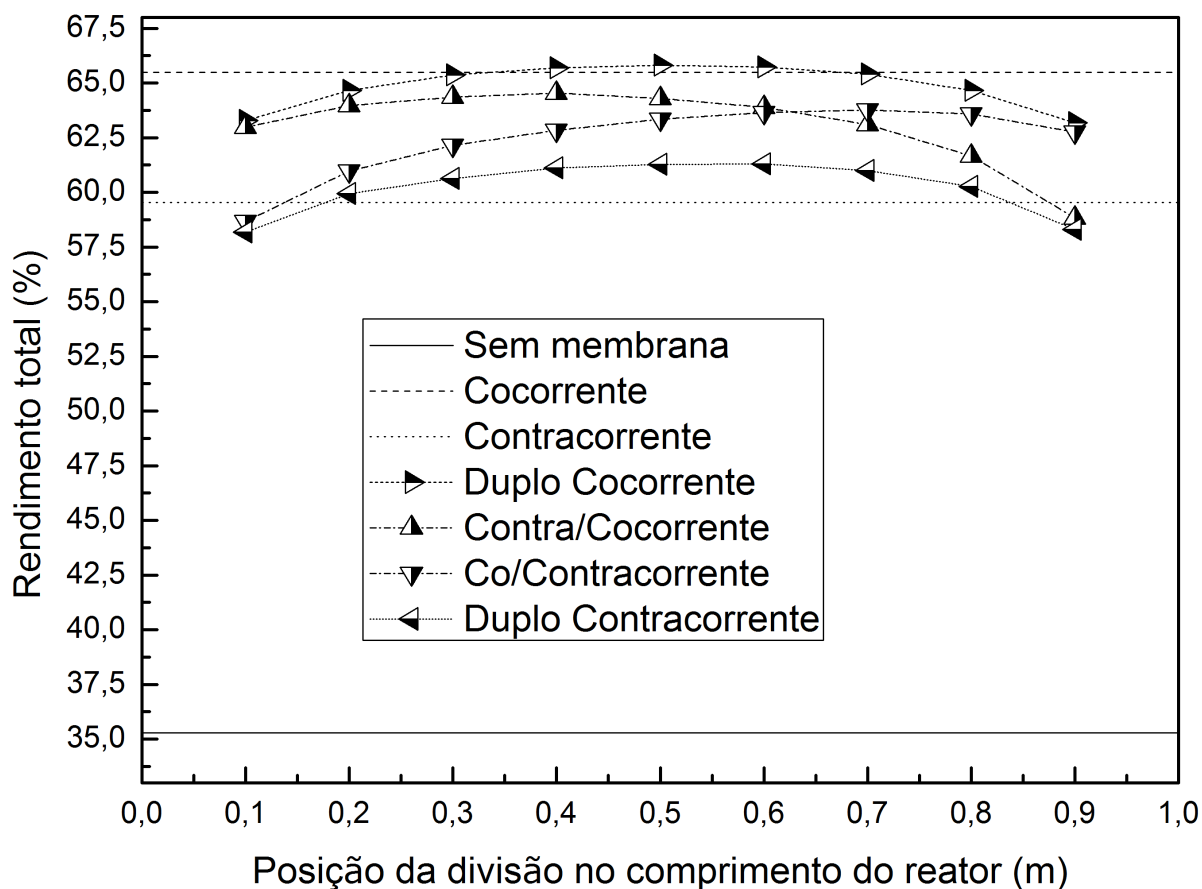


FIGURA 2.10: Rendimentos de acordo com as diferentes configurações propostas.

convencional contracorrente.

Com os resultados até agora obtidos, envolvendo a divisão do permeado com uma razão de 0,5 da quantidade total do GIA em cada uma de suas duas seções, pode-se observar que as configurações propostas tiveram valores geralmente entre os valores obtidos para os casos convencionais. Sendo que para o caso proposto de duplo concorrente obteve-se valores de conversão e rendimento ligeiramente acima do caso concorrente convencional, este que obteve os melhores valores de conversão e rendimento dentre os casos convencionais. Assim, decidiu-se testar o caso de duplo concorrente variando agora não apenas a posição de uma possível divisão no caso mas também variando a proporção de GIA em cada seção do permeado. Essa variação da proporção de gás de arraste é apresentada na seção 2.4.3.

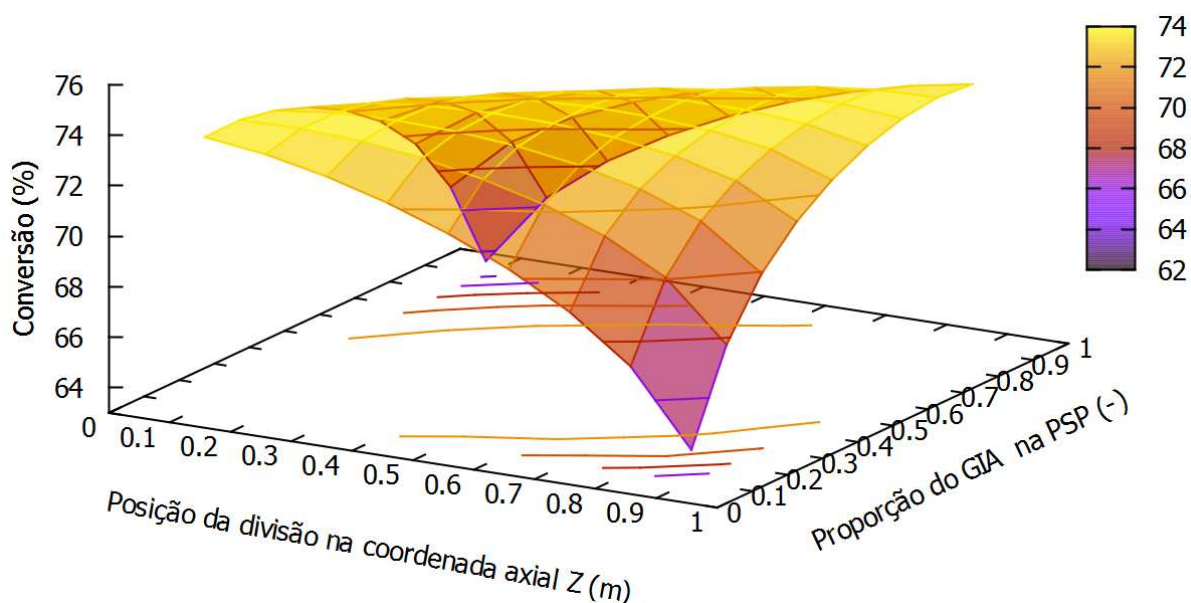


FIGURA 2.11: Conversão em função da posição da divisão e da proporção de GIA na PSP.

2.4.3 Caso III - Reator com divisão no casco (permeado) com proporções seccionais de GIA variáveis

Como na seção 2.4.2 o melhor caso proposto obtido foi o duplo concorrente, ele foi escolhido para a análise envolvendo tanto a variação da posição da divisão como a variação da proporção de GIA. Lembrando que foram aqui consideradas as proporções de forma a somarem 1, ou seja, se por exemplo na primeira seção do permeado (PSP) a proporção de GIA fosse 0,1 (ou 10 %) referente aos casos convencionais, a proporção de GIA na segunda seção seria obrigatoriamente 0,9 (90 %). As variáveis analisadas nesta seção também foram conversão, seletividade e rendimento, sendo os resultados para conversão apresentados na Figura 2.11

De acordo com a Figura 2.11 a conversão varia o redor de aproximadamente 10 % na faixa estudada e apresenta um máximo de 73,79 % no ponto de divisão de 0,4 m com uma proporção de GIA de 0,4 na PSP. Esse valor é 0,06 % mais baixo que o caso concorrente convencional. Ainda na Figura 2.11 é possível ver uma região diagonal de altos valores de conversão cruzando o gráfico da posição de divisão 0,1 m até a região de

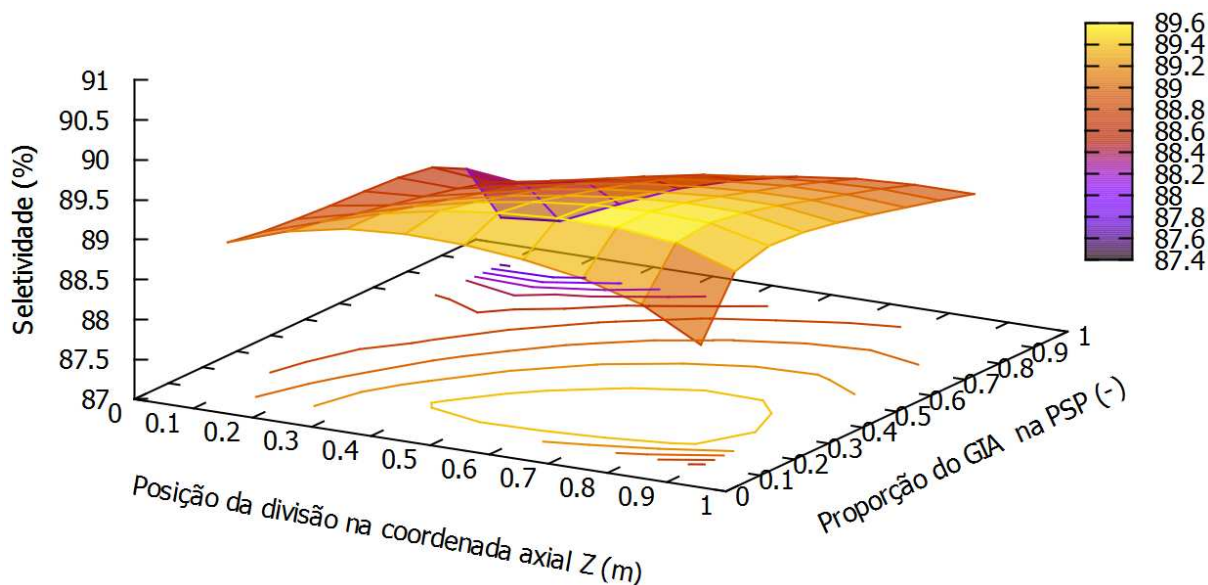


FIGURA 2.12: Seletividade em função da posição da divisão e da proporção de GIA na PSP.

proporção de 0,9 de GIA utilizado na PSP. Essa região diagonal indica uma característica do sistema de que para manter altos valores de conversão é necessário haver um aumento de GIA na PSP à medida que a posição da divisão se move em direção ao final do reator. Esse comportamento é relacionado com a remoção de hidrogênio e a direção do escoamento no permeado, assim, conforme se desloca a divisão em direção ao final do reator, será necessário mais GIA para remover o hidrogênio gerado pela reação e consequentemente alterando o equilíbrio termodinâmico da reação favorecerá uma conversão contínua de altos valores.

A seletividade em função das variáveis discutidas nesta seção é apresentada na Figura 2.12. Nela é possível observar que a seletividade varia em torno de 2 % na faixa analisada e possui um máximo de 89,56 % nas divisões em 0,7 m tanto com 0,2 e 0,3 de GIA na PSP e novamente com 89,56 % na divisão em 0,6 m com 0,2 de GIA na PSP. Também é possível ver que, para a reação considerada, as melhores seletividades são alcançadas para divisões no permeado entre 0,5 e 0,9 m e para proporções de GIA na PSP entre 0,2 e 0,3. Esse comportamento indica que quando a divisão está localizada ao redor das posições de 0,6 e 0,7 m, são necessárias a partir destes pontos, ou seja, na

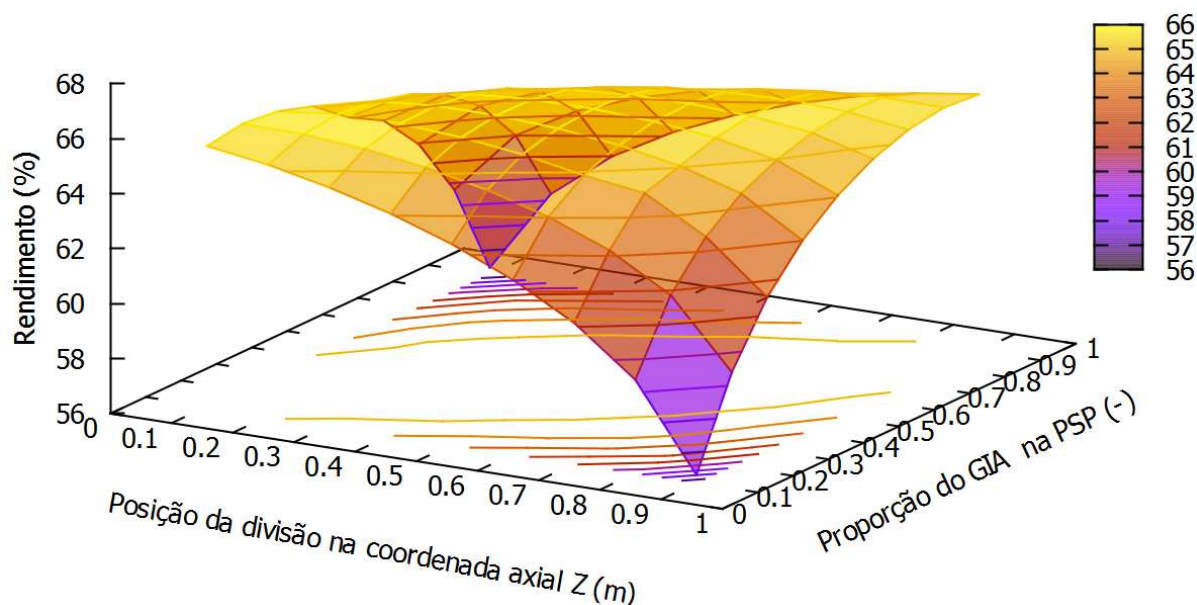


FIGURA 2.13: Rendimento em função da posição da divisão e da proporção de GIA na PSP.

segunda seção do permeado (SSP), maiores proporções de GIA para se obter valores mais altos de seletividade, sendo esta uma característica do sistema. Dessa forma, depois que a maior parte do etilbenzeno foi consumida e a reação já ultrapassou o seu limite de conversão devido à remoção de hidrogênio, os componentes se encontram na segunda metade do reator e à medida que se aproximam do final dele é necessário que haja uma força motriz para forçar um deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação na SSP considerando que já não há tanto etilbenzeno como no início do reator no retentato. Assim essa remoção utilizando maiores proporções de GIA na SSP garantem uma remoção do hidrogênio do retentato e evitam o surgimento de compostos provenientes de reações paralelas, justificando os maiores valores de seletividades.

Por fim os rendimentos são apresentados na Figura 2.13. Conforme os valores de conversão tiveram uma faixa de variação maior que a seletividade, o comportamento para os valores de rendimento foi semelhante ao da conversão. A variação para os valores de rendimento foi em torno de 9,6 % na faixa simulada e atingiu um máximo de 65,83 % tanto na posição da divisão em 0,4 m com o GIA em 0,3 quanto em 0,4 na

PSP, sendo este valor 0,34 % mais alto que o do caso concorrente convencional. Também é possível observar que existem pontos na Figura 2.13 que encontram-se acima do máximo valor obtido para o caso concorrente convencional de 65,49 %. Esses pontos variam de possíveis divisões iniciando em 0,2 m até 0,7 m com variação de GIA na PSP de 0,1 a 0,8, semelhantemente à região diagonal descrita quando analisados os dados de conversão.

2.5 Conclusão

O objetivo deste capítulo foi estudar os potenciais benefícios de mudanças na configuração do gás inerte de arraste (GIA) nos valores de conversão, seletividade e rendimento de uma reação característica estudada em reatores com membrana, a desidrogenação do etilbenzeno. As modificações propostas consistiram numa divisão do permeado em duas seções, cada qual recebendo uma fração da quantidade original de GIA.

Primeiramente, foi analisado um reator sem membrana (RSM) e, posteriormente, um reator com membrana (RCM), sem divisão. As vazões previstas indicam uma maior conversão de etilbenzeno quando simulado o RCM quando comparado com o RSM, efeito conhecidamente explicado pelo deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação de desidrogenação ocasionado pelo uso da membrana. Também é observado que esse deslocamento no equilíbrio da reação seguido de uma remoção do hidrogênio do retentato promove uma maior produção de estireno, conforme o indicado pela literatura. Os fenômenos envolvidos no sistema como transferência de calor e massa também estão condizentes com o esperado, uma vez que a reação endotérmica consome energia o modelo aponta para uma queda de temperatura e estabilização no caso do RSM e uma queda maior para o RCM, nesse último devido a maior remoção do hidrogênio do retentato.

Posteriormente, as análises feitas para uma possível divisão no permeado, mantendo-se proporções iguais de GIA em cada seção do permeado, indicam que, quando analisada a conversão, não há qualquer combinação entre as estudadas que proporcione valores de conversão maiores que o do caso concorrente convencional (sem divisão) para a reação analisada, existindo apenas uma aproximação com valores muito próximos quando considerado o caso de duplo concorrente. No caso da seletividade, a maioria dos casos apresenta valores acima do concorrente convencional, porém para a seletividade o valor mais alto obtido foi o do caso contracorrente convencional. Quanto aos valores de rendimento, é previsto pelo modelo uma região de maiores valores em relação aos casos convencionais, para as divisões em 0,4, 0,5 e 0,6 m e respectivos valores de 65,70 %, 65,81 % e 65,73 %. Esses valores foram os únicos a ultrapassar os rendimentos dos casos convencionais, e foram obtidos com a configuração de duplo concorrente.

Assim sendo, considerou-se o caso de duplo concorrente e partiu-se para a última análise deste capítulo, agora considerando tanto a variação da posição da divisão do permeado quanto a variação na proporção de GIA nas duas seções do permeado. Os resultados indicaram que nenhuma configuração proposta proporcionou valores mais altos de conversão e seletividade quando comparadas com os casos convencionais, porém para o rendimento foi possível obter valores mais altos com variação de GIA na PSP, sendo o valor mais alto obtido de 65,83 % para o rendimento com uma divisão no permeado em 0,4 m nas proporções de GIA na PSP de 0,3 e 0,4. Esse valor obtido nessa região foi 0,34 % acima do caso concorrente convencional.

Apesar de as configurações aqui propostas, de divisão e de variação do GIA nas seções do permeado, não terem apresentado resultados muito superiores em termos de rendimento para a reação estudada, essas mudanças talvez possam representar melhores resultados para outras reações. Logo, simulações considerando outras reações para esse tipo de estudo serão necessárias em trabalhos futuros.

No próximo capítulo será descrito um processo de fabricação de uma membrana composta de paládio, sendo realizada também a sua caracterização. E no capítulo subsequente a simulação da operação dessa membrana.

CAPÍTULO 3

Fabricação e caracterização da membrana composta de paládio

3.1 Introdução

Neste capítulo será apresentada a fase do trabalho relacionada à fabricação da membrana composta de paládio, ou seja, uma camada de paládio depositada sobre um suporte, que nesse estudo foi o aço inoxidável poroso. Além disso, serão expostos os resultados obtidos da primeira tentativa de fabricação (membrana original) e ainda uma parte referente à etapa de reparação da membrana (membrana reparada). Com exceção das análises feitas por MEV, todo o restante do trabalho experimental foi feito no *Worcester Polytechnic Institute* (WPI), nos Estados Unidos, sob a supervisão do professor Yi Hua Ma, também diretor do *Center for Inorganic Membrane Studies* na época e também com o auxílio dos professores assistentes Ivan Mardilovich e Bernardo Castro durante o primeiro semestre de 2014.

3.2 Fabricação da membrana original

O processo de fabricação da membrana começa conhecendo-se o seu suporte, que neste caso era de aço inoxidável poroso (PSS). Ele continha 22 cm² de área, 5,5 cm de comprimento e 1,6 mm de espessura, além de possuir uma extremidade selada. A seguir serão apresentadas as diferentes etapas do processo de fabricação de uma membrana de paládio e seu reparo.

3.2.1 Criação da barreira contra difusão intermetálica

A primeira etapa de fabricação da membrana foi a deposição de uma fina camada de γ -alumina, pela técnica *sol-gel* (BASILE *et al.*, 2008), para auxiliar na formação posterior de uma barreira contra difusão intermetálica, entre o suporte e a posterior camada de paládio depositada. Mais detalhes da preparação da dispersão *sol-gel* usada nesse trabalho são encontrados no trabalho de Bhandari e Ma (2009).

A criação dessa barreira é necessária para o uso de membranas de paládio em altas temperaturas, pois nelas ocorre um problema conhecido como difusão intermetálica, que diminui o fluxo de hidrogênio através da membrana devido a migração dos elementos do suporte para dentro da camada de paládio. Uma referência para se evitar esse problema é a temperatura de Tamman – metade da temperatura de fusão dos elementos envolvidos, em K. O paládio e o aço inoxidável possuem temperaturas de fusão de 1825,15 K e 1648,15 - 1673,15 K, respectivamente, o que fornece uma temperatura de Tamman, para a menor delas, ao redor de 550 °C. Ao se aproximar dessa temperatura, é de se esperar que alguns dos componentes do aço inoxidável se difundam no paládio. Esse problema de difusão intermetálica ocorre a partir do momento em que se aproxima dessa temperatura de Tamman, onde já existe uma certa vibração térmica. Porém, se houver uma interface entre dois metais, essa vibração térmica aumenta muito a mobilidade dos átomos metálicos junto com a sua capacidade de difusão (MARDILOVICH *et al.*, 1998). Por isso é importante criar uma barreira intermediária entre o paládio e o

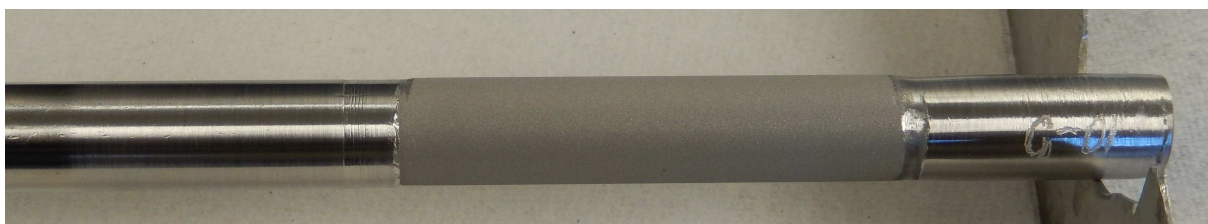


FIGURA 3.1: Suporte após calcinação.

suporte de PSS para impedir a difusão intermetálica e, conseqüentemente, a diminuição do fluxo de hidrogênio.

Depois da aplicação da técnica *sol-gel*, partiu-se para a segunda etapa, a calcinação. A etapa de calcinação, nos processos envolvendo *sol-gel*, se refere ao aquecimento do polímero contendo compostos metálicos para convertê-lo em uma rede de óxido (IUPAC, 2014). É importante salientar que o termo calcinação também é algumas vezes referido como oxidação (JACKSON; SCHUMM, 2002; AKIS *et al.*, 2003) e o primeiro trabalho a utilizar essa técnica para suporte de PSS foi o de Ma *et al.* (2000). Além disso, de acordo com Akis *et al.* (2003) essa camada de óxido formada também promove sítios ativos para a ativação e aumenta a adesão da posterior camada depositada de paládio. Eles ainda mencionam que para temperaturas de oxidação entre 400 °C e 800 °C, o tamanho dos poros e porosidade do suporte de PSS diminuem ligeiramente com o aumento da temperatura de oxidação, porém em seu trabalho também se observa que em 400 °C, 600 °C e 800 °C o ganho de massa no suporte referente à oxidação é de 0,0, 0,5 e 1,4%, respectivamente, durante 6 h, enquanto que a variação do fluxo de hélio para essas mesmas temperaturas é de 0,0, -10,4 e -73,5%. Essa diminuição do fluxo de hélio é causada pelos poros sendo bloqueados pela formação de uma camada de óxido a medida que a temperatura de oxidação é aumentada. Já para uma oxidação feita a 400 °C durante 18 h o aumento de massa foi de ~0,1% e a variação no fluxo de hélio zero. Sendo assim foi usada na fabricação da membrana uma temperatura de oxidação de 600 °C durante 12 h, cujo resultado pode ser visto na Figura 3.1.

FIGURA 3.2: Suporte após o primeiro *grading*.

3.2.2 Etapa de *Grading*

Posteriormente, foi feita a etapa de *grading*, que consiste em tornar a superfície do suporte mais lisa, através da diminuição do tamanho de seus poros, obtida via deposição sequencial de partículas grossas e finas de Al_2O_3 com pequenas deposições intermediárias de paládio (GUAZZONE, 2005). O *grading* utilizado no preparo da membrana foi similar ao descrito por Guazzzone (2005). Porém neste trabalho utilizaram-se tamanhos de partículas diferentes, sendo os poros do suporte primeiramente preenchidos com uma mistura de partículas de Pd/ γ -alumina (com 2% de Pd em peso) de 3 a 4 μm . Em seguida o processo foi repetido com partículas de Pd/ γ -alumina (com 2% de Pd em peso) de 0,6 μm . Concluído o primeiro *grading*, mostrado na Figura 3.2, a membrana foi polida duas vezes com uma lixa 1500, para uniformizar o tamanho dos picos remanescentes na superfície do substrato, conforme apresentado na Figura 3.3. Depois repetiu-se o processo de *grading* e o de polimento mais uma vez, sendo o porque dessa repetição explicado na subseção 3.2.5. O resultado final exposto na Figura 3.4.

3.2.3 Ativação do suporte PSS

Concluídas as etapas anteriores, a próxima foi realizar a ativação, que tem por objetivo semear o suporte PSS com núcleos de paládio para iniciar posteriormente a deposição química (ou autocatalítica) de paládio mais rapidamente. Foram preparadas soluções usando 0,1 g/L de cloreto de estanho (II) di-hidratado e cloreto de paládio (II)



FIGURA 3.3: Suporte após primeiro polimento.

FIGURA 3.4: Suporte após segundo *grading* e polimento.

individualmente em 0,01 M de HCl (MA *et al.*, 2004). A ativação realizada neste trabalho consistiu em mergulhar o suporte primeiramente numa solução 1 M de HCl durante 5 min, depois ele foi colocado em água deionizada para enxague, seguido de imersão na solução de cloreto de estanho durante 5 min, posteriormente por 2 min num frasco e depois noutro por 3 min, ambos com água deionizada, sendo deixado posteriormente imerso em cloreto de paládio por 5 min, a seguir em uma solução de 0,01 M de HCl por 2 min e por fim em água deionizada durante 3 min, conforme apresentado na Figura 3.5. Um ciclo de ativação foi considerado a partir da imersão em cloreto de estanho até o enxague final em água deionizada durante 3 min. O objetivo dos primeiros 5 min em HCl 1 M foi aumentar a rugosidade da superfície do suporte PSS e iniciar sua

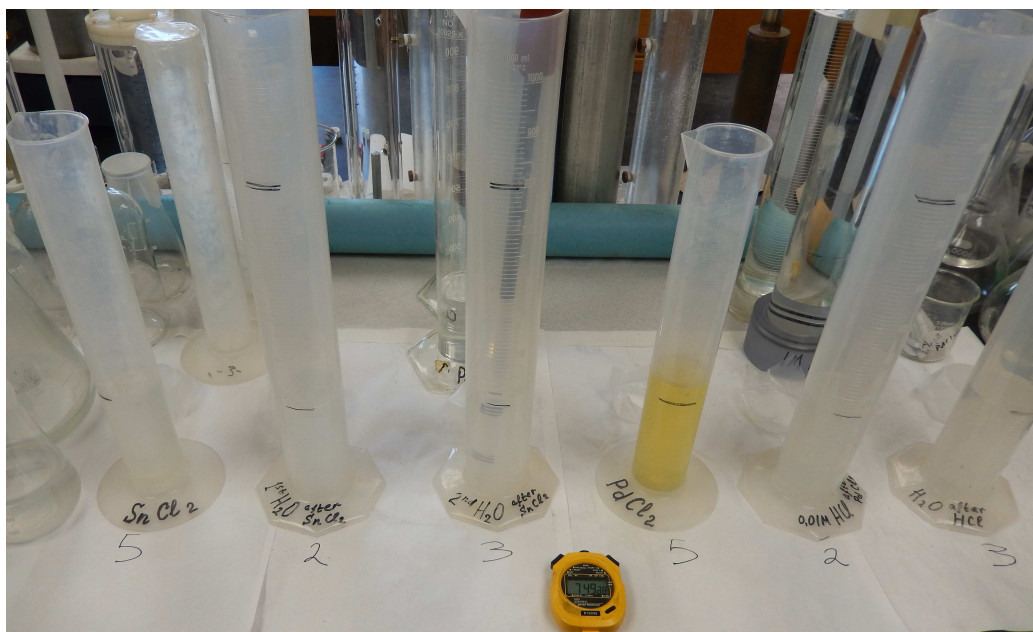


FIGURA 3.5: Suporte na primeira tentativa de ativação para posterior deposição da camada de paládio.

pré-ativação (MARDILOVICH *et al.*, 1998). A função do cloreto de estanho é sensibilizar o suporte, já a subsequente imersão em água deionizada inicia uma hidrólise parcial de Sn^{2+} que forma hidroxicloretos de estanho, que por sua vez se ligam fortemente à superfície como uma camada na ordem de alguns Ångströms. Por sua vez a função do banho em cloreto de paládio é semear os núcleos de paládio no suporte, na sequencia o suporte é imerso numa solução de 0,01 M de HCl para prevenir a hidrólise de íons de Pd^{2+} (MA *et al.*, 2000).

3.2.4 Deposição Química ou Autocatalítica

Com a remoção do defeito e tratamento com ácido fosfórico, optou-se por repetir a ativação, por 3 ciclos, seguida de deposição química durante 1h30 somente na juntas, ou seja nas áreas de início e fim da parte porosa do suporte, com o objetivo de já iniciar o crescimento de grãos de paládio naquelas regiões e cobrir qualquer tipo de falha existente. Após, foram feitas mais três novas etapas de *grading* seguidas de mais

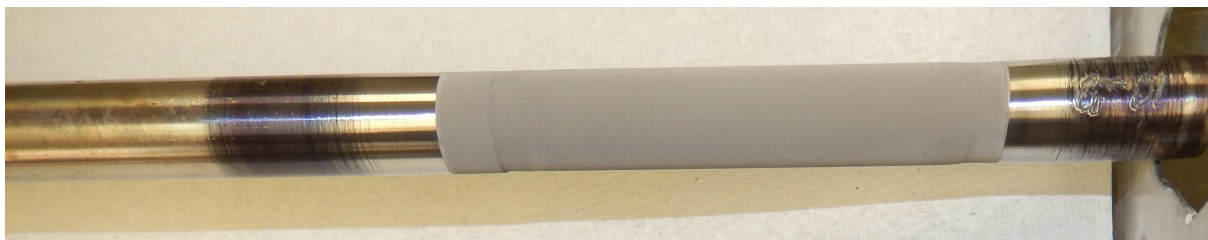


FIGURA 3.6: Membrana original obtida após a deposição.

três etapas de deposição, cada uma precedida por uma etapa de ativação do suporte, desta vez em toda a área porosa do suporte.

No caso da membrana fabricada neste trabalho a deposição de paládio sobre o suporte se deu através da imersão do suporte ativado durante 1h30, imediatamente após a ativação, na solução de deposição. A solução era composta por componentes com diferentes funções: componente responsável por fornecer paládio à solução, que foi o $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, o agente complexante foi o Na_2EDTA , o agente redutor foi a hidrazina (N_2H_4), o agente estabilizante foi o hidróxido de amônio (NH_4OH). Mais detalhes sobre a forma de preparo da solução de deposição podem ser encontrados em Ma *et al.* (2000). A membrana original (primeira obtida com sucesso) após a deposição, ainda sem polimento e sem nenhum defeito aparente, é apresentada na Figura 3.6.

3.2.5 Teste de vazamento com hélio

Em todas etapas de fabricação da membrana foi realizado um teste de vazamento com hélio, para se verificar o efeito das diferentes etapas na diminuição da sua difusão através do poros até se atingir uma camada densa de paládio. Esse teste consistiu em se colocar a extremidade selada da membrana dentro de um módulo de aço inoxidável denso e sua outra extremidade conectada com um medidor de vazão. Dentro do módulo denso era injetado hélio a fim de se criar uma diferença de pressão entre o lado externo e interno da membrana, onde a diferença criada entre os dois lados variava de uma pressão manométrica de valores menores a maiores que 1 atm. Portanto, com alguns pontos ao redor desse valor se calculou o fluxo de hélio para $\Delta P = 1 \text{ atm}$



FIGURA 3.7: Módulo de teste de vazamento.

para todas as etapas do processo de fabricação. A Figura 3.7 ilustra o sistema de testes de vazamento.

O primeiro teste de vazamento realizado foi com o suporte puro, sem nenhum tipo de tratamento, no qual o fluxo de hélio através dos poros da membrana foi de $1199,95 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Após o processo de oxidação o fluxo decaiu para $914,92 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ devido à formação da barreira de difusão intermetálica. Depois do primeiro *grading* o fluxo caiu para $4,62 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ devido ao cobrimento dos poros com as partículas de alumina, depois do primeiro polimento subiu para $338,78 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ e após o segundo para $668,32 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ devido à remoção de parte da camada de alumina. Como o fluxo de hélio não estava suficientemente baixo após o primeiro *grading* e polimentos, ou seja não havia coberto adequadamente os poros do suporte, optou-se por repetir o *grading* seguido de uma etapa de polimento cujos resultados foram $2,77$ e $8,33 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$, respectivamente. Após um defeito surgido e seu respectivo tratamento, a vazão de hélio para o suporte tratado foi de $802,34 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Depois da deposição nas juntas a quantidade de hélio passando pela parte porosa do suporte caiu, um pouco, para $750,55 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ e depois das três etapas do *grading* o fluxo caiu sucessivamente para $291,79 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$, $263,07 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ e $227,26 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$, respectivamente. Nas etapas finais de deposição química, os valores do fluxo de hélio caíram após cada deposição para $0,28 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$, $0,22 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ e $0,08 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$, sendo este último igual a $0,0067 \%$ do valor inicial, sendo considerado assim suficiente para prosseguir para a

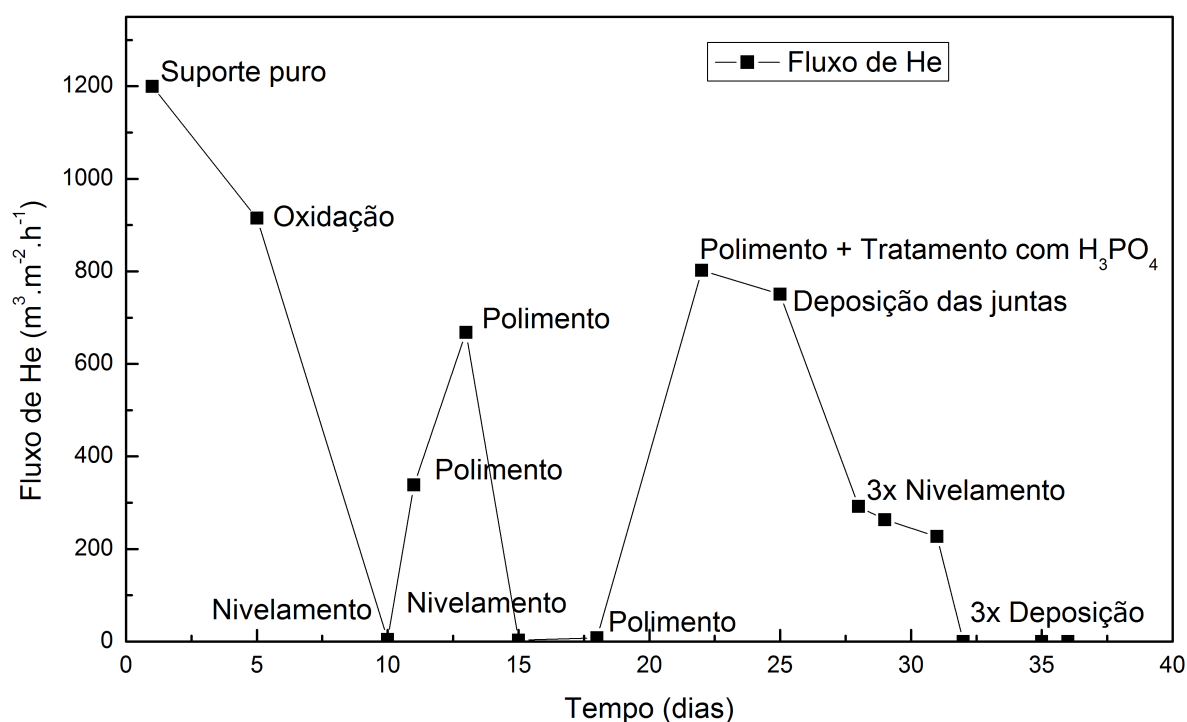


FIGURA 3.8: Dados do teste de vazamento.

próxima etapa onde foi testada sua permeação ao hidrogênio e seletividade. A Figura 3.8 apresenta esses resultados em função dos dias corridos de experimentos.

3.3 Módulo de teste de permeação

Após a membrana original ter sido fabricada, ela foi testada num sistema similar ao descrito por Mardilovich *et al.* (1998), porém utilizando apenas hidrogênio, hélio e sem o uso de um cromatógrafo gasoso, conforme apresentado na Figura 3.9. Tal sistema é composto por um módulo que consiste em um tubo de aço inóx, semelhante ao utilizado para o teste de vazamento com hélio descrito na Figura 3.7, dentro do qual é inserida a membrana. Esse módulo possui três aberturas. Uma de entrada e uma de saída de gás além de uma que é conectada a um tubo secundário. O tubo secundário se conecta diretamente com a membrana e é através dele que um termopar e tubo de gás de purga (gás de arraste) são colocados dentro da parte interna do suporte

da membrana. O gás de purga possui duas funções: evitar o acúmulo de hidrogênio na superfície interna da membrana (no interior do suporte, uma vez que a camada de paládio foi depositada na parte externa do suporte) e com isso prevenir o fluxo inverso de hidrogênio na membrana; a outra função é de se utilizar o gás de purga para evitar a oxidação da parte interna do suporte da membrana, já que durante o período de aquecimento poderia haver o oxigênio do ar no sistema. A sua vazão de hélio constante foi de 238 SCCM (do inglês *Standard Cubic Centimeters per Minute*), ou $0,014307 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, para quase todo o tempo dos testes de permeação, exceto quando se media a permeação de hélio.

As demais entradas do módulo são as de entrada e saída do retentato. A de entrada é conectada a um tubo proveniente de um tanque de gás, hélio ou hidrogênio, sendo que entre o tanque e a entrada do módulo existe uma válvula de controle de pressão, que regulará a pressão desejada no retentato. Já a saída do módulo é conectada a um tubo que por sua vez é conectado a um medidor de vazão.

Com todo o sistema conectado, ele foi iniciado. Os primeiros testes consistiram em fluir hélio pelo sistema à temperatura ambiente. Após a verificação de que não houvesse nenhum tipo de vazamento indesejado no sistema, iniciava-se o aquecimento do sistema. O aquecimento nesse estudo era composto de dois estágios intermediários antes da temperatura final, o primeiro era abaixo do limite de 300°C para a difusão do hidrogênio em paládio, conforme mencionado na seção 1.2, em 150°C . Esse primeiro estágio permitia testar o sistema já com o aquecimento funcionando e estabilizado para poder prosseguir para o próximo nível de temperatura. O segundo nível de temperatura era em 350°C já acima do limite anteriormente mencionado, o que permitia se iniciar o uso de hidrogênio no sistema, e fazer alguns testes preliminares de permeação de hélio e seletividade antes de se prosseguir para a temperatura desejada de operação. Como se sabe que a temperatura de Tamman para o aço inoxidável, mencionada na seção 3.2, é de aproximadamente 550°C , escolheu-se para esse trabalho a temperatura de análise de permeação de hidrogênio de 450°C . Ao final dos testes de permeação

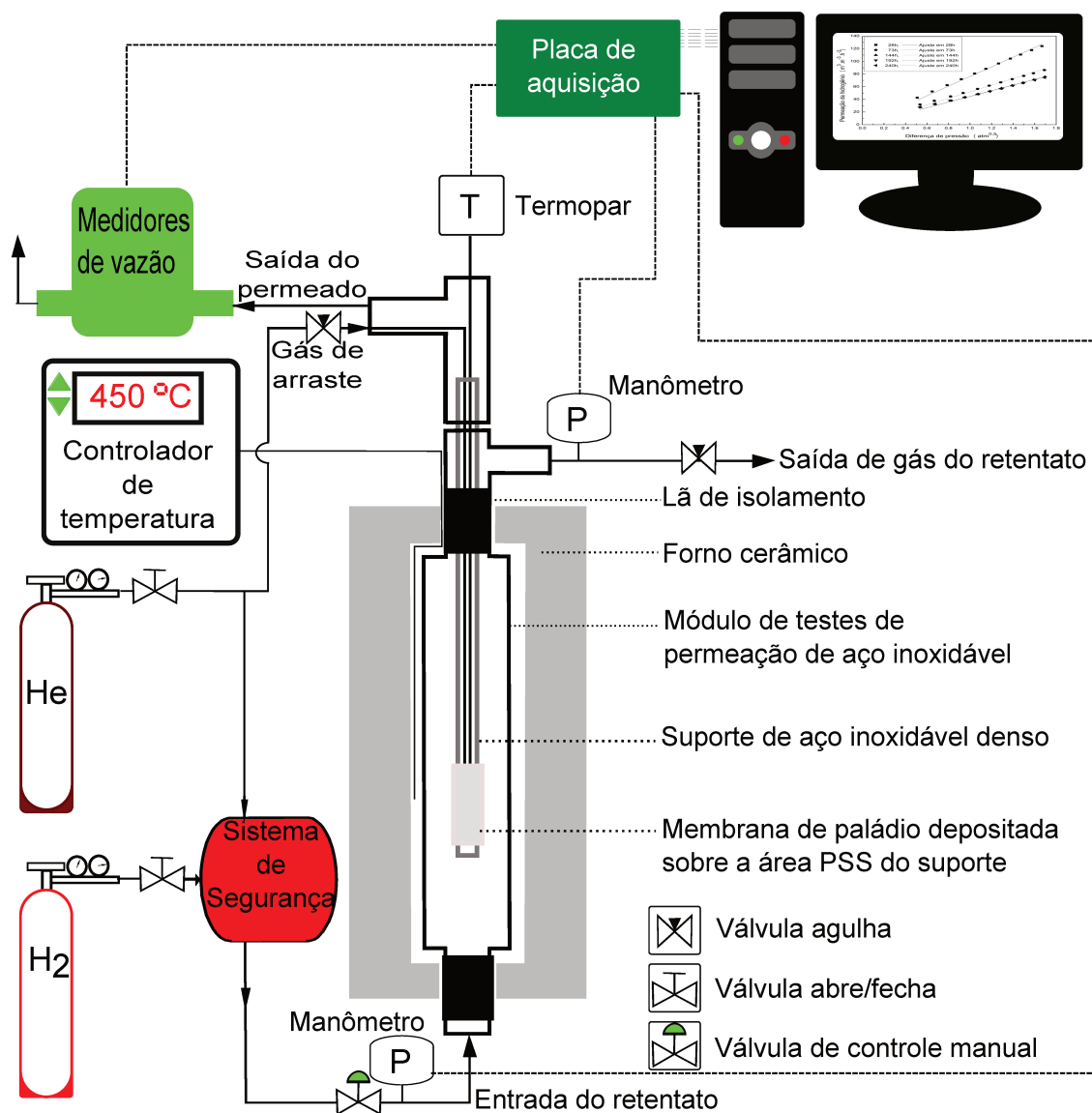


FIGURA 3.9: Sistema utilizado para testar a permeação da membrana e sua seletividade.

se optou por resfriar o sistema até a temperatura ambiente em dois estágios, também a 350 °C, desligando o hidrogênio e substituindo sua vazão por hélio, depois para e 150 °C e por fim até a temperatura ambiente.

3.4 Metodologias de análise

Nesta seção serão apresentadas as metodologias empregadas nos procedimentos para operar o sistema de teste da membrana e também as fórmulas utilizadas para calcular as suas propriedades. As propriedades calculadas da membrana foram: a sua espessura, seletividade e permeação.

3.4.1 Análise gravimétrica

A espessura final da membrana, após a reparação, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), porém ao longo da primeira tentativa de fabricação foi preciso obter uma estimativa rápida da espessura do filme depositado de paládio para saber se era necessário fazer novas deposições. O método utilizado para essa estimativa foi a análise gravimétrica devido a sua simplicidade e praticidade, conforme apresentado pela Equação 3.1 (AUGUSTINE, 2013).

$$\delta_{Pd} = \frac{\Delta w}{A \rho_{Pd}} \frac{10^4 \mu\text{m}}{\text{cm}} \quad (3.1)$$

Nomenclatura

δ_{Pd}	Espessura da camada depositada	[μm]
Δw	Variação de massa	[g]
A_d	Área de deposição	[cm^2]
ρ_{Pd}	Densidade do paládio	[g cm^{-3}]

3.4.2 Definição de seletividade da membrana

A seletividade, também conhecida como fator de separação ideal, é calculada como a razão entre os fluxos dos componentes de interesse i e j (MARDILOVICH *et al.*, 1998), neste caso H_2 e He , conforme a Equação 3.2. Neste trabalho as seletividades foram consideradas às mesmas temperatura e pressão, sendo a diferença de pressão utilizada de $\Delta P = 1$ atm, conforme também utilizado no trabalho de Guazzone e Ma (2008).

$$Seletividade_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} = \frac{J_{H_2}}{J_{He}} \quad (3.2)$$

Nomenclatura

J_{H_2}	Fluxo de hidrogênio	$[m^3 m^{-2} h^{-1}]$
J_{He}	Fluxo de hélio	$[m^3 m^{-2} h^{-1}]$

3.4.3 Permeação da membrana

Dentre as diferentes etapas do processo de solução-difusão do hidrogênio no paládio, se a sua difusão através da rede cristalina de paládio é a etapa dominante diz-se que a lei de Sieverts (detalhada na seção 1.3.3) é válida com o valor de n igual a 0,5 na Equação 3.3. Nesse trabalho o valor da permeação de hidrogênio P_{H_2} foi calculado considerando a Lei de Sieverts válida.

$$J_{H_2} = P_{H_2} (p_{H_2,R}^n - p_{H_2,S}^n) \quad (3.3)$$

Existe outra forma de calcular a P_{H_2} via equações empíricas em função da difusividade do hidrogênio no paládio, da temperatura e da espessura da camada de paládio (HERMANN *et al.*, 1997), porém neste capítulo ela será determinada experimentalmente considerando a Equação 3.3, que é uma forma oriunda da Equação 1.9.

Nomenclatura

P_{H_2}	Permeação de hidrogênio	$[m^3 m^{-2} h^{-1} atm^{-0,5}]$
P_{He}	Permeação de hélio	$[m^3 m^{-2} h^{-1} atm^{-1}]$
n	Expoente da força motriz	$[-]$
$p_{H_2,R}$	Pressão parcial do hidrogênio no retentato	$[atm]$
$p_{H_2,S}$	Pressão parcial do hidrogênio no permeado	$[atm]$
$p_{He,R}$	pressão parcial do hélio no retentato	$[atm]$
$p_{He,S}$	pressão parcial do hélio no permeado	$[atm]$

No caso do hélio, seu mecanismo de difusão através da membrana não se dá por solução-difusão no paládio, mas sim através das falhas do filme de paládio, seu valor n é considerado 1 de acordo com a Equação 3.4

$$J_{He} = P_{He} (p_{He,R} - p_{He,S}) \quad (3.4)$$

3.5 Resultados da membrana original

3.5.1 Análise gravimétrica e dados de permeação

A análise gravimétrica executada utilizando a Equação 3.1 estima uma espessura da membrana original de 11,3 μm . Essa técnica não é muito precisa, pois leva em conta apenas a massa de paládio ganha pela área superficial da parte porosa da membrana, ou seja, não permite saber mais detalhes sobre a morfologia da camada depositada. Ainda assim é uma técnica importante, uma vez que permite uma rápida estimativa da espessura camada depositada de paládio. Como foi aplicada a etapa de polimento na membrana após a deposição química, será considerado que essa espessura de 11,3 μm será constante ao longo de toda a membrana.

Concluída a etapa de fabricação da membrana original, também foi avaliada sua permeação, para posterior determinação da seletividade, durante aproximadamente 275 h com pontos de coleta em 28, 73, 144, 192 e 240 h. Os resultados foram obtidos indiretamente, ou seja, utilizaram os dados das medições das diferenças de pressões

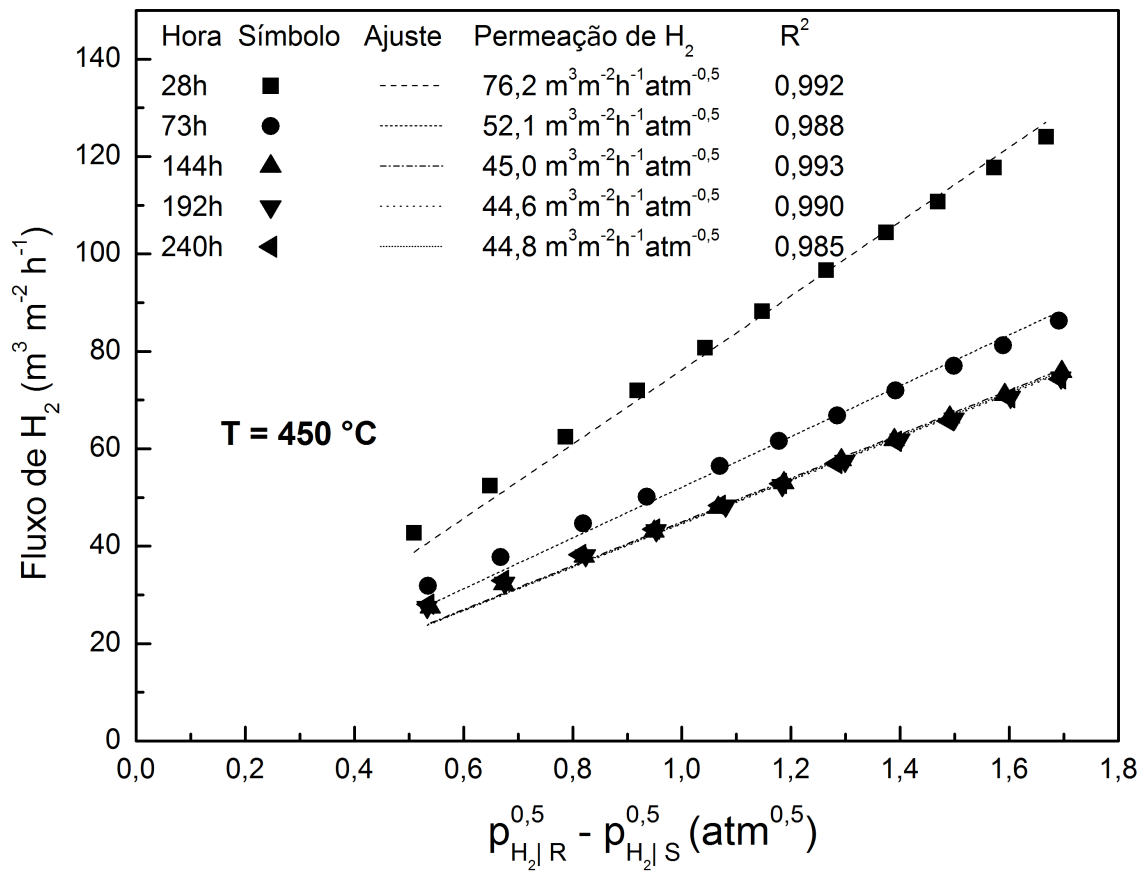


FIGURA 3.10: Permeação de hidrogênio da membrana original calculada pela Equação 3.3.

parciais entre os lados da membrana e fluxo dos componentes, hidrogênio e hélio, juntamente com as Equações 3.3 e 3.4 com para calcular as suas permeações. A Figura 3.10 apresenta esses resultados de permeação de hidrogênio.

A permeação do hidrogênio calculada por um ajuste linear, de acordo com a Equação 3.3, forneceu os valores de 76,2, 52,1, 45,0, 44,6 e 44,8 m³ m⁻² h⁻¹ atm^{-0,5} para os intervalos de 28, 73, 144, 192 e 240 h, respectivamente. Percebe-se que no início do teste a permeação de hidrogênio é alta comparada com seus valores posteriores, sendo que ela decai e estabiliza ao em torno de 45 m³ m⁻² h⁻¹ atm^{-0,5} após 144 h.

Para o cálculo da permeação de hélio também foi empregado um ajuste linear de seus dados de fluxo pela membrana em função de sua pressão parcial, conforme a

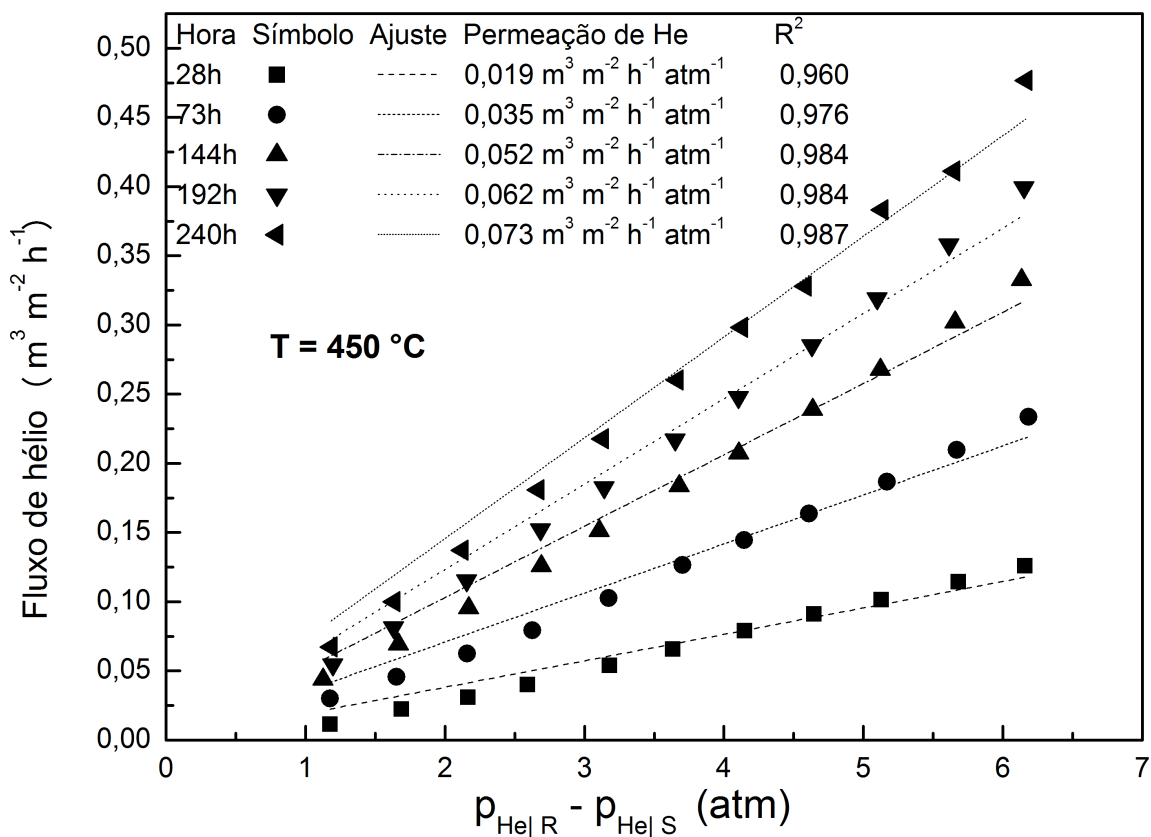


FIGURA 3.11: Permeação de hélio calculada pela Equação 3.4.

Equação 3.4, sendo seus dados de permeação apresentados na Figura 3.11. Seus valores de permeação, também calculados para 28, 73, 144, 192 e 240 h foram de 0,019, 0,035, 0,052, 0,062 e 0,073 m³ m⁻² h⁻¹ atm⁻¹, respectivamente.

Ao se analisar os dados provenientes das Figuras 3.10 e 3.11 pode-se observar um decaimento da permeação de hidrogênio ao longo do período de análise, ao mesmo tempo que se observa um aumento da permeação de hélio. Um provável explicação para esse fato é uma deterioração da membrana levando ao surgimento de falhas na camada de paládio. Em relação à permeação de hidrogênio, parece ter havido um aumento da resistência ao seu fluxo pela membrana, isso pode ter sido ocasionado por contaminação na superfície da membrana, ou seja, havendo contaminantes sobre o paládio, isso impediria o transporte do hidrogênio gasoso até a superfície do paládio e

por consequência diminuiria sua permeação. Outra possível causa dessa diminuição de permeação é relacionada com o rearranjo da interface Pd/PSS com o resto da camada ativada conforme explica Mardilovich *et al.* (1998), sendo que sem seu trabalho esse período de rearranjo interfacial se deu ao longo de aproximadamente 50 h para uma membrana similar à estudada neste trabalho.

Já no caso do hélio, como seu mecanismo de permeação se dá através de ocasionais falhas na membrana, e não por solução-difusão, a única explicação para seu aumento de permeação ao longo do período analisado é de que houve falhas estruturais na camada de paládio ao longo do período analisado e seu surgimento se deu de forma crescente, uma vez que o aumento da permeação de hélio foi consecutivo, sem se estabilizar. Num primeiro momento poderia se pensar que um aumento dessas falhas poderia também contribuir para um aumento da permeação de hidrogênio, porém deve se lembrar que a quantidade de hidrogênio permeado é muito maior que a de hélio, uma diferença de 3 ordens de grandeza, sendo que, mesmo com o surgimento dessas falhas na membrana, isso representaria muito pouco na permeação do hidrogênio.

3.5.2 Dados de seletividade

Além dos dados obtidos de permeação foi também avaliada a sua seletividade comparando a razão dos fluxos de hidrogênio e hélio, conforme a Equação 3.2. Além da permeação cair, sua seletividade também decaiu rapidamente, no início de 1651,5 em 28 h, para 609,3 em 73 h, depois 361,5 e 299,4 para 144 e 192 h, respectivamente, sendo que a seletividade final foi de 254,6 após 240 h conforme apresentado na Figura 3.12. Essa redução de seletividade ocorre provavelmente devido a algum defeito na camada de paládio.

Como a seletividade considera a razão entre o fluxo de hidrogênio sobre o de hélio e estes fluxos são diretamente proporcionais às permeações dos componentes, pode se inferir que essa queda na seletividade, mantida uma mesma força motriz ΔP constante entre os dois lados da membrana, é devida à diminuição da permeação de

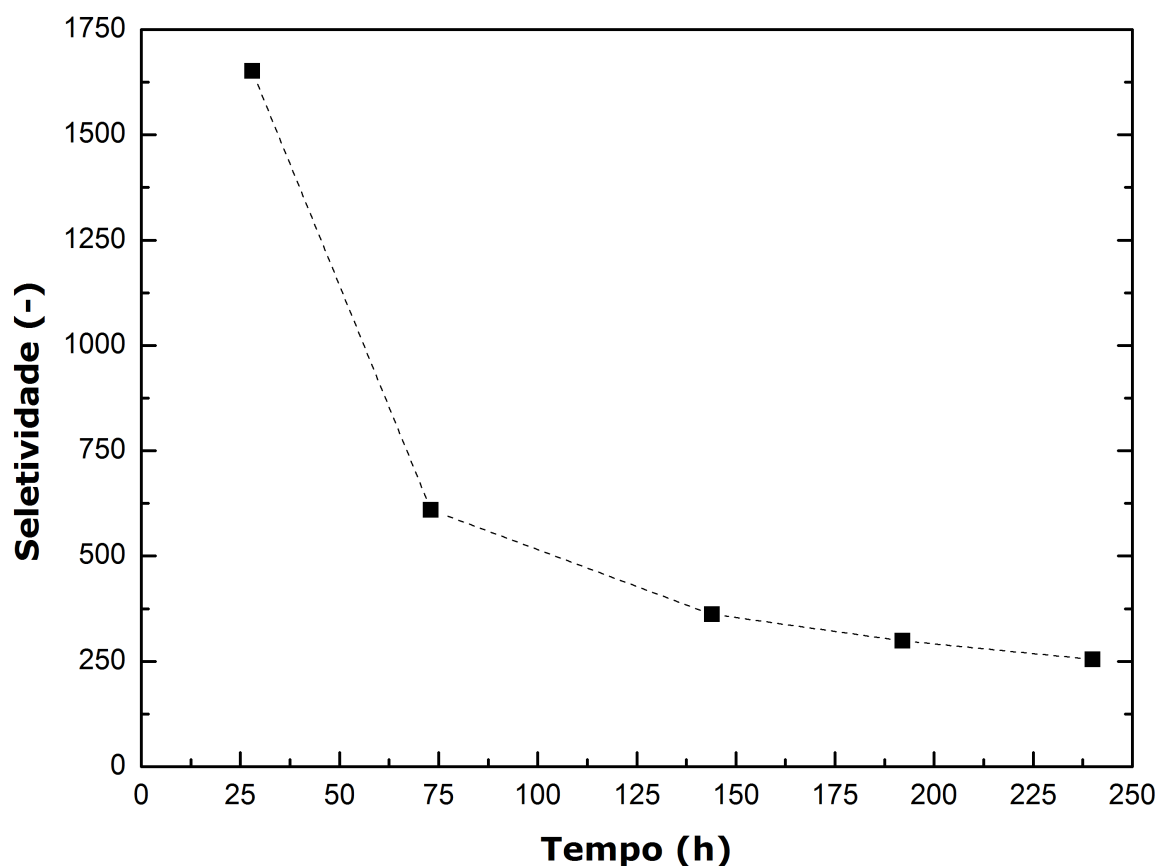


FIGURA 3.12: Seletividade da membrana original.

hidrogênio ou ao aumento da permeação de hélio ou ambos os efeitos simultaneamente. De acordo com a Figura 3.10 sabe-se que a permeação de hidrogênio diminuiu de início em $76,2$ para $44,8 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-0,5}$ no final, representando uma redução de $41,2 \%$ considerando $n = 0,5$. Já a permeação de hélio aumentou de $0,019$ para $0,073 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$, ou seja, um aumento de mais de 284% . Essa maior contribuição do hélio para reduzir a seletividade é provavelmente devido a uma falha na camada de paládio já que seu mecanismo de permeação pela membrana é através das falhas da camada de paládio e não difundindo por ele, o que reforça as suspeitas levantadas no parágrafo anterior sobre a existência de possíveis falhas na membrana.

Sabendo do forte indício da membrana original apresentar falhas, decidiu-se

repará-la para testar se uma nova deposição seria o suficiente para prevenir o vazamento de hélio. Impedindo o vazamento de hélio teoricamente se obteria uma alta seletividade, mesmo que a permeação de hidrogênio decaísse quando comparada com a da membrana original devido à nova espessura da camada de paládio.

3.6 Membrana reparada e seus resultados

Para a reparação da membrana original decidiu-se aplicar apenas as etapas de ativação e deposição química, uma vez que a membrana já continha uma camada de paládio depositada previamente sobre o suporte. Essa nova camada de paládio depositada foi resultado de um ciclo de ativação seguido de uma deposição química, depois novamente mais uma etapa de ativação seguida de deposição, sendo as etapas de deposição ocorreram durante 1h30, cada uma. A membrana reparada é apresentada na Figura 3.13.



FIGURA 3.13: Membrana reparada.

Após o término do reparo da membrana, seus dados de permeação foram coletados e calculados após 68, 165 e 180 h, sendo apresentados na Figura 3.14. Nesse caso a permeação de hidrogênio para a membrana reparada em 450 °C é menor do que a da membrana original. Para a membrana reparada considerando $n=0,5$ a permeação de hidrogênio se mantém ao redor de $18,4 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-0,5}$ para quase todo o tempo e decai para $16,9 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-0,5}$ ao final do teste. Essa diminuição de permeação da membrana reparada quando comparada com a original é devido ao fato de que, com uma nova deposição de paládio, a camada de paládio ficou mais espessa, já que o fluxo

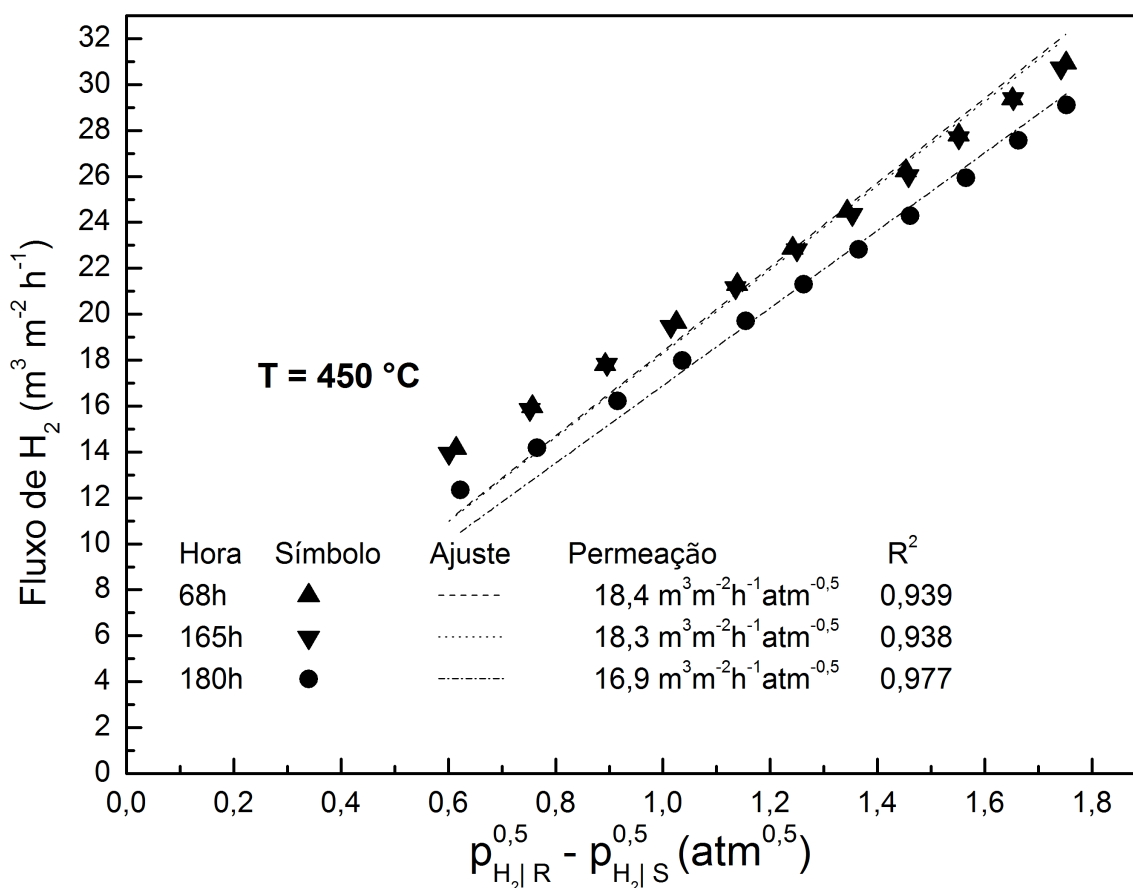


FIGURA 3.14: Permeação de hidrogênio da membrana reparada calculada pela Equação 3.3.

de hidrogênio pela membrana é inversamente proporcional à espessura da camada de paládio, conforme indicado na Equação 1.9.

No caso do hélio, não foi detectado qualquer fluxo seu através da membrana, o que indica que a recuperação da membrana foi eficaz, o que garantiu uma seletividade infinita, ou seja, se for considerada a Equação 3.2 com nenhum hélio passando pela membrana, ou seja $J_{He} = 0$, seu valor de seletividade tende ao infinito.

Até agora sabe-se se existem indícios de falhas na camada de paládio da membrana original, seja pela diminuição da permeação de hidrogênio ou pelo aumento da permeação de hélio e consequente diminuição da seletividade. Também sabe-se que a estimativa da primeira camada de paládio depositada (da membrana original)

corresponde a aproximadamente $11,3\ \mu\text{m}$ e que qualquer valor acima disso representará a camada de paládio depositada posteriormente, ou seja, para a membrana reparada. Uma análise que permite analisar essas características da membrana, incluindo a busca por falhas e determinar a sua espessura final com mais precisão, é a por MEV.

3.7 MEV da membrana

A análise por MEV permitirá analisar se existiram falhas na membrana original e ainda estimar com precisão a espessura final da membrana reparada, já que a chamada membrana reparada nada mais é do que a própria membrana original após ter recebido mais duas deposições de paládio.

Nessa análise, foram utilizadas 5 amostras, após as medições de permeação. O método de preparo das amostras consistiu em cortar a membrana transversalmente numa serra circular em cinco trechos diferentes, resultando em 5 amostras de seções transversais da membrana reparada. Posteriormente as amostras foram inseridas em um molde plástico para que pudessem ser polidas até atingirem o polimento necessário para proceder para as análises MEV. Elas foram polidas com diferentes tipos de lixa, começando com lixa número 60, depois 240, 320, 600, 800 e 1200. Após término do preparo das amostras, elas foram enviadas para análise MEV, resultando nas Figuras 3.15, 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19 que apresentam uma vista transversal da membrana. As listas amarelas que aparecem nas figuras foram utilizadas para medir a espessura final da camada de paládio, todas elas possuem uma distância de $20\ \mu\text{m}$ entre si.

Nas Figuras 3.15, 3.17 e 3.19 é possível visualizar pequenas falhas, porém são nas amostras das Figuras 3.16 e 3.18 que as falhas mais se destacam. Como a média final da membrana, considerando todas as medições nas diferentes amostras, é igual a $13,4 \pm 1,3\ \mu\text{m}$, mesmo se se for considerada a espessura no seu limite inferior do desvio padrão, ela ainda é maior que a espessura estimada por análise gravimétrica, $11,3\ \mu\text{m}$. E mesmo observando atentamente as falhas encontradas nas figuras, observa-se que

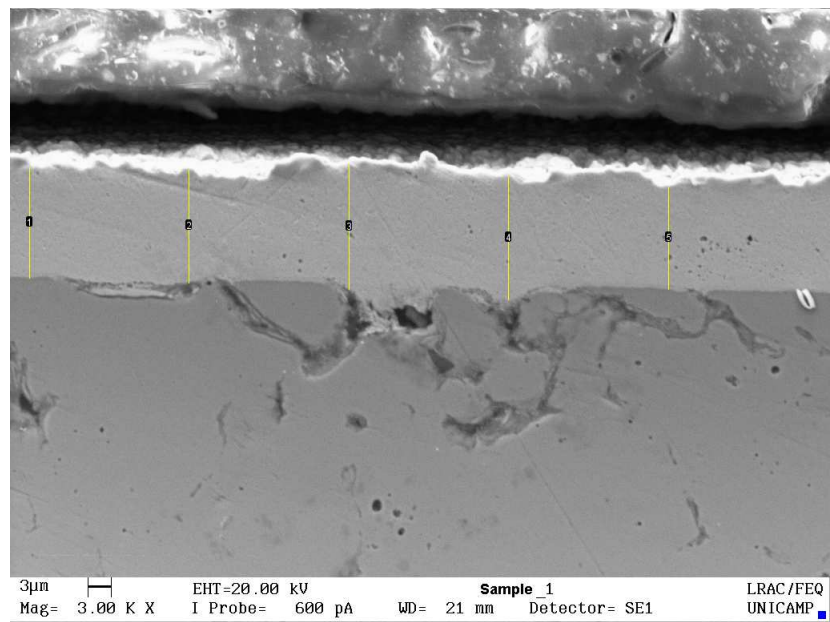


FIGURA 3.15: Seção transversal da amostra 1 da membrana reparada.

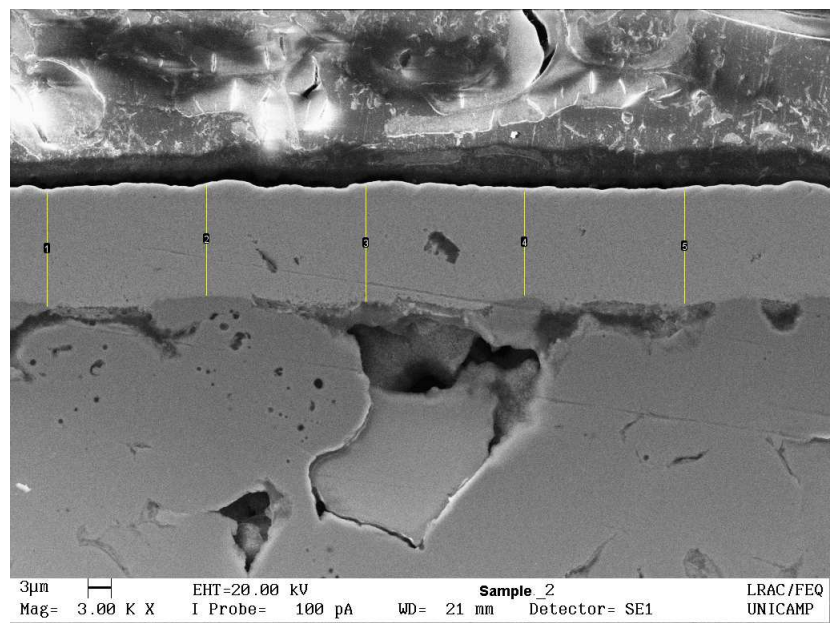


FIGURA 3.16: Seção transversal da amostra 2 da membrana reparada.

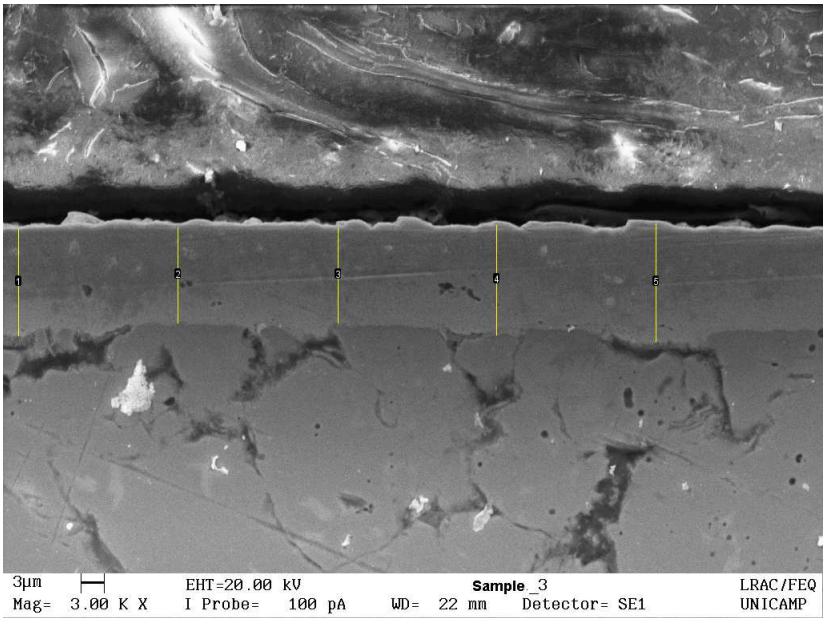


FIGURA 3.17: Seção transversal da amostra 3 da membrana reparada.

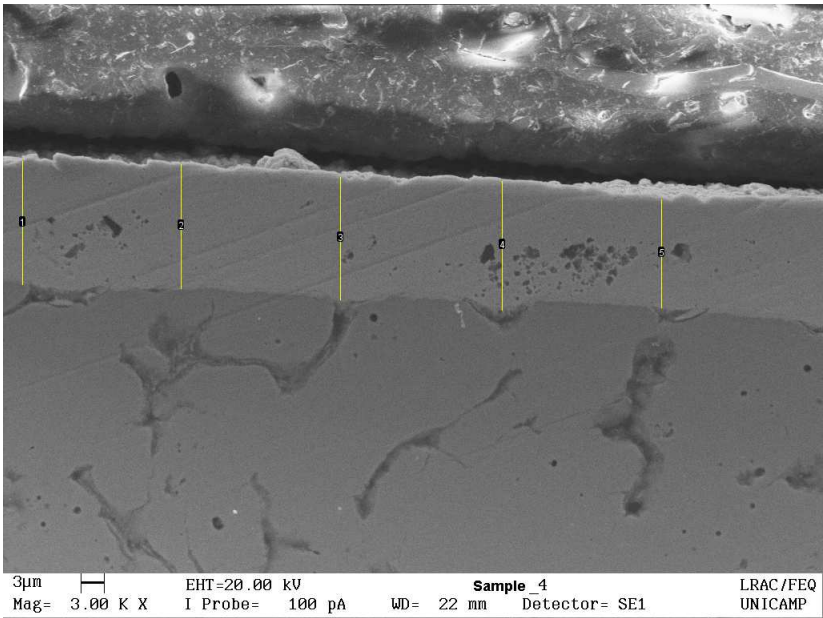


FIGURA 3.18: Seção transversal da amostra 4 da membrana reparada.

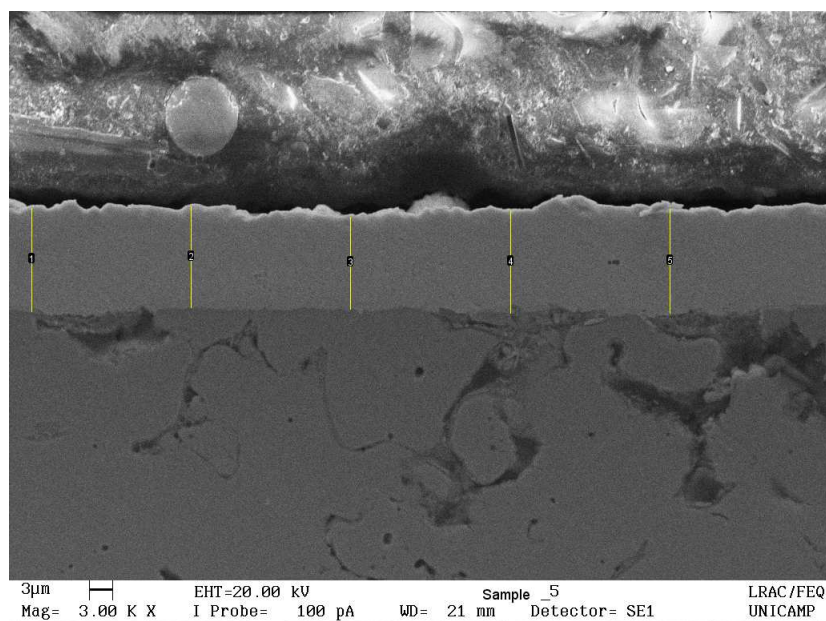


FIGURA 3.19: Seção transversal da amostra 5 da membrana reparada.

todas elas estão abaixo do limite estimado da espessura para a membrana original, de $11,3\ \mu\text{m}$. Assim, as Figuras 3.15-3.19 confirmam a hipótese da existência de falhas, principal motivo pelo aumento da permeação de hélio e diminuição da seletividade, na membrana original.

Uma possível explicação para o surgimento dessas falhas pode ter sido algum tipo de contaminação da membrana durante seu processo de ativação. Para se determinar com exatidão a causa do surgimento dessas falhas seria necessário uma investigação mais detalhada do caso, o que não pertence ao escopo deste trabalho. Também pode-se perceber que a camada de paládio depositada apresenta uma superfície lisa, sem rugosidades, resultado da aplicação do polimento.

3.8 Conclusão

Como o objetivo inicial dessa etapa do trabalho foi o de aprender a técnica de fabricação de membranas compostas de paládio para separação de hidrogênio utilizando aço inoxidável poroso (PSS) como suporte e analisar seus resultados, considera-se

este objetivo atingido.

A membrana fabricada primeiramente, chamada de original, teve seu processo de fabricação acompanhado por testes de vazamento utilizando hélio, o que ajudou a avaliar a efetividade de cada etapa de fabricação no sentido de diminuir o fluxo de hélio passando pela membrana. Também durante a sua primeira tentativa de fabricação ocorreu um defeito, em formato de bolha, possivelmente causado por contaminação de ferrugem, que foi tratado com lixamento para remoção física dos resíduos e depois tratado com ácido fosfórico 10 % durante 30 min para combater e prevenir quimicamente a ferrugem. Posteriormente prosseguiu-se com as etapas subsequentes de fabricação e obteve-se uma membrana com uma espessura estimada, por análise gravimétrica, em $11,3\ \mu\text{m}$ e fluxo de hélio $0,08\ \text{m}^3\text{m}^{-1}\text{h}^{-1}$, medido no teste de vazamento, fluxo final este considerado aceitável para prosseguir para a etapa de teste de permeação, uma vez que o fluxo inicial do suporte puro havia sido de $1199,95\ \text{m}^3\text{m}^{-1}\text{h}^{-1}$, resultando assim em um valor 0,0067 % do valor inicial de hélio permeado pela membrana.

Após sua fabricação e teste de vazamento a membrana original foi avaliada no módulo de teste de permeação, onde também teve sua seletividade analisada para a temperatura de $450\ ^\circ\text{C}$. A permeação de hidrogênio teve uma queda significativa de 41,2 %, de 76,2 para $44,8\ \text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-0,5}$ quando se considera a Lei de Sieverts ideal, $n=0,5$. Essa diminuição da permeação de hidrogênio foi acompanhada de um aumento da permeação de hélio, que no início foi $0,019\ \text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ e ao final do teste foi de $0,073\ \text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$, representando um aumento de mais de 284 %. Como a permeação do hélio teve um aumento mais significativo, quando comparada à permeação do hidrogênio, é natural que ela tenha desempenhado um papel mais expressivo na queda de seletividade da membrana que no início foi de 1651,5, decaindo ao longo de todo o teste de permeação, com seu valor final medido em 254,6. Essa diminuição da seletividade da membrana foi associada ao aumento da permeação de hélio e por consequência à possíveis falhas na membrana, que foram investigadas mais

tarde na análise da MEV.

Como a membrana apresentou uma grande perda de seletividade e haviam suspeitas de possíveis falhas na camada de paládio decidiu-se repará-la com mais duas deposições químicas de paládio. Após o reparo, a permeação de hidrogênio foi quase constante ao longo de todo o teste, no início em $18,4 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-0,5}$ e decaiu para $16,9 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-0,5}$ após aproximadamente 165 h, considerando $n=0,5$ para 450°C . A diferença de permeação quando comparada com a membrana original foi devida ao aumento da camada de paládio, já que o fluxo de hidrogênio é inversamente proporcional à camada de paládio. Quanto ao hélio, não se detectou qualquer fluxo pela membrana reparada, o que caracterizou a membrana reparada com seletividade infinita.

Na análise MEV foi possível observar melhor a camada de paládio e suas características morfológicas. A camada de paládio teve uma espessura média de $13,4 \pm 1,3 \mu\text{m}$, ou seja, acima do valor estimado de $11,3 \mu\text{m}$. Também pode-se observar que a membrana apresentou uma camada relativamente lisa, ou seja, sem rugosidades. Além disso, foram encontradas falhas na camada de paládio, todas abaixo de $11,3 \mu\text{m}$, o que significa que os indícios de falhas na membrana original estavam corretos. Após a recuperação não foram encontradas falhas entre a espessura de $11,3 \mu\text{m}$ e $13,4 \mu\text{m}$, na faixa da deposição da membrana após a reparação.

Portanto conclui-se que o objetivo desse capítulo foi alcançado ao se conseguir fabricar uma membrana composta de paládio sobre PSS e analisar as suas características, aprofundando os conhecimentos teóricos com a prática experimental.

CAPÍTULO 4

Modelagem e simulação do sistema de separação de hidrogênio

4.1 Introdução, modelagem e considerações

Este capítulo fará a comparação do modelo envolvendo apenas a separação do hidrogênio, sem a ocorrência de reações químicas, com alguns dos dados obtidos no Capítulo 3 e analisará a resposta do modelo a tais dados.

As diferenças das equações apresentadas neste capítulo e as do Capítulo 2 é que neste os termos reativos não são levados em conta no sentido axial. Portanto as variações de temperatura e vazões são descritas pelas equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$\frac{dT^k}{dz} = \frac{\pm D\pi Q}{N_t^k C p_m^k}, \quad k = R, S \quad (4.1)$$

TABELA 4.1: Dimensões do sistema de separação com membrana

Dimensões	Valor	Unidade
Diâmetro externo do casco	0,0254	[m]
Diâmetro interno do casco (permeado)	0,0214	[m]
Diâmetro externo do tubo	0,0127	[m]
Espessura do suporte de PSS	0,0016	[m]
Tamanho médio do poro do suporte PSS	3,0	[μm]
Diâmetro interno do tubo (retentato)	0,009525	[m]
Comprimento da membrana	0,0550	[m]
Área externa da membrana	0,0022	[m ²]
Espessura da camada de paládio	13,4	[μm]

$$\frac{dN_i^k}{dz} = \pm D\pi J_i \begin{cases} k = R, SJ_i = 0 & \text{se } i \neq H_2 \\ J_i = J_{H_2} & \text{se } i = H_2 \\ \frac{dN_i^k}{dz} = 0 & \text{se } i \neq H_2 \end{cases} \quad (4.2)$$

O cálculo da variação de **pressão** dependerá em que seção do módulo ela será calculada. Para os casos onde se deseja calcular a variação de pressão do gás no tubo circular, ou seja a região do retentato, a equação adotada é a de Hagen-Poiseuille (HERMANN *et al.*, 1997) conforme apresentado pela Equação 4.3, onde o r_1 é o raio do tubo.

$$\frac{dP^R}{dz} = \frac{-8\mu_m v_m}{r_1^2} \quad (4.3)$$

As demais equações se mantêm as mesmas, tanto para o cálculo de pressão no permeado quanto para as demais equações no sentido radial. A Tabela 4.1 apresenta as dimensões do sistema de membrana e a Tabela 4.2 as condições operacionais consideradas nas simulações.

Um detalhe importante sobre a modelagem da membrana para este caso é que mesmo que tenham sido utilizadas partículas de Pd/ γ -alumina (com 2% de Pd em peso) de 0,6 μm na etapa de *grading*, conforme mencionado no Capítulo 3, se

TABELA 4.2: Condições de operação no sistema para a primeira iteração

Dimensões	Valor	Unidade
Temperatura de entrada no retentato	450	[°C]
Temperatura de entrada no permeado	25	[°C]
Pressão de entrada no retentato	$1,613 \times 10^5$	[Pa]
Pressão de entrada no permeado	$1,013 \times 10^5$	[Pa]
Vazão volumétrica de entrada de hidrogênio no retentato	334	[SCCM]
Vazão volumétrica de entrada de hélio no permeado	238	[SCCM]

forem tomadas estas partículas como esféricas e considerando que os menores espaços intersticiais tivessem por volta de uma ordem de grandeza a menos que o diâmetro dessas partículas, o tamanho desses espaços, ou seja dos poros desse material, não chegariam a ser microporosos. Além disso, no estudo de Hermann *et al.* (1997), eles fazem simulações variando o tamanho do poro do suporte macroporoso de 200 a 10 nm e não observaram variações expressivas na conversão e seletividade na reação por eles estudada. Isso implica que essas modificações no tamanho do poro não afetaram significativamente a transferência de hidrogênio, ou mais precisamente a resistência da membrana ao fluxo de hidrogênio. Portanto aqui será considerada a membrana simulada com apenas o suporte de PSS e o filme de paládio, sendo desconsiderada a existência de uma camada microporosa entre o suporte de PSS e o filme de paládio.

Outro aspecto do modelo nas simulações realizadas neste capítulo foi que, ao contrário do simulado no Capítulo 2, foi considerado o retentato no casco e o permeado no tubo do sistema. Essa diferença foi devida à característica inata do sistema, conforme apresentado na Figura 3.9.

4.2 Resultados

Como o sistema experimental apresentado na Figura 3.9 possuía apenas medições de temperatura no retentato, vazão de saída do permeado e pressão em ambas as seções, ou seja, sem descrição do perfil dessas variáveis em função de nenhuma coordenada espacial, avaliou-se apenas se a vazão calculada de saída do permeado

estava coerente com o valor medido experimentalmente de 457 SCCM. Este valor foi obtido para uma diferença de pressão entre o retentato e o permeado de $\Delta P = 0,6$ atm. Como o modelo elaborado considera a variação da vazão molar ao longo da coordenada axial do sistema, a vazão de entrada de hidrogênio no retentato foi estimada, a partir de uma consideração inicial de 334 SCCM.

O valor para a vazão molar de entrada de hidrogênio de 334 SCCM é considerada inicialmente, pois não foi utilizado um controlador de vazão na entrada do retentato durante a execução da parte experimental. Seu valor foi calculado considerando um balanço molar do sistema, de forma que o hidrogênio injetado no retentato foi considerado como que praticamente removido por completo para o permeado, para uma baixa vazão molar de entrada. Assim, como o número de mols de hidrogênio entrando e saindo do sistema é o mesmo, a vazão do gás de arraste é conhecida e se tem o valor da vazão total de saída do permeado experimentalmente, considerou-se a diferença resultante entre a vazão total de saída do permeado, 457 SCCM, e a do gás de arraste, 238 SCCM, como a vazão de saída do hidrogênio, 219 SCCM. Esse valor foi considerado fixo na estimativa da vazão de entrada de hidrogênio no retentato.

A estimativa foi feita iterativamente, de forma que conhecendo-se as variáveis de saída do permeado, vazão volumétrica de hidrogênio e pressão, a única variável que faltava era a temperatura de saída do permeado. A primeira estimativa considerou apenas a transferência de massa na membrana de forma que as temperaturas em ambas as seções não se alteraram, dessa forma a temperatura de saída do permeado na primeira iteração foi de 25 °C. Esse valor, de 219 SCCM, considerando estar à pressão $1,013 \times 10^5$ Pa e temperatura de 25 °C, resulta em uma vazão molar de $1,492 \times 10^{-7}$ kmol/s na saída do permeado. Se for considerado que praticamente essa mesma vazão de hidrogênio entrou no retentato, mas a uma pressão de $1,613 \times 10^5$ Pa e temperatura de 450 °C, tem-se uma vazão volumétrica de hidrogênio na entrada do retentato de 334 SCCM. Com essas informações foram feitas simulações de modo que o valor calculado da temperatura de saída do permeado foi utilizado em um novo cálculo

TABELA 4.3: Iterações na determinação da vazão de entrada de H_2 no retentato

Iterações	Vazão de H_2 na entrada do retentato [SCCM]	T de saída do permeado [°C]	Vazão vol. total de saída do permeado [SCCM]
0	—	25	457
1	334	436	1089
2	140	401	747
3	148	404	762
4	147	403	760
5	147	403	760

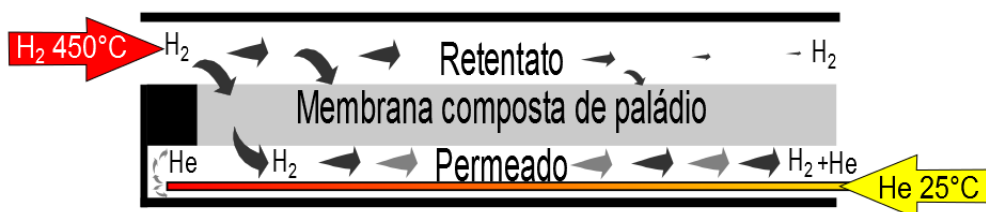


FIGURA 4.1: Ilustração do gás de arraste sendo injetado no permeado

da estimativa inicial da vazão de hidrogênio no retentato. Esse processo foi repetido até que se atingisse uma temperatura e vazão molar de saída do permeado constantes, conforme apresentado na Tabela 4.3.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.3 a vazão volumétrica de hidrogênio na entrada do retentato foi de 147 SCCM com uma temperatura de saída no permeado de 403°C e vazão total de saída do permeado de 760 SCCM. Esse valor da vazão total de saída no permeado foi 66 % maior que o valor medido experimentalmente de 457 SCCM. A causa mais provável para essa diferença está no fato de que não se considerou a temperatura precisamente na entrada do permeado. Ou seja, o gás de arraste, hélio, foi injetado no sistema com 238 SCCM à 25°C , mas como era somente liberado próximo à seção fechada do suporte, como pode ser visto na Figura 4.1, antes dele ser liberado no permeado, ele sofria um aquecimento antes de entrar em contato com a membrana. Portanto é provável que o gás de arraste tenha entrado mais quente do que a estimativa inicial de 25°C .

Para se chegar a uma melhor estimativa da vazão total de saída no permeado,

TABELA 4.4: Comparação da vazão total de saída em função da temperatura de entrada para o permeado com vazão de entrada de H_2 no sistema fixa

T de entrada no permeado [°C]	T de saída do permeado [°C]	Vazão total calculada de saída do permeado [SCCM]	Diferença com a vazão experimental [%]
25	402	760	66
50	407	722	58
75	410	689	51
100	413	660	44
150	417	613	34
250	425	544	19
350	436	501	10
450	450	472	3

é necessária uma aproximação mais precisa do que aquela descrita na Tabela 4.3. Essa aproximação foi obtida considerando-se diferentes temperaturas de entrada do gás de arraste, de 25 °C a 450 °C, com uma vazão de entrada de hidrogênio no sistema fixa em 147 SCCM. Os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 4.4

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.4 o menor valor obtido pelo modelo foi 472 SCCM, quando a temperatura de entrada no permeado foi considerada igual à de entrada no retentato, sendo este valor 3 % acima do valor medido experimentalmente, 457 SCCM. Na prática esse valor de saída calculado de 472 SCCM não é muito preciso, pois sabe-se que o gás de arraste entra no sistema a uma temperatura mais baixa, na temperatura ambiente, já que ele não é aquecido previamente. Como tem-se a informação de que o valor medido pelo medidor de vazão para o sistema escoando apenas com o gás de arraste foi de 238 SCCM e que quando escoando com permeação de hidrogênio, ele possuía uma vazão de saída do permeado de 457 SCCM, sabe-se que as proporções de hélio e hidrogênio foram respectivamente 52,1 e 47,9 % para as condições consideradas.

Para se avaliar como que se deu a distribuição das transferência de massa e energia bem como avaliar quanto do hidrogênio fora removido, foram analisados os seus respectivos fluxos, apresentados na Figura 4.2, e também a vazão molar de

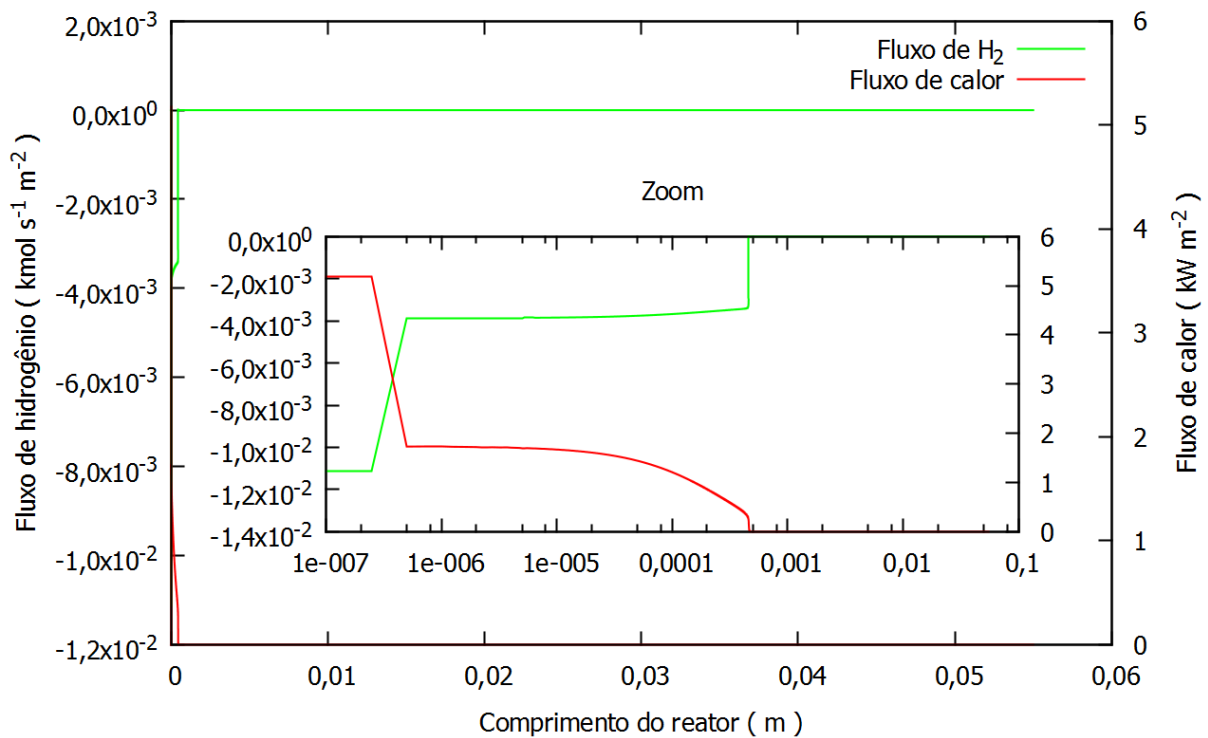


FIGURA 4.2: Fluxos de hidrogênio e térmico através da membrana ao longo do comprimento do reator.

hidrogênio em ambas as seções do reator, conforme os dados da Figura 4.3. Pode-se observar que os fluxos ocorrem praticamente no início do reator, provavelmente devido à baixa resistência imposta pela membrana. Efeito também percebido na variação das vazões molares de hidrogênio que também variam muito rapidamente no início do reator, sendo que a hipótese de que praticamente todo o hidrogênio alimentado no retentato era permeado, conforme considerado no início desta seção, se confirma de acordo com as simulações.

4.3 Conclusões

Neste capítulo procurou-se conhecer a resposta do modelo proposto quando comparado com um caso real. O caso aqui estudado foi a separação de hidrogênio utilizando uma membrana composta de paládio.

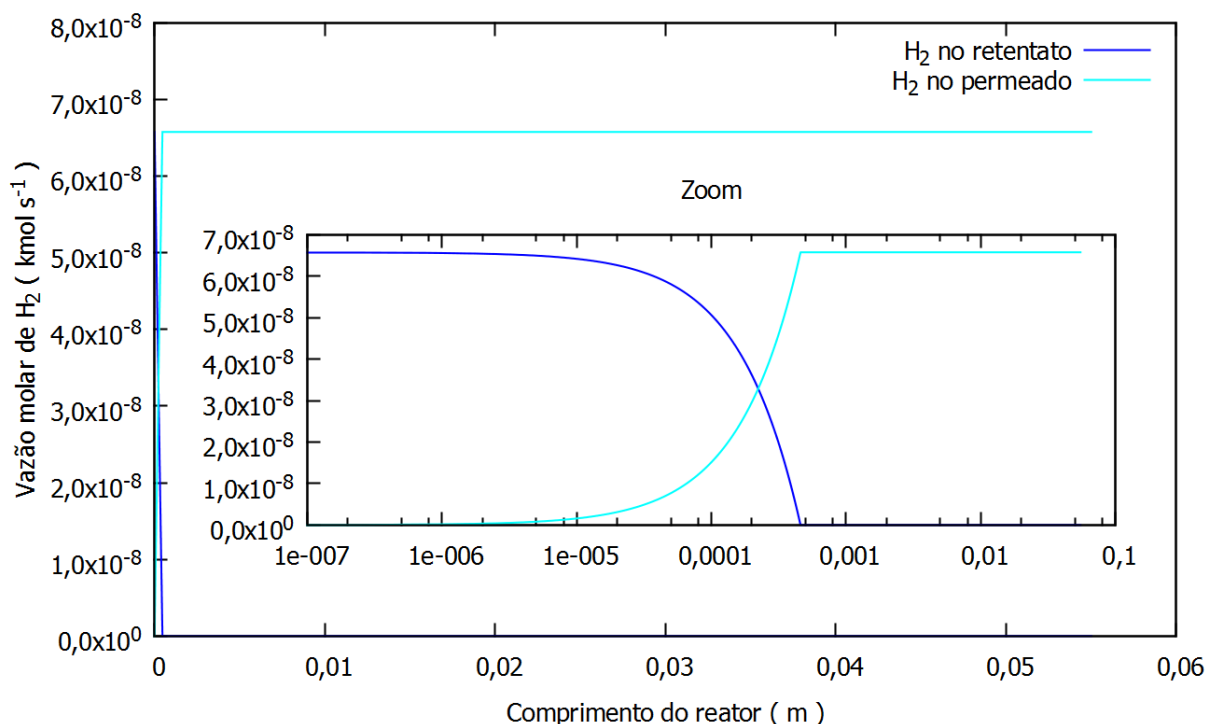


FIGURA 4.3: Vazões molares de hidrogênio no retentato e no permeado ao longo do comprimento do reator.

Ao simular o caso real, que forneceu vazões de saída totais, de hidrogênio e de gás de arraste de 457, 219 e 238 SCCM, respectivamente, o modelo responde com valores variando de 66 a 3 % acima do valor experimental para valores de temperatura de entrada no permeado na faixa de 25 a 450 °C. Apesar das diferenças nos resultados calculados quando comparados com os experimentais, o modelo se mostrou bastante coerente uma vez que não utilizou nenhum parâmetro experimental do sistema estudado. Com apenas seu conjunto de equações, o modelo determinístico previu a vazão de saída do permeado na mesma ordem de grandeza e muito possivelmente, com pequenos ajustes, conseguirá fornecer resultados mais precisos para trabalhos futuros.

Quando analisados o fluxo molar de hidrogênio, observa-se uma rápida transferência de massa do hidrogênio calculada pelo modelo no início da membrana, indicando uma membrana com alta permeação ao hidrogênio. Essa grande permeação é provavelmente devida à consideração de que a camada de paládio estava depositada

diretamente sobre o suporte macroporoso, o que assegura uma facilidade ao hidrogênio de percorrer a distância do seio da fase gasosa até o filme de paládio. Além disso, a espessura do filme de paládio modelado foi considerado baixo, 14 μm , o que também assegurou uma rápida permeação através de tal camada, uma vez que o fluxo de hidrogênio é inversamente proporcional à espessura da camada de paládio. No caso transferência de calor, possivelmente a causa dessa troca rápida de calor entre o retentato e permeado deve-se à baixa resistência imposta pela membrana, devido à sua baixa espessura e composição metálica.

CAPÍTULO 5

Conclusões gerais

O trabalho desenvolvido nessa tese teve uma abordagem dupla, sendo a primeira delas a modelagem e simulação de um reator com membrana composta de paládio, em que foram consideradas modificações conceituais na geometria e proporção de escoamento do gás inerte de arraste no permeado. A segunda abordagem foi complementar à primeira e foi referente à parte experimental sobre a fabricação de uma membrana composta de paládio para permeação de hidrogênio seguida de simulação de um sistema de separação de hidrogênio. O Capítulo 1 buscou apresentar o contexto no qual o trabalho está inserido bem como os principais trabalhos da área, além de apresentar a fundamentação teórica referente aos tipos de membranas disponíveis e sobre a lei de Sieverts, que é considerada na descrição da permeação de hidrogênio por membranas de paládio.

A primeira parte abordada foi apresentada no Capítulo 2 e se aprofundou na modelagem matemática e nas considerações utilizadas para o sistema proposto. O sistema proposto, e que caracteriza o aspecto inovador desse trabalho, foi o estudo de uma mudança geométrica no permeado, a qual analisou uma possível divisão no

permeado e o efeito da variação da proporção de gás inerte de arraste (GIA) utilizada nas variáveis de conversão, seletividade e rendimento da desidrogenação do etilbenzeno. Tal análise comparou essas variáveis obtidas quando considerando as modificações propostas com casos em que não houvesse divisão no permeado, os chamados casos convencionais. Os resultados dessas modificações geométricas e na proporção de GIA apontaram para um pequeno aumento de rendimento, de 0,34 %, para a reação considerada.

A segunda etapa dessa tese abrangeu os Capítulos 3 e 4. No Capítulo 3 foi apresentada a fase correspondente ao doutorado sanduíche, que consistiu na fabricação de membranas compostas de paládio e obter dados para serem utilizados na análise de resposta do modelo, descritor posteriormente no Capítulo 4. Na parte experimental foi descrito todo o processo de fabricação de uma membrana composta de paládio depositada sobre um suporte de aço inoxidável poroso (PSS), sendo utilizadas as técnicas para criação de uma barreira contra a difusão intermetálica, etapa de *grading*, ativação do suporte e deposição química. Ao se analisar os resultados experimentais de permeação observou-se que ela diminuiu ao longo de 240 h de testes. Além disso a seletividade da membrana original (primeira tentativa de fabricação) decaiu inicialmente de 1651,5 para 254,6 ao final do teste indicando a existência de possíveis falhas na membrana. Também se estimou a espessura da membrana por análise gravimétrica em 11,3 µm. Como os dados indicavam a existência de falhas, decidiu-se reparar a membrana com mais etapas de ativação/deposição. O resultado foi uma membrana com permeação estável e seletividade considerada infinita, ou seja, sem fluxo detectável de hélio. Posteriormente a membrana foi cortada radialmente em cinco seções e foi feita a análise com MEV, que permitiu verificar a espessura final da membrana com $13,4 \pm 1,3$ µm. Também foi possível detectar falhas abaixo de 11,3 µm, correspondente à camada de paládio da membrana original, sendo que entre os trechos de 11,3 µm e 13,4 µm não foram encontradas falhas, indicando uma recuperação efetiva.

Ainda na segunda etapa desta tese, o Capítulo 4 considerou os dados de

vazão, espessura da camada de paládio, diferença de pressão entre os lados da membrana e temperatura do sistema. Essas informações foram consideradas pelo modelo, o qual forneceu valores entre 66 e 3 % acima da vazão de saída do permeado para a faixa de temperatura de entrada no permeado de 25 a 450 °C. Essa diferença entre os resultados teóricos e experimentais foi obtida apenas com o modelo determinístico, sem a utilização de qualquer ajuste de parâmetro proveniente da parte experimental.

Para trabalhos futuros, sugere-se estudar se as modificações geométricas e de proporção de GIA, aqui propostas, também resultarão em aumentos pequenos, grandes ou mesmo inexistentes nos rendimentos de outras reações ainda não estudadas, como as citadas na Seção 1.2.5. Além de se estudar outros tipos de modificações geométricas. Também sugere-se realizar um ajuste de parâmetros no modelo desenvolvido para se obter assim respostas mais precisas, bem como simular o uso de modelos mais complexos para a transferência de calor na membrana.

Referências Bibliográficas

ABDALLA, B. K.; ELNASHAIE, S. S. A membrane reactor for the production of styrene from ethylbenzene. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 85, n. 3, p. 229–239, 1993.

ABDALLA, B. K.; ELNASHAIE, S. S. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in membrane reactors. *AIChE journal*, Wiley Online Library, v. 40, n. 12, p. 2055–2059, 1994.

ABO-GHANDER, N. S.; GRACE, J. R.; ELNASHAIE, S. S.; LIM, C. J. Modeling of a novel membrane reactor to integrate dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with hydrogenation of nitrobenzene to aniline. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 63, n. 7, p. 1817–1826, 2008.

ABO-GHANDER, N. S.; LOGIST, F.; GRACE, J. R.; IMPE, J. F. V.; ELNASHAIE, S. S.; LIM, C. J. Optimal design of an autothermal membrane reactor coupling the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with the hydrogenation of nitrobenzene to aniline. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 65, n. 10, p. 3113–3127, 2010.

AKIS, B. C.; ENGWALL, E. E.; MARDILOVICH, I. P.; MA, Y. H. Effects of the in-situ formation of an intermetallic diffusion barrier layer on the properties of composite palladium membranes. v. 48, n. 1, p. 337–338, 2003.

ASSABUMRUNGRAT, S.; SUKSOMBOON, K.; PRASERTHDAM, P.; TAGAWA, T.; GOTO, S. Simulation of a palladium membrane reactor for dehydrogenation of ethylbenzene. *Journal of chemical engineering of Japan*, The Society of Chemical Engineers, Japan, v. 35, n. 3, p. 263–273, 2002.

AUGUSTINE, A. S. *Supported Pd and Pd/Alloy Membranes for Water-Gas Shift Catalytic Membrane Reactors*. Tese (Doutorado) — Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, EUA, February 2013.

AYTURK, M. E.; ENGWALL, E. E.; MA, Y. H. Microstructure analysis of the intermetallic diffusion-induced alloy phases in composite pd/ag/porous stainless steel membranes. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 46, n. 12, p. 4295–4306, 2007.

AYTURK, M. E.; MA, Y. H. Electroless pd and ag deposition kinetics of the composite pd and pd/ag membranes synthesized from agitated plating baths. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 330, n. 1, p. 233–245, 2009.

AYTURK, M. E.; MARDILOVICH, I. P.; ENGWALL, E. E.; MA, Y. H. Synthesis of composite pd-porous stainless steel (pss) membranes with a pd/ag intermetallic diffusion barrier. *Journal of Membrane Science*, v. 285, n. 1-2, p. 385–394, nov. 2006. ISSN 03767388.

BAKER, R. W. *Membrane technology*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2000.

BARBIERI, G.; SCURA, F.; BRUNETTI, A. Mathematical modeling of pd-alloy membrane reactors. In: _____. [S.l.]: Elsevier Science, 2008. (Membrane Science and Technology, v. 13), cap. 9, p. 325–400.

BARRER, R. M. *Diffusion in and through Solids*. [S.l.]: CUP Archive, 1941.

BASILE, A.; GALLUCCI, F.; TOSTI, S. Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes. In: _____. [S.l.]: Elsevier Science, 2008. (Membrane Science and Technology, v. 13), cap. 8, p. 255–323.

BHANDARI, R.; MA, Y. H. Pd–ag membrane synthesis: the electroless and electro-plating conditions and their effect on the deposits morphology. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 334, n. 1, p. 50–63, 2009.

BITTER, J. *Process and apparatus for the dehydrogenation of organic compounds*. 1986. UK Patent Application.

BOELTKEN, T.; WUNSCH, A.; GIETZELT, T.; PFEIFER, P.; DITTMAYER, R. Ultra-compact microstructured methane steam reformer with integrated palladium membrane for on-site production of pure hydrogen: Experimental demonstration. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 39, n. 31, p. 18058–18068, 2014.

CALDERBANK, P. H.; POGORSKI, L. A. Heat transfer in packed beds. *Trans. Inst. Chem. Eng*, v. 35, p. 195–207, 1957.

CARAVELLA, A.; MAIO, F. P. D.; RENZO, A. D. Optimization of membrane area and catalyst distribution in a permeative-stage membrane reactor for methane steam reforming. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 321, n. 2, p. 209–221, 2008.

- CARAVELLA, A.; SCURA, F.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. Sieverts law empirical exponent for pd-based membranes: critical analysis in pure h₂ permeation. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 114, n. 18, p. 6033–6047, 2010.
- CATALANO, J.; GUAZZONE, F.; MARDILOVICH, I. P.; KAZANTZIS, N. K.; MA, Y. H. Hydrogen production in a large scale water–gas shift pd-based catalytic membrane reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 52, n. 3, p. 1042–1055, 2013.
- CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. *Métodos Numéricos para Engenharia*. 5. ed. São Paulo: McGraw Hill Interamericana do Brasil Ltda, 2008. ISBN 9788580550115.
- CHATEIGNER, D. *Combined Analysis*. [S.l.]: Wiley, 2013. (ISTE). ISBN 9781118622711.
- CHAUBEY, T.; GROVER, B. S.; TESSIER, P. *Staged membrane process for high pressure hydrogen production*. [S.l.]: Google Patents, 2012. US Patent App. 13/717,876.
- CHEN, C.-H.; MA, Y. H. The effect of h₂ s on the performance of pd and pd/au composite membrane. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 362, n. 1, p. 535–544, 2010.
- CHEN, C. Y.; HAWKINS, G. A.; SOLBERG, H. L. Heat transfer in annuli. *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, v. 68, p. 99–106, 1946.
- CHIPMAN, J. Equilibrium in the oxidation of liquid iron by steam and the free energy of ferrous oxide in liquid steel. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 55, n. 8, p. 3131–3139, 1933.
- DECKMAN, H.; CORCORAN, E.; MCHENRY, J.; MELDON, J.; PAPAVASSILIOU, V. Pressure drop membrane reactor equilibrium analysis. *Catalysis today*, Elsevier, v. 25, n. 3, p. 357–363, 1995.
- DITTMAYER, R.; HÖLLEIN, V.; DAUB, K. Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Elsevier, v. 173, n. 1, p. 135–184, 2001.
- DITTMAYER, R.; HÖLLEIN, V.; QUICKER, P.; EMIG, G.; HAUSINGER, G.; SCHMIDT, F. Factors controlling the performance of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in palladium composite membrane reactors. *Chemical engineering science*, Elsevier, v. 54, n. 10, p. 1431–1439, 1999.
- DO, D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. [S.l.]: Imperial College Press, 1998. (Chemical Engineer Series, Volume 2). ISBN 9781860941375.

DOUKELIS, A.; PANOPOULOS, K.; KOUMANAKOS, A.; KAKARAS, E. *Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications: Principles, Energy Production and Other Applications*. [S.l.]: Elsevier Science, 2014. (Woodhead Publishing Series in Energy). ISBN 9781782422419.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. [S.l.]: Elsevier Science, 2010. (Comprehensive Membrane Science and Engineering, v. 1). ISBN 9780080932507.

FROMM, E.; HÖRZ, G. Hydrogen, nitrogen, oxygen, and carbon in metals. *International Metals Reviews*, Maney Publishing Suite 1C, Joseph's Well, Hanover Walk, Leeds LS3 1AB, UK, v. 25, n. 1, p. 269–311, 1980.

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

GLATER, J. The early history of reverse osmosis membrane development. *Desalination*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 297–309, 1998.

GOBINA, E.; HOU, K.; HUGHES, R. Mathematical analysis of ethylbenzene dehydrogenation: comparison of microporous and dense membrane systems. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 105, n. 3, p. 163–176, 1995.

GRAHAM, T. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, The Royal Society, v. 156, p. 399–439, 1866.

GRYAZNOV, V. Membrane catalysis. *Catalysis today*, Elsevier, v. 51, n. 3, p. 391–395, 1999.

GRYAZNOV, V. Metal containing membranes for the production of ultrapure hydrogen and the recovery of hydrogen isotopes. *Separation & Purification Reviews*, Taylor & Francis, v. 29, n. 2, p. 171–187, 2000.

GRYAZNOV, V.; SEREBRYANNIKOVA, O.; SEROV, Y. M.; ERMILOVA, M.; KARAVANOV, A.; MISCHENKO, A.; OREKHOVA, N. Preparation and catalysis over palladium composite membranes. *Applied catalysis a: General*, Elsevier, v. 96, n. 1, p. 15–23, 1993.

GRYAZNOV, V. M. [S.l.]: Google Patents, 1964. USSR Patent N. 274 092.

GUAZZONE, F. *Engineering of Substrate Surface for the Synthesis of Ultra- Thin Composite Pd and Pd-Cu Membranes for H₂ Separation*. Tese (Doutorado) — Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, EUA, December 2005.

- GUAZZONE, F.; MA, Y. H. Leak growth mechanism in composite pd membranes prepared by the electroless deposition method. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 54, n. 2, p. 487–494, 2008.
- GUAZZONE, F.; PAYZANT, E. A.; SPEAKMAN, S. A.; MA, Y. H. Microstrains and stresses analysis in electroless deposited thin pd films. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 45, n. 24, p. 8145–8153, 2006.
- HABERT, C. A. C.; NOBREGA, R.; HABERT, A.; BORGES, C. *Processos de Separação por Membranas*. [S.l.]: E-PAPERS, 2006. ISBN 9788576500858.
- HERMANN, C.; QUICKER, P.; DITTMAYER, R. Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 136, n. 1, p. 161–172, 1997.
- HILL, C. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. New York: Wiley, 1977. ISBN 0471396095.
- HU, X.; CHEN, W.; HUANG, Y. Fabrication of pd/ceramic membranes for hydrogen separation based on low-cost macroporous ceramics with pencil coating. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 35, n. 15, p. 7803–7808, 2010.
- ITOH, N. A membrane reactor using palladium. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 33, n. 9, p. 1576–1578, 1987.
- ITOH, N.; TAMURA, E.; HARA, S.; TAKAHASHI, T.; SHONO, A.; SATOH, K.; NAMBA, T. Hydrogen recovery from cyclohexane as a chemical hydrogen carrier using a palladium membrane reactor. *Catalysis today*, Elsevier, v. 82, n. 1, p. 119–125, 2003.
- IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. 2014. <<http://goldbook.iupac.org/C00773.html>>. Acessado em 28/09/2014.
- JACKSON, M.; SCHUMM, M. *Controlling moisture content of vapor in calcination or oxidation zones*. Google Patents, 2002. US Patent 6,442,492. Disponível em: <<http://www.google.com.ar/patents/US6442492>>.
- KAJIWARA, M.; UEMIYA, S.; KOJIMA, T. Stability and hydrogen permeation behavior of supported platinum membranes in presence of hydrogen sulfide. *International journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 24, n. 9, p. 839–844, 1999.
- KANELLOPOULOS, N. *Nanoporous materials: Advanced techniques for characterization, modeling, and processing*. [S.l.]: CRC Press, 2011.
- KARELLAS, S.; KAKARAS, E.; PAPADOPOULOS, T.; SCHÄFER, C.; KARL, J. Hydrogen production from allothermal biomass gasification by means of palladium membranes. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, v. 89, n. 6, p. 582–588, 2008.

- KING, C. *Separation processes*. New York: McGraw-Hill, 1980. ISBN 0070346127.
- KLUITERS, S. Status review on membrane systems for hydrogen separation. *Energy Center of the Netherlands, Petten, The Netherlands*, 2004.
- KOROS, W.; MA, Y.; SHIMIDZU, T. Terminology for membranes and membrane processes (iupac recommendations 1996). *J. Membr. Sci.*, v. 120, n. 2, p. 149–159, 1996.
- KUMAR, S.; SHANKAR, S.; SHAH, P. R.; KUMAR, S. A comprehensive model for catalytic membrane reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 4, n. 1, 2006.
- LEWIS, F. *The palladium hydrogen system*. [S.l.]: Academic Press, 1967.
- LIANG, C.; SHA, G.; GUO, S. Carbon membrane for gas separation derived from coal tar pitch. *Carbon*, Elsevier, v. 37, n. 9, p. 1391–1397, 1999.
- LIN, J. Y. S.; SESHADRI, S. K. Preparation chemistry of inorganic membranes. In: _____. [S.l.]: Elsevier, 2011. v. 13, cap. 22, p. 507–524.
- LINDSAY, A. L.; BROMLEY, L. A. Thermal conductivity of gas mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 42, n. 8, p. 1508–1511, 1950.
- LU, G.; COSTA, J. Diniz da; DUKE, M.; GIESSLER, S.; SOCOLOW, R.; WILLIAMS, R.; KREUTZ, T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 314, n. 2, p. 589–603, 2007.
- MA, Y. H.; AKIS, B. C.; AYTURK, M. E.; GUAZZONE, F.; ENGWALL, E. E.; MARDILOVICH, I. P. Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for pd/cu and pd/ag porous stainless steel composite membranes. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 43, n. 12, p. 2936–2945, 2004.
- MA, Y. H.; MARDILOVICH, I. P.; ENGWALL, E. E. *Composite gas separation modules having high Tamman temperature intermediate layers*. [S.l.]: Google Patents, 2007. US Patent 7,255,726.
- MA, Y. H.; MARDILOVICH, P. P.; SHE, Y. *Hydrogen gas-extraction module and method of fabrication*. [S.l.]: Google Patents, 2000. US Patent 6,152,987.
- MARDILOVICH, P. P.; SHE, Y.; MA, Y. H.; REI, M.-H. Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support. *AIChE Journal*, v. 44, n. 2, p. 310–322, fev. 1998. ISSN 00011541.
- MARTIN, G.; COIGNARD, J.; GUERIN, H.; BOUDOT, J.; (FRANCIA), A. des sciences; (PARÍS), I. R. *Histoire de l'Académie royale des sciences ... avec les mémoires de mathématique et de physique pour la même année*. [S.l.]: Chez Gabriel Martin, Jean-Baptiste Coignard, Fils, Hippolyte-Louis Guerin, 1752.

MEIER, K. Hydrogen production with sea water electrolysis using norwegian offshore wind energy potentials. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, Springer, v. 5, n. 2, p. 1–12, 2014.

MORREALE, B.; CIOCCO, M.; HOWARD, B.; KILLMEYER, R.; CUGINI, A.; ENICK, R. Effect of hydrogen-sulfide on the hydrogen permeance of palladium–copper alloys at elevated temperatures. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 241, n. 2, p. 219–224, 2004.

NAM, S.-E.; LEE, K.-H. Hydrogen separation by pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 192, n. 1, p. 177–185, 2001.

NAM, S.-E.; LEE, S.-H.; LEE, K.-H. Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 153, n. 2, p. 163–173, 1999.

NOLLET, J. A. Recherches sur les causes de bouillonnement des liquids. Guerin, Paris, 1748.

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

OHYA, H.; FUN, J.; KAWAMURA, H.; ITOH, K.; OHASHI, H.; AIHARA, M.; TANISHO, S.; NEGISHI, Y. Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 131, n. 1, p. 237–247, 1997.

OYAMA, S. T.; GU, Y.; LEE, D. *Hydrogen-selective silica-based membrane*. 2007. US Patent 7,179,325.

PARKER, R.; HOPKINS, D. *An Introduction to Chemical Metallurgy: International Series on Materials Science and Technology*. [S.l.]: Elsevier Science, 2013. ISBN 9781483139210.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-049841-5.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *et al. The properties of gases and liquids*. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 2001. v. 5.

RAHIMPOUR, M.; DEHNAVI, M.; ALLAHGHOLIPOUR, F.; IRANSHAHI, D.; JOKAR, S. Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: a review. *Applied Energy*, Elsevier, v. 99, p. 496–512, 2012.

RAMOS, M. de S.; SANTOS, M. de S.; GOMES, L. P.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. do C. The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, v. 341, n. 1, p. 12–17, 2008.

ROGERS, H. Hydrogen embrittlement of metals atomic hydrogen from a variety of sources reduces the ductility of many metals. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 159, n. 3819, p. 1057–1064, 1968.

ROQUE-MALHERBE, R. *The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications*. [S.l.]: Taylor & Francis, 2009. ISBN 9781420082739.

SÁ, S.; SILVA, H.; SOUSA, J. M.; MENDES, A. Hydrogen production by methanol steam reforming in a membrane reactor: Palladium vs carbon molecular sieve membranes. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 339, n. 1, p. 160–170, 2009.

SATO, T.; YOKOYAMA, H.; MIKI, H.; ITOH, N. Selective dehydrogenation of unsaturated alcohols and hydrogen separation with a palladium membrane reactor. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 289, n. 1, p. 97–105, 2007.

SHE, Y.; HAN, J.; MA, Y.-H. Palladium membrane reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Catalysis today*, Elsevier, v. 67, n. 1, p. 43–53, 2001.

SHEEL, J. G. P.; CROWE, c. M. Simulation and optimization of an existing ethylbenzene dehydrogenation reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 47, n. 2, p. 183–187, 1969.

SHU, J.; GRANDJEAN, B.; GHALI, E.; KALIAGUINE, S. Simultaneous deposition of pd and ag on porous stainless steel by electroless plating. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 77, n. 2, p. 181–195, 1993.

SHU, J.; GRANDJEAN, B.; NESTE, A. v.; KALIAGUINE, S. Catalytic palladium-based membrane reactors: A review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 69, n. 5, p. 1036–1060, 1991.

SIES, H.; HAEUSSINGER, D. *Osmosensing and Osmosignaling*. [S.l.]: Elsevier Science, 2007. (Methods in enzymology). ISBN 9780080552118.

SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SLOOT, H.; SMOLDERS, C.; SWAAIJ, W. V.; VERSTEEG, G. High-temperature membrane reactor for catalytic gas-solid reactions. *AIChE journal*, Wiley Online Library, v. 38, n. 6, p. 887–900, 1992.

SNELLING, W. *Apparatus for separating gases*. Google Patents, 1916. US Patent 1,174,631. Disponível em: <<https://www.google.com.br/patents/US1174631>>.

TANAKA, D. P.; OKAZAKI, J.; TANCO, M. L.; SUZUKI, T. Fabrication of supported palladium alloy membranes using electroless plating techniques. In: _____. [S.l.]: Elsevier, 2014. (Woodhead Publishing Series in Energy), cap. 5, p. 83–99.

- TAYLOR, R.; KRISHNA, R. *Multicomponent Mass Transfer*. [S.l.]: Wiley, 1993. (Wiley Series in Chemical Engineering). ISBN 9780471574170.
- TONG, H. D.; GARDENIERS, J.; JANSEN, H.; GIELENS, F.; ELWENSPOEK, M. *et al.* Preparation of palladium–silver alloy films by a dual-sputtering technique and its application in hydrogen separation membrane. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 479, n. 1, p. 89–94, 2005.
- UEMIYA, S. State-of-the-art of supported metal membranes for gas separation. *Separation and purification Methods*, Taylor & Francis, v. 28, n. 1, p. 51–85, 1999.
- VELDE, B.; MEUNIER, A. *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks: With 23 Tables*. [S.l.]: Springer, 2008. ISBN 9783540756347.
- WON, J.; JANG, H. *Method for improving productivity and process stability in styrene manufacturing system having multiple reactors connected in series*. Google Patents, 2014. US Patent 8,802,909. Disponível em: <<https://www.google.com.br/patents/US8802909>>.
- WOOD, B. J. Dehydrogenation of cyclohexane on a hydrogen-porous membrane. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 11, n. 1, p. 30–34, 1968.
- WOOD, B. J.; WISE, H. The role of adsorbed hydrogen in the catalytic hydrogenation of cyclohexene. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 5, n. 1, p. 135–145, 1966.
- WU, J.; GERDES, T.; PSZCZOLKOWSKI, J.; BHAVE, R.; LIU, P.; MARTIN, E. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using commercial ceramic membranes as reactors. *Separation Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 25, n. 13-15, p. 1489–1510, 1990.
- WU, J. C.; LIU, P. K. Mathematical analysis on catalytic dehydrogenation of ethylbenzene using ceramic membranes. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 31, n. 1, p. 322–327, 1992.
- XOMERITAKIS, G.; LIN, Y. Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 120, n. 2, p. 261–272, 1996.
- YU, C.; XU, H. An efficient palladium membrane reactor to increase the yield of styrene in ethylbenzene dehydrogenation. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, v. 78, n. 2, p. 249–252, 2011.
- YUN, S.; OYAMA, S. T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 375, n. 1, p. 28–45, 2011.
- ZHANG, T.; SURAMPALLI, R.; VIGNESWARAN, S.; TYAGI, R.; ONG, S.; KAO, C. *Membrane Technology and Environmental Applications*. [S.l.]: American Society of Civil Engineers, 2012. ISBN 9780784476895.

