



Produção de Hidrogênio de Alta Pureza: Análise Tecno-econômica de Processos com Membranas

Amanda Jordano Pacheco

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Profa. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Profa. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Novembro de 2011

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO DE ALTA PUREZA: ANÁLISE TECNO-ECONÔMICA DE PROCESSOS COM MEMBRANAS

Amanda Jordano Pacheco

Monografia em Engenharia Química submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Neuman Solange de Resende, D.Sc

Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Orientado por:

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ-Brasil
Novembro de 2011

Pacheco, Amanda Jordano.

Produção de Hidrogênio de Alta Pureza: Análise Tecno-econômica de Processos com Membranas/ Amanda Jordano Pacheco. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

vi, 75 p.;il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e Cristiano Piacsek Borges e Vera Maria Martins Salim.

1. Produção de Hidrogênio. 2. Processo com membranas. 3. Hidrogênio alta pureza. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e Cristiano Piacsek Borges e Vera Maria Martins Salim. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por mais uma etapa concluída.

À minha família por me apoiar e por estar sempre presente em todos os momentos da minha vida.

Ao meu namorado Daniel, por ser tão compreensível nos momentos em que estive ausente, envolvida com a monografia.

Agradeço aos meus orientadores, pelo apoio, instrução e paciência durante a realização deste trabalho.

Agradeço à professora Vera por me acompanhar em toda a minha trajetória de aprendizado na Engenharia Química.

Agradeço também aos meus amigos, pelo incentivo e pelos momentos de descontração.

Resumo do Monografia apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO DE ALTA PUREZA: ANÁLISE TECNO-ECONÔMICA DE PROCESSOS COM MEMBRANAS

Amanda Jordano Pacheco

Novembro, 2011

Orientadores: Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.
Prof. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

O processo de produção de hidrogênio mais utilizado no mercado atual é a reforma a vapor de hidrocarbonetos. No entanto, o processo requer altas temperaturas de reação para atingir conversões satisfatórias. Por isso, como alternativa seria o processo de reforma em reatores com membranas que possibilita o deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação favorecendo a operação em temperaturas mais brandas.

O trabalho envolveu um estudo tecno-econômico do processo com membranas utilizando membranas de carbono desenvolvidas pelo Programa de Engenharia Química da COPPE. A avaliação foi feita comparando com o processo convencional de reforma a vapor de gás natural e para isso foi fundamental a simulação dos fluxogramas dos processos.

Os resultados encontrados na simulação do processo com membranas mostrou descrever um deslocamento do equilíbrio obtendo uma conversão de metano maior que a de equilíbrio teórico. Na análise econômica, verificou-se que para um processo competitivo, a membrana deve apresentar um maior coeficiente de permeabilidade a fim de reduzir o custo de investimento.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
I.1 Objetivo	2
I.2 Organização do Trabalho	2
CAPÍTULO II – PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	4
II.1 Aplicações do Hidrogênio	4
II.2 Matérias-Primas	7
II.3 Rotas de produção de hidrogênio	8
II.4 Processos Térmicos	10
<i>II.4.1 Reforma a vapor de hidrocarbonetos leves</i>	10
<i>II.4.2 Oxidação Parcial de hidrocarbonetos</i>	11
<i>II.4.3 Reforma Autotérmica</i>	11
II.5 Processo Eletrolítico	12
II.6 Processos industriais para a produção de hidrogênio	13
<i>II.6.1 SMR (Steam-Methane Reforming)</i>	13
<i>II.6.1.1 Pré-tratamento</i>	14
<i>II.6.1.2 Reformador</i>	15
<i>II.6.1.3 Reação de deslocamento</i>	17
<i>II.6.1.4 Purificação do Hidrogênio</i>	18
CAPÍTULO III – MEMBRANAS	21
III.1 Processo de Separação por membranas	21
III.2 Produção de hidrogênio em reator com membranas	24
III.3 Tipos de membranas	26
III.4 Membrana de carbono - Trabalhos desenvolvidos	28
III.5 Características da membrana de carbono utilizada no trabalho atual	29
CAPÍTULO IV – FLUXOGRAMAS DOS PROCESSOS	33
IV.1 Fluxograma do processo de reforma a vapor convencional	33
<i>IV.1.1 Reformador</i>	33
<i>IV.1.2 Reator de conversão de shift (HTS – High Temperature Shift)</i>	35
<i>IV.1.3 Purificação por PSA</i>	36
<i>IV.1.4 Combustão do gás de purga</i>	37

IV.2 Avaliação da simulação do processo de reforma convencional	39
IV.3 Fluxograma do processo de reforma a vapor com reator de membranas	43
<i>IV.3.1 Reator de reforma com membranas</i>	44
<i>IV.3.2 Combustão do gás de purga do reator com membranas (gás retido)</i>	48
<i>IV.3.3 Compressão do hidrogênio</i>	50
IV.4 Avaliação da simulação do processo com membranas	51
IV.5 Comparação entre a reforma convencional e com membranas	55
<i>IV.5.1 Dados para a avaliação econômica dos processos</i>	57
CAPÍTULO V – AVALIAÇÃO ECONÔMICA	59
V.1 Investimento em bens de capital (CAPEX)	59
V.2 Custo Variável (OPEX)	62
V.3 Avaliação dos custos	64
V.4 Recomendações para viabilidade do processo com membranas	66
CAPÍTULO VI – CONCLUSÃO	69
CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

O hidrogênio apresenta uma grande importância em processos de refino de petróleo, indústrias químicas em geral, alimentícias e farmacêuticas sendo utilizado como matéria-prima. Além deste papel, o hidrogênio também tem sua utilidade na geração de energia como fonte de energia térmica ou como combustível de células a combustível.

Com grande necessidade atual de desenvolvimento de combustíveis limpos e fontes energéticas alternativas, o hidrogênio é considerado um grande promissor para substituir os combustíveis fósseis. Uma das grandes vantagens, é que além de apresentar um alto valor energético, a sua combustão gera como produto a água, ou seja, não há emissão de gases poluentes ou gases de efeito estufa.

O processo de produção de hidrogênio mais utilizado pelo mercado atual é a reforma a vapor de hidrocarbonetos que é uma tecnologia consolidada e dominada. No entanto, o processo requer altas temperaturas de reação para atingir conversões satisfatórias. Por isso, muitas alternativas estão sendo estudadas e uma delas é o processo de reforma em reatores com membranas.

O reator com membranas possibilita a remoção constante do hidrogênio produzido traduzindo em um deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação e favorecendo a operação em temperaturas mais brandas.

O emprego de processos de separação por membrana na indústria química apresenta uma série de vantagens em relação aos processos tradicionais que vão desde economia de energia e área construída a simplicidade e flexibilidade operacional e de projeto. A membrana com a sua seletividade permite a obtenção de um produto final com qualidade e puro sem necessidade de etapas posteriores de separação.

I.1 Objetivo

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade técnica e econômica de processos de produção de hidrogênio de alta pureza, avaliando processo com membranas de carbono desenvolvidas pelo Programa de Engenharia Química da COPPE e comparando-o com processo reforma a vapor de metano, já bem consolidado na indústria química.

A simulação dos fluxogramas do processo com membranas e convencional encontram-se como etapas fundamentais para a realização do trabalho. Além da análise econômica, a simulação tem por objetivo identificar os parâmetros que influenciem no processo e por fim propor melhorias na performance das membranas a fim de viabilizá-la comercialmente.

Dessa forma, desenvolvimentos e aprimoramentos futuros poderão ser realizados a fim de alcançar na prática as características ótimas da membrana de carbono para sua futura implementação em um processo de produção de hidrogênio.

I.2 Organização do trabalho

O trabalho foi organizado em 6 capítulos, iniciando com o **Capítulo I** que contextualiza o tema do trabalho com seus objetivos e organização do texto.

O **Capítulo II** aborda um estudo dos processos existentes e consolidados para a produção de hidrogênio, descrevendo características básicas de cada processo com suas vantagens e desvantagens da sua utilização. Por fim, enfatiza o processo de reforma a vapor de gás natural que será o foco de análise do trabalho.

No **Capítulo III**, introduz os processos de separação por membranas com principal objetivo de estudar o processo de produção de hidrogênio a partir de um reator com membranas. Também neste capítulo, serão apresentadas as membranas de carbono desenvolvidas pelo Laboratório de Separação com Membranas e Polímeros em conjunto com o Núcleo de Catálise, do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ que serão utilizadas como referência para os cálculos do processo por membranas estudado neste trabalho.

O **Capítulo IV** desenvolve os fluxogramas referentes a ambos os processos estudados no trabalho: processo convencional de reforma a vapor de metano e processo com reator com membranas, comparando-os em termos de produção de hidrogênio e consumo de energia.

O **Capítulo V** tem como objetivo avaliar economicamente os processos de produção de hidrogênio, tanto o convencional, já consolidado no mercado, como o processo com membranas, ainda em fase de desenvolvimento. A idéia é comparar ambos os processos e mostrar os pontos limitantes e influentes na viabilidade econômica do processo com membranas.

As conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no **Capítulo VI**.

CAPÍTULO II - PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Este Capítulo introduz os processos de produção de hidrogênio existentes no mercado e detalha o processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de gás natural que é o foco de análise do trabalho.

O Capítulo inicia-se com uma abordagem das principais aplicações do hidrogênio no mercado mundial, seguindo por analisar as principais matérias-primas existentes para a sua fabricação e as possíveis rotas de produção já desenvolvidas. São estudados os processos térmicos (reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica) e o processo eletrolítico com a eletrólise da água. Por fim, o processo industrial e convencional de produção por reforma a vapor de gás natural (SMR) é analisado mais profundamente por ser a base de estudo do trabalho em questão.

II.1 Aplicações do Hidrogênio

O hidrogênio é amplamente utilizado na indústria e apresenta diversas aplicações. Sua utilização pode ser vista em processos de refino de petróleo, indústrias químicas em geral, alimentícias, farmacêuticas, fabricação de semicondutores e geração de energia.

Sendo utilizado como matéria-prima, o hidrogênio participa da produção de alguns produtos químicos como metanol, amônia, peróxido de hidrogênio entre outros compostos. Como parte integrante do processo, o hidrogênio é empregado nas refinarias de petróleo na etapa de hidrocraqueamento (HCC) e em hidrotreatamentos (HDT), principalmente para remoção de enxofre do petróleo na etapa de hidrodessulfurização (HDS). Em indústrias de alimentos, apresenta um papel importante na hidrogenação de óleos e produção de gorduras hidrogenadas.

Devido ao seu alto poder energético, o hidrogênio também tem sua utilidade na geração de energia como fonte de energia térmica ou também como combustível de células a combustível (CRUZ, 2010).

As aplicações mais comuns do hidrogênio são encontradas na Tabela II.1.

Tabela II.1 - Aplicações mais comuns do hidrogênio. Fonte: CRUZ, 2010.

Segmento	Aplicação
Refino de Petróleo	Remoção de enxofre de combustíveis (dessulfurização) e hidrocraqueamento
Processos Químicos	Fabricação de amônia, metanol, cloro e soda cáustica
Indústria Farmaceutica	Fabricação de Sorbitol, utilizado em cosméticos, vitaminas, surfactantes e adesivos
Indústria Alimentícia	Utilizado na hidrogenação de óleos e no aumento da saturação de gorduras
Processos Metalúrgicos	Agente redutor de minérios metálicos
Indústria Eletrônica	Utilizado no processo de fabricação de semicondutores
Geração de Energia	Utilizado como fonte de energia térmica em queimadores ou como insumo de células a combustível

Apesar da grande gama de aplicações do hidrogênio, cerca de 50% da sua produção mundial são empregados na fabricação de amônia e cerca de 45% são consumidos em refinarias de petróleo (BALL, 2009). A partir da amônia, alguns produtos específicos para a fabricação de fertilizantes são produzidos como uréia, nitrato de amônia, sulfatos de amônia e fosfatos de amônia. Cerca de 85% da amônia fabricada é destinada para a produção de fertilizantes. (ARGONNE NATIONAL LABORATORY, 2009).

A aplicação do hidrogênio nas refinarias também apresenta uma significativa participação no mercado. Essa demanda, no entanto, vem crescendo nas últimas décadas pelo fato da necessidade de melhorias nas tecnologias de refino do petróleo. Produzir combustíveis com menor grau de enxofre para atender legislações ambientais e processar petróleo mais pesado faz com que o uso e a produção de hidrogênio se torne um recurso integrante na maioria das refinarias.

As etapas em que há a participação do hidrogênio são em hidrotratamentos para a remoção de contaminantes e estabilização da carga e no hidrocraqueamento em que o hidrogênio é consumido diretamente no processo catalítico. Em décadas anteriores, a produção de hidrogênio nas refinarias apresentava um status de operação de alta tecnologia. Atualmente, considera-se uma etapa essencial e integrante no processo. (SPEISHT, 2007).

A aplicação do hidrogênio como vetor energético vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes de geração de energia, principalmente quando associada à utilização de células a combustível para a conversão

de hidrogênio em energia elétrica. Entretanto, segundo estimativas mundiais de consumo de hidrogênio em 2006, apenas cerca de 1-2% de hidrogênio foi utilizado para fins energéticos, principalmente em células a combustível (CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK, 2007).

As células a combustível são células eletroquímicas que transformam energia química em energia elétrica através da reação de hidrogênio com oxigênio produzindo água e energia elétrica (CGEE, 2010). São consideradas as mais promissoras fontes de energia para a futura geração de veículos e a única tecnologia com potencial de competir com motores de combustão interna. Muitos especialistas acreditam ser uma opção viável para substituir os atuais combustíveis fósseis.

Utilizando hidrogênio puro, um veículo com célula a combustível emite praticamente zero de poluentes, gerando basicamente água como subproduto, além de obter alta eficiência energética.

Comparando-as com os motores de combustão interna, as células a combustível são duas a três vezes mais eficientes que os motores de veículos convencionais. Podem converter cerca de 40-60% de energia do hidrogênio em eletricidade enquanto que os motores atuais aproveitam 15-25% da energia da gasolina. Além disso, mantêm a similaridade de performance em termos de torque, aceleração e velocidade máxima (DOE, 1998; SOUZA, 2009; CONTE, 2001).

Para alguns tipos de aplicação, o grau de pureza do hidrogênio torna-se essencial para a sua utilização, podendo prejudicar determinados processos e equipamentos se apresentar impurezas. O hidrogênio aplicado em células a combustível necessita ser de alto grau de pureza uma vez que a presença de enxofre e monóxido de carbono podem ser considerados venenos em alguns tipos de eletrodos destas células. Como por exemplo, eletrodos de platina suportam no máximo 10 ppm de monóxido de carbono, sendo concentrações maiores altamente prejudiciais para a vida útil da célula a combustível (SOUZA, 2009). Em indústrias farmacêuticas e eletrônicas (em produção de semicondutores) o uso de hidrogênio de alta pureza também é requisitado (ULLMANN, 2003).

Deve-se ressaltar que, mesmo antes desta perspectiva comercial de aplicação energética do hidrogênio em células a combustível, já são produzidos mundialmente cerca de 40 milhões de toneladas do gás hidrogênio por ano, número que tende a dobrar a cada década (IEA, 2005).

II.2 Matérias-Primas

O hidrogênio é o elemento mais abundante encontrado na natureza, cerca de 70-80% do universo consiste deste elemento, no entanto, encontra-se geralmente associado a outras moléculas. O hidrogênio na sua forma molecular como gás diatômico, H_2 , é dificilmente encontrado na atmosfera da Terra. Portanto, para se obter em escala industrial faz-se necessário produzir a partir de fontes que apresentem em sua estrutura o elemento hidrogênio, como por exemplo a água e compostos orgânicos (ULLMANN, 2003; CRUZ, 2010).

O hidrogênio pode originar-se de combustíveis fósseis, água e biomassa. Os hidrocarbonetos são as principais fontes de produção de hidrogênio em larga escala apesar da água apresentar em maior quantidade. É preferível produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos uma vez que a demanda de energia é muito menor quando comparada à demanda na eletrólise da água. De forma geral, os compostos orgânicos além de serem utilizados como insumos químicos são também utilizados como insumos energéticos. A água, por sua vez, requer energia elétrica gerada por outras fontes como hidráulica, solar, eólica ou térmica, aumentando o custo de produção. (MME, 2005, ULLMANN, 2003)

Na Tabela II.2 são apresentados os valores teóricos de energia consumida para produção de hidrogênio como fontes hidrocarbonetos e água.

Tabela II.2 - Consumo de energia teórico de diferentes fontes para produzir hidrogênio. Fonte: ULLMANN, 2003

Fonte	Gás Natural	Naphta	Carvão	Água
Consumo de energia teórico (kJ/kmol H_2) *	41280	38350	57150	242000

*Calculado a partir do calor de formação e oxidação completa até dióxido de carbono a 298K e 0.1 MPa.

Teoricamente, pode-se produzir hidrogênio a partir de qualquer hidrocarboneto, no entanto, dependendo da relação hidrogênio e carbono (H:C) tem-se maior ou menor rendimento na sua produção. Quanto maior a razão H:C, maior é o rendimento de hidrogênio. Entre todos os combustíveis fósseis, o gás natural é o maior em conteúdo relativo a hidrogênio e portanto com maior rendimento teórico. (ULLMANN, 2003).

A escolha mais adequada da matéria-prima, no entanto, não depende somente do seu rendimento de hidrogênio, mas o preço da matéria-prima e custos de investimento

também são importantes. Considerando então três fatores: investimentos, rendimentos e consumo energético teórico tem-se que produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos leves é mais vantajoso (ULLMANN, 2003).

Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido é proveniente de combustíveis fósseis, cerca de 95% da produção mundial (TOLMASQUIM, 2003). Em relação à produção mundial de hidrogênio, estimada em 2003, 48% é proveniente do gás natural, 30% do petróleo, 18% do carvão e 4% da água (ARMOR, 1999; SILVA, 2003).

Os processos de produção a partir de biomassa, como glicerol e bio-óleos, permitem o aproveitamento de subprodutos de baixo valor agregado, diversificando as fontes de hidrogênio. Estas tecnologias, embora promissoras, ainda apresentam muitos gargalos tecnológicos (FOSTER, 2010)

Na Figura II.1, encontra-se um diagrama com as principais fontes para produzir hidrogênio.

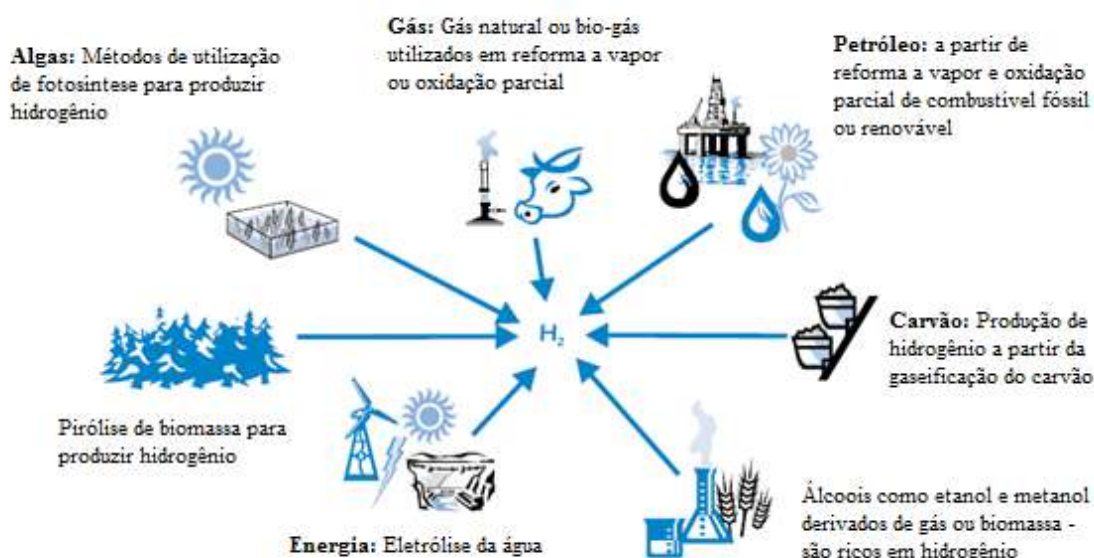


Figura II.1 – Diagrama com as principais fontes de produção de hidrogênio. *Fonte:* IEA, 2005.

II.3 Rotas de produção de hidrogênio

Para produzir hidrogênio, inúmeras fontes e tecnologias são disponíveis no mercado. A primeira tecnologia comercializada foi a eletrólise da água produzindo hidrogênio puro, datada de 1920. Na década de 60, a produção industrial voltou-se para

processos baseados em combustíveis fósseis e que até hoje domina o mercado de produção de hidrogênio (IEA, 2006 , TOLMASQUIM, 2003).

Os processos de produção de hidrogênio podem ser separados em três grandes segmentos: processos térmicos, eletrolíticos e fotolítico. Os processos térmicos utilizam a energia armazenada da própria matéria-prima, como carvão, biomassa, para liberar o hidrogênio presente no interior das suas estruturas. Por exemplo, reforma de hidrocarbonetos, oxidação parcial de hidrocarbonetos, gaseificação de carvão e biomassa. Processos eletrolíticos incluem basicamente a eletrólise da água que utiliza a eletricidade para quebrar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio. Os processos fotolíticos usam a energia da luz para quebrar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio. Este processo atualmente apresenta-se ainda em estágios iniciais mas com um grande potencial a longo prazo. Os processos térmicos são os mais representativos na indústria, enquanto os demais possuem um alto custo operacional ou encontram-se em fase de desenvolvimento. (HPTT, 2009; CRUZ, 2010).

Apesar da diversidade de possibilidades, o Departamento de Energia dos Estados Unidos estima que 95% do hidrogênio corrente produzido nos Estados Unidos é por via reforma a vapor de gás natural (DOE, 2006). A Figura II.2 apresenta um gráfico com as principais rotas de produção mundial de hidrogênio, que também aponta um cenário em que a reforma a vapor de gás natural representa 48% do mercado. Em seguida, a oxidação parcial ou reforma de petróleo com uma presença de 29%.

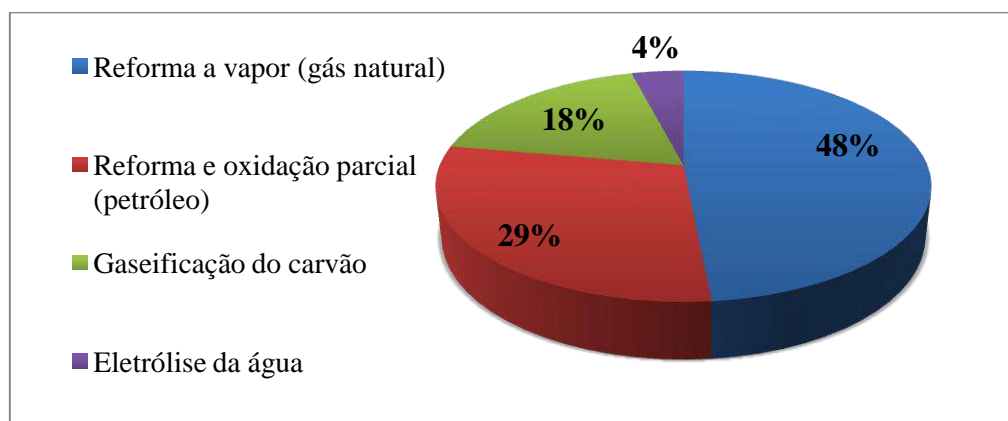


Figura II.2 - Rotas de produção mundial de hidrogênio (2006). Fonte: Chemical Economics Handbook, 2007.

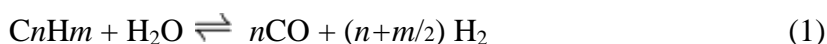
Ainda que não haja uma estimativa exata, pode-se dizer seguramente que a maior parte da produção de hidrogênio é por via processos de reforma a vapor e

gaseificação, sendo as demais tecnologias apresentadas, técnicas possíveis, mas não utilizadas em grande escala.

II.4 Processos Térmicos

II.4.1 Reforma a vapor de hidrocarbonetos leves

A reforma de hidrocarbonetos é o processo atualmente mais utilizado para a produção de hidrogênio em larga escala. O processo de conversão de hidrocarbonetos em hidrogênio e monóxido de carbono foi primeiramente descrita por Tesie du Motay e Marechal em 1868. O processo de reforma a vapor baseia-se na reação de vapor d'água com hidrocarbonetos em altas temperaturas e na presença de catalisador produzindo gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono). A reforma a vapor de metano é descrita pela reação 2 e a sua forma generalizada é descrita pela reação 1.



A reação de reforma é endotérmica e ocorre em temperaturas altas em torno de 850°C e pressão de 10-41bar. O catalisador utilizado nas reações de reforma é geralmente a base de níquel. Como a reação é endotérmica, o hidrocarboneto utilizado como insumo químico também é utilizado como insumo energético. Para o gás natural, cerca de 30-40% do gás é utilizado como combustível para geração de energia (SOUZA, 2009).

Em termos de matéria-prima, utilizam-se hidrocarbonetos leves como gás natural, propano, butano e nafta. Qualquer matéria-prima a ser utilizada necessita ser pré-tratada para remoção de impurezas como o enxofre. Essas impurezas são altamente prejudiciais para o leito catalítico dos reformadores.

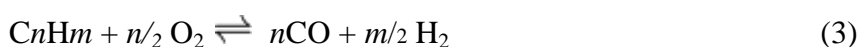
O gás natural formado essencialmente de gás metano é o hidrocarboneto mais utilizado para reações de reforma para a produção de hidrogênio. Gera um gás de síntese com alta razão H₂/CO, em torno de 3. A escolha da matéria-prima, no entanto, é determinada geralmente pela sua disponibilidade e pelo seu preço (ULLMANN, 2003).

As principais dificuldades apresentadas pelo processo de reforma são a demanda energética da reação e a formação de coque no sistema. Como a reação é altamente

endotérmica, há uma grande necessidade de queima de gás combustível na câmara de reforma (PENG, 2003).

II.4.2 Oxidação Parcial de hidrocarbonetos

A oxidação parcial é um processo que a partir da combustão parcial de hidrocarbonetos gera hidrogênio e monóxido de carbono de acordo com a reação 3. A oxidação parcial do metano é vista na reação 4. Por ser uma reação exotérmica gera energia e conduz os insumos e o leito do processo a altas temperaturas. O calor gerado pela reação é, em parte, aproveitado pelo processo em etapas subsequentes.



Teoricamente podem ser utilizado hidrocarbonetos gasosos, sólidos e líquidos. No entanto, na prática, esse processo geralmente é utilizado para conversão de matérias-primas baratas como os hidrocarbonetos pesados. Os hidrocarbonetos leves que apresentam alto grau de determinadas impurezas como olefinas e H₂S são também destinados para oxidação parcial já que não podem ser utilizados em reformadores catalíticos (ULLMANN, 2003).

Comparando a reação química de oxidação parcial com a de reforma a vapor observa-se que para uma mesma quantidade de matéria-prima, a oxidação parcial produz menos hidrogênio visto que a razão H₂/CO é igual a 2. Obtém-se um gás de síntese com maior teor de monóxido de carbono, mais interessante e apropriado para a produção de metanol, por exemplo.

II.4.3 Reforma Autotérmica

A reforma autotérmica consiste na combinação de dois processos: reforma a vapor e oxidação parcial. A combinação das duas reações pode se desenvolver em um processo favorável energeticamente, uma vez que a reação de reforma é endotérmica e a oxidação é exotérmica (SOUZA, 2009).

As matérias-primas utilizadas na reforma autotérmica são similares às da reforma a vapor: hidrocarbonetos leves.

II.6 Processos industriais para a produção de hidrogênio

O processo industrial mais utilizados na produção de hidrogênio em larga escala é o processo SRM – Steam Methane Reforming que é baseado na reação de reforma a vapor. Há, no entanto, outros processos industriais que também podem ser usados para a produção de hidrogênio, como por exemplo, NC-POM, CRM e ATR.

NC-POM (Non catalitic – Partial Oxidation of Methane) é um processo também consolidado e é utilizado como alternativa à reforma. Emprega oxidação parcial de hidrocarbonetos não catalítica. O gás natural e oxigênio são pré-aquecidos para entrar no reator e serem queimados com uma razão O_2/CH_4 de 0,7. Por não apresentar catalisador, é necessário temperaturas elevadas para que ocorra a conversão completa do metano. Uma vantagem deste processo é que se pode trabalhar em pressões elevadas reduzindo custos com compressores posteriormente. Esta tecnologia é comercializada por Texaco Inc. e Shell Group. (PEÑA, 1996).

CRM (Combined Reforming of Methane) é um processo que emprega reforma a vapor e oxidação parcial através de reatores em série. No primeiro reator, ocorre a reação de reforma e no segundo reator a oxidação parcial. Com esse arranjo, o reformador não é sobrecarregado deslocando parte da conversão para o reator de oxidação parcial. Logo, o tamanho do reator de reforma requerido é menor (PEÑA, 1996).

ATR (Autothermal Methane) é um processo desenvolvido por Haldor Topsoe a fim de melhorar a performance do processo SRM. É uma tecnologia licenciada pela Lurgi e compõe na combinação de reforma a vapor e oxidação parcial em um único reator. A grande vantagem desta tecnologia é a possibilidade de obter a razão H_2/CO desejada ajustando quantidades de CH_4 , O_2 e H_2O , além de apresentar menor demanda energética. Originalmente, esta tecnologia foi desenvolvida para maximizar a produção de hidrogênio em plantas de amônia, mas também pode ser aplicada para produção de gases ricos em CO (CORKE, 1998; PEÑA, 1996; SOUZA, 2009).

II.6.1 SMR (*Steam-Methane Reforming*)

A produção industrial de hidrogênio deve-se quase totalmente ao processo que envolve reforma a vapor de gás natural. Esse processo é conhecido como SMR (*Steam-Methane Reforming*) e é licenciado por *Foster Wheeler Corp.*, *Lurgi AG*, *Kinetics Technology International* e *Uhde GmbH* (CORKE, 1998). A reforma a vapor é um

processo utilizado desde muitas décadas para a produção de hidrogênio. A sua primeira aplicação industrial data de 1930.

O processo convencional SMR inclui pré-tratamento do gás natural, reforma a vapor, reação de deslocamento (WGS – *Water Gas Shift*) e purificação do hidrogênio. Um esquema ilustrando o processo SMR encontra-se na Figura II.3.

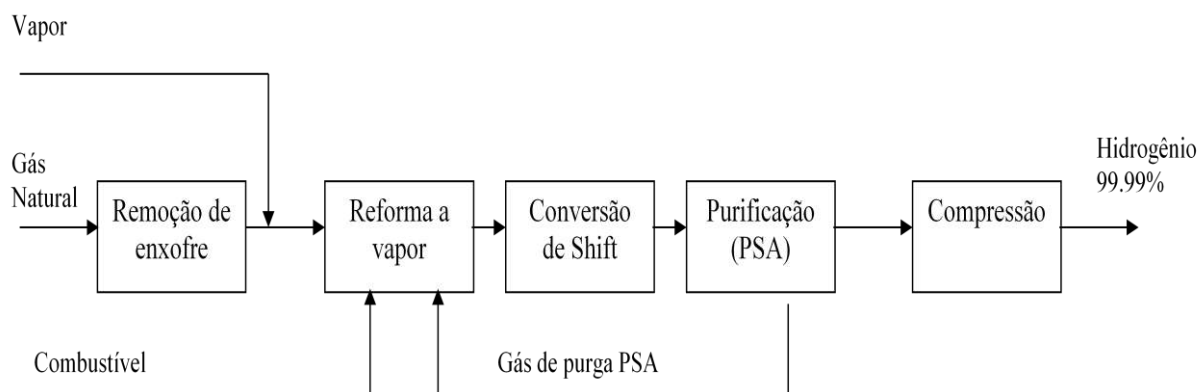


Figura II.3 – Diagrama esquemático da reforma a vapor de metano.

Todas as etapas referentes ao processo de reforma a vapor de metano encontram-se detalhadas nos tópicos a seguir.

II.6.1.1 Pré-tratamento

O gás natural recebido para o processo é composto além de metano, o seu principal componente, de algumas impurezas como o enxofre. Este elemento é altamente venenoso para o catalisador a base de níquel utilizado na etapa de reforma, reduzindo consideravelmente o tempo de vida do catalisador. A concentração máxima deste elemento que pode estar presente na alimentação do reformador é de 5 ppm.

O enxofre é eliminado na etapa de pré-tratamento em que se inicia com aquecimento da corrente de gás natural a uma temperatura próxima de 370°C em uma fornalha antes de seguir para a unidade de remoção de enxofre. Pequena quantidade de hidrogênio (razão molar $H_2/CH_4 = 0,03$) é adicionada ao gás natural para converter o enxofre orgânico (CARRARA, 2010). O hidrogênio adicionado reage com o enxofre formando H_2S que será removido na etapa subsequente.

A unidade de remoção de enxofre é a etapa seguinte que apresenta leitos de ZnO e leitos com catalisadores de Co-Mo ou Ni-Mo/ Al_2O_3 . Nesta etapa, com a presença de hidrogênio e catalisadores ocorre redução de compostos de enxofre liberando H_2S e em

seguida estes são removidos no leito de ZnO (SOUZA, 2009). As reações ocorridas na unidade de remoção de enxofre são dispostas a seguir .



Após a remoção do enxofre, o gás natural é misturado com o vapor d'água seguindo para o reformador onde ocorrerá a conversão do metano em gás de síntese.

II.6.1.2 Reformador

O gás natural pré-tratado juntamente com vapor d'água superaquecido alimentam o reator para que ocorra a reação de reforma a vapor - Reação (2) - anteriormente citada. A temperatura de entrada dos gases encontra-se em uma faixa de 450-650°C e como a reação ocorre em altas temperaturas e altas pressões (10-41bar), o gás de saída atinge temperaturas de 750-950°C .

A reação ocorre nos tubos do reformador preenchidos por catalisadores a base de níquel (15-20% Ni) geralmente suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores utilizados na reforma a vapor são expostos a condições extremas o que torna limitado o seu tempo de vida tanto por quebras quanto por desativação. O enxofre e metais pesados são venenos para este catalisador, teoricamente, o envenenamento é reversível podendo ser restaurado com vapor d'água. Na prática, a desativação pode causar superaquecimento e formação de coque necessitando a substituição do catalisador (SPEISHT, 2007).

O termo coque é designado para resíduos carbonáceos deficientes em hidrogênio que podem ser produzidos durante a reação de reforma e se depositam na superfície dos catalisadores. A produção de carbono pode ocorrer de acordo com duas reações (11) (12).



A formação de coque pode gerar problemas no processo levando a maiores custos operacionais e substituição do catalisador. O depósito de coque pode obstruir parcial ou totalmente as tubulações do reator provocando pontos de superaquecimento e aumentando a perda de carga, além de impedir o acesso dos reagentes ao interior dos poros dos catalisadores, reduzindo a conversão do metano.

Para minimizar a ocorrência de formação de coque algumas estratégias são utilizadas como o aumento da razão molar de vapor/carbono (S/C – *Steam/Carbon*) na alimentação dos reagentes. Esse valor pode variar de 2 a 4 dependendo da matéria-prima e da quantidade de hidrocarbonetos C^{2+} presente no gás natural. O excesso de vapor d'água favorece a gaseificação do carbono, visto na reação (13). Além da influência na formação de carbono, essa razão interfere na formação de gás de síntese, modificando a razão hidrogênio/monóxido de carbono. Para produção de hidrogênio, utiliza-se maior razão S/C . Se o objetivo principal for produção de monóxido de carbono, essa razão tem de ser reduzida (SOUZA, 2009; SPEISHT, 2007; ULLMANN, 2003).



O pré-tratamento das matérias-primas também pode reduzir a formação de coque. A presença de olefinas e aromáticos na carga facilita o depósito de carbono. Quando a presença desses compostos não podem ser evitados, faz-se um pré-tratamento com hidrogenação desses hidrocarbonetos insaturados sendo geralmente realizado simultaneamente na etapa de hidrogenação do enxofre. (ULLMANN, 2003)

O reformador adequado para o processo é o reator que consegue manter uma temperatura elevada no sistema onde ocorre a reforma maximizando conversão de metano, porém com menor uso de combustível. Os reformadores mais utilizados em escala industrial é do tipo tubular que consiste em duas seções: convecção e radiação.

A seção de radiação é onde se localiza diversos tubos paralelos preenchidos por catalisadores dispostos dentro de um forno aquecido por queimadores. A disposição desses queimadores depende do reformador podendo ser de fundo, lateral ou topo. Essas modificações são feitas a fim de obter perfis de temperatura adequados para o processo e tornar a transferência de calor do entre o gás de combustão e a superfície dos tubos mais efetiva.

Os gases quentes provenientes da seção de radiação seguem para seção de convecção onde o calor é recuperado. A energia recuperada pode ser utilizada para a produção de vapor, pré-aquecimento dos gases de alimentação ou em qualquer outra etapa do processo (SOUZA, 2009; ULLMANN, 2003). O esquema de um reformador tubular com queima de topo pode ser visto na Figura II.4.

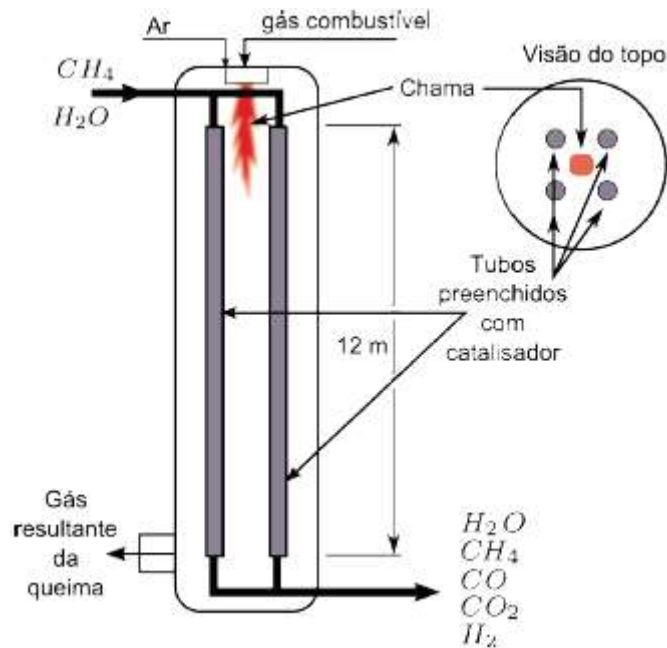


Figura II.4 - Esquema de um reformador tubular. *Fonte:* OGDEON, 2001

O gás efluente do reformador apresenta uma composição em torno de 76% H₂ (%mol), 1,3% CH₄, 12% CO e 10% CO₂ em base seca (KIRK-OTHMER, 1999). Após o reformador, o gás de síntese produzido segue para a etapa de conversão de monóxido de carbono a fim de aumentar o rendimento de hidrogênio no processo.

II.6.1.3 Reação de deslocamento

A reação de deslocamento gás-água ou também conhecida como *WGS – Water Gas Shift* é realizada para obter um maior rendimento de hidrogênio com a redução de monóxido de carbono. Quando o interesse é a produção de hidrogênio e não gás de síntese esta etapa de *shift* é inserida no processo. A conversão de *shift* é demonstrada pela reação (14) dependendo das condições de temperatura e esta reação também pode ocorrer no reator de reforma simultaneamente com a reação (2). Esse processo é exotérmico é conduzido em um reator adiabático de leito fixo.



A conversão de *shift* pode ser realizada em dois estágios um a altas temperaturas, o *HTS – High Temperature Shift* e outro em temperaturas mais baixas, o *LTS – Low Temperature Shift*.

A reação em altas temperaturas ocorre em torno de 340 a 400°C permitindo uma redução do CO na carga. É uma reação menos seletiva e utiliza como catalisadores de

óxido de ferro e cromo. Em baixas temperaturas a reação ocorre em torno de 210 a 240°C empregando como catalisadores CuO/ZnO/Al₂O₃. Estes catalisadores são envenenados por enxofre e cloro, logo, um pré-tratamento da carga é fundamental. Após essa etapa, a concentração de CO pode alcançar valores inferiores a 0,3%. (SOUZA, 2009).

II.6.1.4 Purificação do Hidrogênio

O processo de reforma a vapor seguido de reação de *shift* resulta em uma grande concentração de hidrogênio e concentrações muito baixas de CO. No entanto, o hidrogênio utilizado para algumas aplicações necessita ser de alta pureza, por isso uma etapa de purificação é realizada. Existem os processos clássicos, já convencionais de separação de hidrogênio e os processos novos e muito estudados nos últimos anos que é o caso do processo com membranas.

Processos clássicos

Como processos clássicos de purificação de hidrogênio pode-se incluir separação criogênica e o mais utilizado nas plantas atuais, a purificação por PSA (Pressure Swing Adsorption). A separação criogênica é baseada nas diferentes temperaturas de condensação dos componentes da carga. Ocorre em uma seqüência de resfriamento e condensação dos constituintes da carga de alimentação. A maior vantagem de sua utilização é a possibilidade de separar vários componentes de uma única corrente de alimentação. No entanto, a desvantagem é o alto consumo de energia já que é um processo em temperaturas muito baixas. É obtido um grau de pureza em torno de 95%, não sendo recomendável para obtenção de hidrogênio de alta pureza (SPEISHT, 2007).

O PSA é uma unidade de purificação de hidrogênio por adsorção. Se baseia em adsorver impurezas do hidrogênio gerando uma corrente de alta pureza de hidrogênio e uma corrente de baixa pressão com as impurezas e resíduos de hidrogênio. O processo é chamado de PSA (Pressure Swing Adsorption) uma vez que a regeneração do leito é feita por despressurização e purga com H₂. Utilizam-se múltiplos leitos (4-12) para manter um fluxo contínuo de produtos. O processo de funcionamento é baseado na diferença de pressão entre os diversos vasos que compõe a unidade, é extremamente dependente das pressões de entrada da alimentação, saída do hidrogênio e do gás de

purga. O esquema da unidade de PSA pode ser visto na Figura II.5 (ULLMANN, 2003, SPEISHT, 2007).

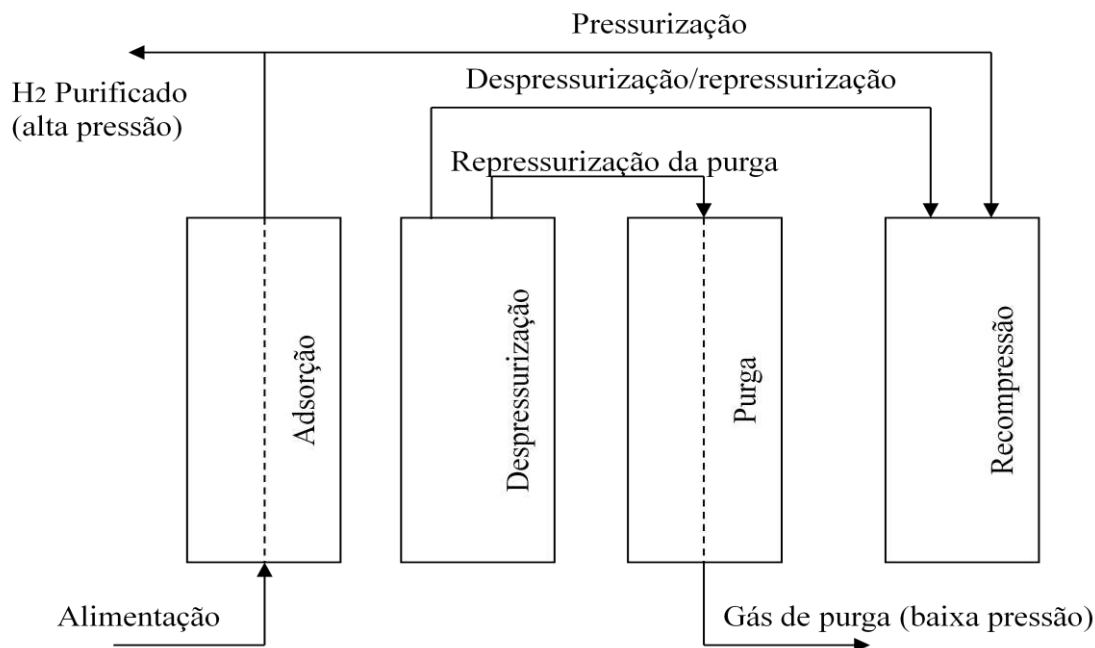


Figura II.5 - Esquema da unidade de PSA. Fonte: CHAUVEL, 1989, SOUZA, 2009.

Com base no esquema acima, a unidade de PSA funciona seguindo os quatro leitos. No 1º leito, o gás é alimentado a uma determinada pressão (5-40bar) e temperatura gerando uma corrente pressurizada de hidrogênio de alta pureza. No 2º leito ocorre a despressurização, liberando gás para a purga do 3º leito e pressurização do 4º. O 3º leito é purgado a baixa pressão para eliminar as impurezas, gás de purga. E o último leito é recomprimido pelo gás proveniente do 2º leito e em seguida a sua repressurização final é feita por uma parte da corrente de alta pressão de hidrogênio puro (SOUZA, 2009).

As vantagens de se utilizar o PSA são a obtenção de hidrogênio de altíssima pureza (99,95%), baixo consumo de energia, alta flexibilidade operacional, facilidade de start up e shut down e é isento de problemas de corrosão.

Processos com membranas

O processo de separação de gases por membranas é uma outra maneira de se fazer a purificação do hidrogênio. Os sistemas de separação de gases se baseiam na difusão do gás na membrana favorecendo gases com maior velocidade de difusão, por

exemplo, o hidrogênio. O gás permeado fica disponível em baixas pressões enquanto o gás retido sai a pressões da corrente de alimentação (SPEISHT, 2007).

As membranas são fabricados em módulos, logo para ser utilizada em larga escala mais módulos são necessários. Assim, a economia de escala não atua em favor do sistema. O custo é linear com a capacidade tornando-se mais competitivo a utilização de um sistema de membranas em pequena escala.

Os processos de separação por membranas podem utilizar membranas poliméricas, membranas inorgânicas, podem ser reatores assistidos por membranas e reatores com membranas catalíticas. Esses processos serão abordados com mais detalhe no Capítulo III – Membranas.

Apesar do processo SMR ser usado ao longo de anos, há muitas oportunidades para ser aprimorado. O processo de reforma a vapor é um processo que exige intensa demanda de energia e condições de operação severas. É um processo que a conversão de metano é controlada pelo equilíbrio e para ter conversões aceitáveis é preciso atingir temperaturas muito elevadas como já visto anteriormente, na faixa de 750 – 900 °C.

Neste contexto, novos processos estão sendo desenvolvidos afim de redução de custo e melhoria de performance do processo. Um exemplo são os reatores com membranas que serão abordados no Capítulo III.

CAPÍTULO III - MEMBRANAS

Este Capítulo introduz os processos de separação por membranas com principal objetivo de avaliar um processo de produção de hidrogênio baseado em reator com membranas. Também neste Capítulo, serão apresentadas as membranas de carbono desenvolvidas pelo Laboratório de Separação com Membranas e Polímeros em conjunto com o Núcleo de Catálise, ambos pertencentes ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ que serão utilizadas como referência para os cálculos do processo por membranas estudado neste trabalho.

O Capítulo inicia-se apresentando uma visão geral dos processos de separação por membranas, citando suas principais vantagens diante a sistemas convencionais de separação. Posteriormente, estuda-se especificamente a produção de hidrogênio em um reator com membranas abordando os tipos de membranas adequadas e utilizadas para este processo. Por fim, a membrana de carbono adotada como a membrana de referência para o trabalho em questão é apresentada juntamente com suas principais características para cálculos nos Capítulos seguintes.

III.1 Processo de Separação por membranas

A partir da década de 1970, o processo de separação por membrana começou a ser desenvolvido e tornou-se uma nova alternativa aos processos clássicos de separação como a destilação, filtração, absorção, adsorção, cristalização, extração e entre outros. O processo constitui na presença de uma membrana sintética que age como uma barreira seletiva. Definido por HABERT et al. 2006, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

Os processos de separação por membranas apresentam vantagens diante de processos convencionais e estas podem ser explicadas a seguir: (HABERT et al, 2006)

- *Economia de Energia:* é um processo que não exige que ocorra mudança de fase para efetuar a separação de componentes, sendo energeticamente favoráveis.
- *Seletividade:* apresentam alta seletividade, restringindo por quase totalmente o transporte de um determinado componente.

- *Simplicidade de Operação e Escalonamento*: é extremamente simples do ponto de vista operacional e de escalonamento (scale up) uma vez que seus sistemas são modulares. Os dados de dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de um equipamento piloto com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. A operação do sistema com membrana é simples e não exige intensiva mão-de-obra.
- *Sistemas compactos*: favorecendo a redução de área construída.

Alguns processos de separação por membranas podem ser considerados tecnologias consolidadas, como a osmose inversa, microfiltração e a hemodiálise. O processo de osmose inversa é aplicado a dessalinização e desmineralização de águas; microfiltração em esterilização bacteriana e clarificação de vinhos e cervejas.

O processo de separação de gases começou a ser introduzido em escala industrial a partir de 1979 utilizando membranas compostas de poli(sulfona) e silicone para remoção de hidrogênio de correntes de amônia, membranas de acetato celulose para remoção de CO₂ do gás natural e policarbonato e silicone para a produção de ar enriquecido em oxigênio (HABERT et al, 2006).

A viabilidade econômica de um processo com membrana é controlado basicamente por três propriedades inerentes a membrana: (HABERT et al, 2006).

- Seletividade
- Permeabilidade
- Tempo de vida da membrana

A seletividade a determinado gás torna-se um grande diferencial em relação aos processos clássicos. Esta propriedade tem interferência direta na recuperação de um certo componente e influencia indiretamente na área útil de membrana requerida. Devido a ela há a possibilidade de produzir produtos de alta pureza e com baixo consumo de energia.

A permeabilidade determina de forma geral a quantidade de membranas que serão necessárias para o processo. A permeabilidade geralmente tem uma relação inversa com a seletividade, ou seja, permeabilidade alta está associada normalmente a seletividade baixa.

O tempo de vida da membrana é um parâmetro que está diretamente relacionado com os custos de manutenção.

Para que o processo de separação por membranas seja competitivo diante dos processos convencionais é importante o desenvolvimento de membranas a partir de materiais que proporcionem alta seletividade, permeabilidade e pequena resistência ao transporte dos permeantes. Em algumas aplicações, a fim de deixar o processo mais competitivo, as membranas vêm sendo incorporadas como complementos de processos clássicos, formando sistemas híbridos, cada qual atuando onde é mais eficiente. Esta combinação tem se mostrado bastante vantajoso diante da utilização das tecnologias isoladamente.

Novas aplicações de membranas em processos de separação estão sendo desenvolvidas e movimentam atualmente inúmeros estudos científicos a fim de desenvolver tecnologias de custo reduzido com a integração ou desenvolvimento de novos processos. Uma aplicação tecnológica promissora é a utilização de membranas em reatores catalíticos que além de integrar os processos de reação e separação podem atuar como (MOREIRA, 2008):

- Barreira de separação entre os reagentes e produtos;
- Adição controlada de um reagente muito ativo;
- Remoção seletiva de produto ou intermediários da reação.

A remoção seletiva de um dos produtos favorece fortemente processos que são limitados pelo equilíbrio da reação. Com a remoção preferencial ou seletiva do produto através da membrana, possibilita o deslocamento do equilíbrio da reação para a produção de mais produto obtendo como consequência o aumento da conversão e possibilitando a operação em temperaturas mais brandas. Apenas com esses fatores, a tecnologia já é favorecida em termos de custo e redução da demanda energética, sem contar com a possibilidade de gerar um produto de alta pureza devido a alta seletividade da membrana. Além destas vantagens, há a redução de uma etapa do processo que anteriormente era feito em duas etapas, reação e separação, agora são integradas.

Segundo SANCHEZ et al.,1996 os reatores com membranas podem ser representados por duas configurações:

- Reatores assistidos à membranas: as membranas são acopladas ao meio reacional no entanto participam apenas na etapa de separação.

- Reatores com membranas catalíticas: as membranas além de atuarem na separação, são suportes para os catalisadores ou atuam como o próprio catalisador.

A Figura III.1 ilustra um reator com membranas catalíticas em que há a alimentação de metano, CO_2 e O_2 e após a reação obtém-se um permeado rico em H_2 .

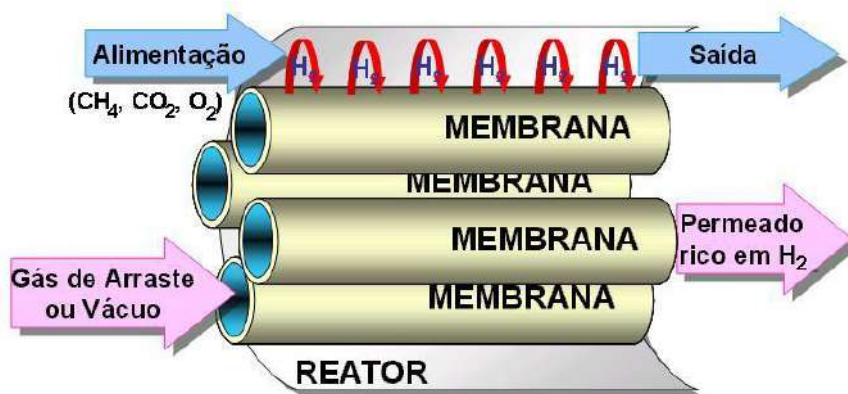


Figura III.1 - Ilustração de um reator com membranas. Fonte: BARBOSA-COUTINHO, 2004.

Para reatores com membranas, é essencial o desenvolvimento de membranas com propriedades de transporte adequadas e características que resistam às condições do meio operacional da reação que geralmente trabalham a altas pressões e temperaturas. Por isso há um grande desenvolvimento de pesquisas voltadas para membranas inorgânicas que são mais resistentes à temperatura e meios agressivos.

III.2 Produção de hidrogênio em reator com membranas

A reforma a vapor como visto anteriormente é o processo mais utilizado para a produção de hidrogênio, no entanto, apesar de já ser um processo consolidado, apresenta alguns pontos desfavoráveis que comprometem o custo de produção. É um processo que requer altas temperaturas para alcançar uma conversão satisfatória da reação e um grande consumo de energia para a separação do hidrogênio dos outros subprodutos. Uma alternativa para esse processo é a implantação de reatores com membranas que tem sido uma real possibilidade para reduzir custos de energia possibilitando um aumento substancial na eficiência do processo.

O reator com membranas é baseado na a tecnologia de reforma a vapor de metano SMR por ser a mais importante e mais utilizada nos processos químicos de produção de hidrogênio e gás de síntese.

De maneira geral, pode-se dizer que o processo convencional SMR em larga escala se baseia em três etapas:

- 1- Reator de reforma a vapor de gás natural;
- 2- Reator de *shift* (WGS);
- 3- Purificação do hidrogênio (geralmente PSA).

Neste processo, a reação de reforma ocorre em tubos longos preenchidos por catalisadores a base de níquel em altas temperaturas e pressões. A reação de shift torna-se necessária se o objetivo do processo é produção de hidrogênio, aumentando o rendimento do processo. Para a purificação do hidrogênio é geralmente utilizada uma torre de absorção PSA (*pressure swing absorption*) alcançando uma alta pureza de 99,99% de hidrogênio (SJARDIN, 2006). O processo SMR é descrito com mais detalhe no Capítulo II – 6.1.

O reator com membranas, entretanto, combina estas três etapas em uma só, em apenas um reator. As membranas estariam situadas internamente aos tubos de reforma, podendo estar suportadas por catalisadores no caso de membranas catalíticas ou atuando apenas como separador. Enquanto a reação de reforma acontece nos tubos de reforma, considerando reatores assistidos à membranas, o hidrogênio é continuamente removido do meio reacional através da membrana. O esquema dos processos convencional e com membranas são ilustrados na Figura III.2.

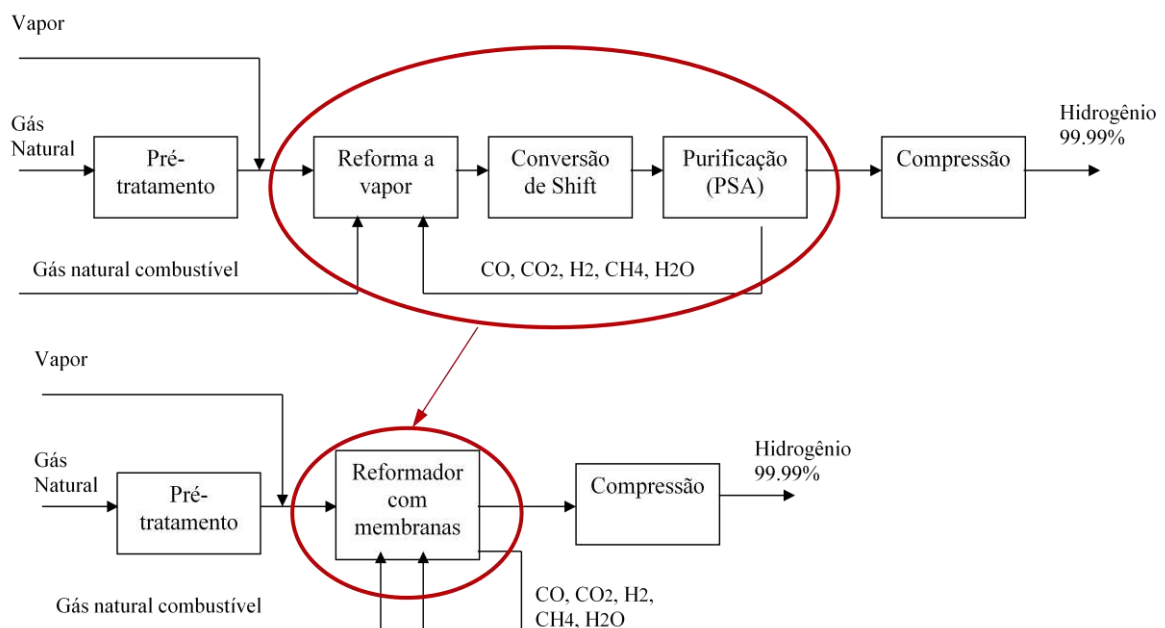


Figura III.2 - Esquema do processo convencional SMR e processo com reator com membranas. Traduzido de SJARDIN, 2006.

A reação de reforma é uma reação de equilíbrio, logo, removendo o hidrogênio, o equilíbrio da reação é deslocado no sentido de consumo de metano, concordando com o princípio de Le Chatelier. O resultado, no entanto, é uma maior conversão de metano (conversão = metano convertido/ metano alimentado). Simultaneamente, o hidrogênio de alta pureza é recolhido (lado permeado) se utilizado uma membrana de seletividade infinita a hidrogênio (nenhum outro gás permeia através da membrana) (SJARDIN, 2006).

O reator com membranas pode operar a temperaturas menores sem alterar nos valores de conversão, ocorrendo a temperaturas em torno de 650-500°C em membranas de paládio. Possibilita uma redução significativa no consumo de energia e a possibilidade de utilizar materiais mais baratos para a construção dos tubos de reforma. A conversão de metano pode alcançar valores superiores a 90% com a remoção simultânea de hidrogênio através da membrana. Além disso, com a temperatura mais branda do reator, torna-se possível a ocorrência da reação de shift juntamente com a reação de reforma. Em geral, a energia para a reforma é reduzida e o reator de Shift não é mais necessário (BARBA, 2008; LIN, 2003; AASBERG-PETERSEN, 1998).

Um dos principais desafios para o desenvolvimento de reatores com membranas é a produção de membranas resistentes ao meio reacional, sem defeitos, seletivas, com boa permeabilidade e com custo aceitável. Para isso, muitos estudos estão sendo desenvolvidos principalmente em termos de melhoria das propriedades intrínsecas do material do qual a membrana é formada pois essas propriedades são fundamentais para a competitividade da tecnologia (HARBERT et al, 2006).

III.3 Tipos de membranas

As características ditas necessárias para uma membrana ser incorporada em um reator são a resistência a altas temperaturas, a altas pressões e a meios corrosivos. Dentro desse contexto, as membranas poliméricas tradicionais apresentam limitações, em geral, apresentam baixa resistência a altas temperaturas, limitadas a operações a temperaturas menores que 200°C e baixa resistência química. Mesmo sendo mais acessíveis e mais baratas não são adequadas para esta utilização (ARMOR, 1995; MOREIRA, 2008).

As membranas inorgânicas, entretanto, são capazes de resistir a meios agressivos como o meio reacional das reações de reforma a vapor e na sua maioria são

quimicamente inertes. Por esta razão, o estudo deste tipo de membrana apresenta-se como um dos mais importantes focos de pesquisa na área de reatores para produção de hidrogênio. Exemplos de membranas inorgânicas são membranas cerâmicas (óxidas, vidro e zeólitas), metálicas e de carbono (MAHECHA-BOTERO, 2008; MOREIRA, 2008; AASBERG-PETERSEN, 1998).

As membranas metálicas, apesar do elevado custo dos materiais e a baixa permeabilidade, apresentam uma elevada seletividade a H_2 já que esse gás difunde com facilidade em rede metálica. Dentro das membranas metálicas, a membrana de paládio é uma das mais difundidas para o processo de separação de hidrogênio. Apresenta alta seletividade, próxima a 100%, no entanto, o preço do paládio torna a produção em larga-escala uma desvantagem, assim como a sua permeabilidade e a dificuldade de reproduzi-la sem defeitos e fissuras (JORDAL, 2004; SOUZA, 2009; AASBERG-PETERSEN, 1998).

As membranas de carbono do tipo peneira molecular são consideradas como muito promissoras. São mais frágeis e de difícil manuseio, porém oferecem vantagens sobre outras membranas inorgânicas, apresentam valores de permeabilidade mais elevados mantendo a seletividade e são de fácil obtenção.

As membranas de carbono apresentam alta estabilidade mecânica resistindo a altas pressões. São ideais para aplicações em ambientes corrosivos por possuírem alta estabilidade química. Além dessas vantagens suportam temperaturas elevadas sendo convenientes a sua utilização em processos a temperaturas de 500 a 900°C. Estas apresentam poros menores que 5Å e são capazes de desempenhar separação de gases com pequena diferença de diâmetro cinético. (MOREIRA, 2008)

Comparando as membranas carbono com as membranas inorgânicas, as primeiras apresentam vantagens, pois podem ser confeccionadas em forma de fibra oca, possibilitando sistemas mais compactos. Permite uma flexibilidade de métodos para a sua produção, como a partir da pirólise de polímeros orgânicos, apresentando menores custos de fabricação (MOREIRA, 2008).

Para a escolha do tipo de membrana a ser utilizada no reator de membranas, no entanto, deve-se considerar além da sua performance, em termos de seletividade e permeabilidade, o seu custo.

III.4 Membrana de carbono - Trabalhos desenvolvidos

Membranas de carbono são geralmente obtidas da decomposição térmica (pirólise) de membranas poliméricas precursoras. Neste processo, a membrana mantém a forma da membrana precursora o que torna fácil a produção de membranas de carbono em geometria de fibra oca. Com pequenas modificações nas condições de pirólise e possíveis pós-tratamentos, as membranas de carbono podem ser obtidas em uma grande variedade de morfologias e de propriedades de transporte.

O controle de suas propriedades de separação através do ajuste de parâmetros envolvidos durante a síntese da membrana polimérica ou de carbono traz a versatilidade e a grande vantagem das membranas de carbono diante de outras inorgânicas. Os parâmetros estudados podem envolver a seleção do precursor, preparo da membrana polimérica, pré-tratamento do precursor, processo de pirólise e pós-tratamentos (SAUFI E ISMAIL, 2004).

Trabalhos anteriores desenvolvidos pelo Laboratório de Separação com Membranas e Polímeros em conjunto com o Núcleo de Catálise, ambos pertencentes ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, estudaram os processos de fabricação e caracterização das membranas de carbono. Atuaram desde a seleção do precursor para fabricação da membrana polimérica, no processo de pirólise até caracterização das membranas de carbono em condições de misturas de gases e em diferentes temperaturas e pressões.

BARBOSA-COUTINHO, 2004, em sua tese de doutorado, desenvolveu fibras ocas de carbono a partir da pirólise de membranas poliméricas compostas de PEI (poli éter imida) e PVP (poli vinil pirrolidona). Obteve fibras de carbono com permeabilidade igual a $5,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ a 25 °C e seletividade He/N₂ igual a 17. Além do desenvolvimento da fibra, avaliou a utilização das membranas de carbono em reatores assistidos e como membranas catalíticas depositando platina sobre a superfície das membranas. O objetivo principal do experimento foi a remoção de hidrogênio do meio reacional. Devido à baixa permeabilidade da fibra, não foi observado deslocamento do equilíbrio nestes reatores.

MOREIRA, 2008, focou seus estudos na compreensão e domínio do processo de formação da membrana de carbono assim como no controle das suas propriedades morfológicas e de transporte. Continuou na mesma linha de BARBOSA, 2004 com a síntese de membranas poliméricas a partir de PEI e PVP e posterior tratamento térmico

para a formação da membrana de carbono. Obteve resultados promissores em termos de aumento da permeabilidade da fibra de carbono com a inserção de sílica como um aditivo inorgânico na matriz carbonácea. A sílica funcionou como um gerador de porosidade nas membranas permitindo alcançar uma permeabilidade a Hélio igual a $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ a 25°C mantendo a seletividade anteriormente já atingida de He/CO₂ igual a 60.

NASCIMENTO, 2010, avaliou propriedades de transporte e separação de H₂ de misturas gasosas através de membrana de carbono em diferentes pressões e temperaturas. Utilizou para seus testes membranas de carbono sintetizadas de acordo com a metodologia desenvolvida anteriormente por BARBOSA, 2004 e MOREIRA, 2008: pirólise de membrana polimérica a base de PEI e PVP e sílica dispersa em sua matriz.

III.5 Características da membrana de carbono utilizada no trabalho atual

No trabalho atual, simula-se a produção de hidrogênio em reator assistido por membrana. O estudo é realizado baseando-se nas membranas de carbono desenvolvidas pelos autores acima citados do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Como referências para o trabalho atual serão utilizados os resultados encontrados por NASCIMENTO, 2010 que obteve membranas de carbono a partir de membranas poliméricas.

As membranas poliméricas foram sintetizadas a partir de uma solução de PEI(poli-eter imida)/PVP(poli-vinil pirrolidona)/NMP(N-metil-2-pirrolidona) e sílica utilizando a técnica de inversão de fase pelo método de precipitação por imersão. Após esse processo as membranas poliméricas passaram por um tratamento térmico (pirólise) em atmosfera definida atingindo a uma temperatura máxima de 800°C . A Figura III.3 mostra as fotomicrografias das fibras poliméricas e de carbono.

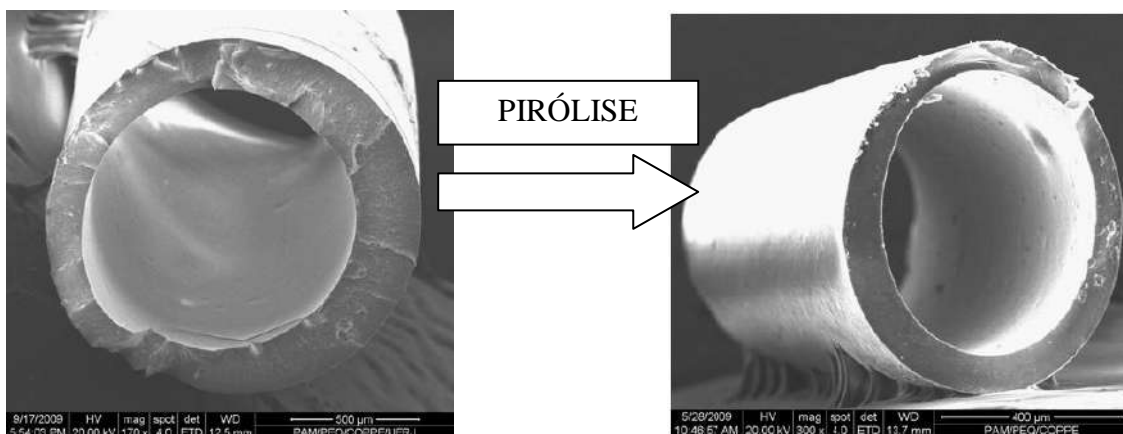


Figura III.3 - Fotomicrografia da membrana polimérica PEI/PVP e após a pirólise a membrana de carbono gerada. Fonte: NASCIMENTO, 2010.

NASCIMENTO, 2010, estudou um sistema composto por um módulo de membranas de carbono acoplado a espectrômetro de massas para quantificação do permeado. Avaliou o desempenho deste módulo em diferentes pressões e temperaturas, durante a permeação de gases puros e de misturas de gases. Os principais resultados encontrados e que serão úteis para a simulação realizada neste trabalho encontram-se nas tabelas seguintes.

Tabela III.1 - Resultados da permeação de uma mistura de gases contendo H₂/He/CO₂/CH₄ (30:50:10:10) a diferentes temperaturas e pressão. Fonte: NASCIMENTO, 2010

Gás	Diâmetro Cinético (Å)	Permeabilidade (GPU)*			Seletividade		
		30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C
H ₂	2,89	0,380	0,211	0,232			
He	2,65	0,215	0,100	0,123	1,8	2,1	1,9
CO ₂	3,46	<0,001	<0,001	<0,001	>380	>211	>232
CH ₄	3,80	<0,001	<0,001	<0,001	>380	>211	>232

*GPU = $1.10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$

Na membrana de carbono, a separação dos gases é feita pelo mecanismo de peneira molecular, onde apenas os gases com diâmetro cinético menor que o diâmetro efetivo dos poros da membrana (He e H₂) são capazes de atravessá-la. Sem Hélio na corrente, é possível obter H₂ com alta pureza, já que a seletividade H₂/CO₂ e H₂/CH₄ é bastante elevada. Para o trabalho atual, portanto, será considerada uma seletividade infinita a hidrogênio.

Para definir a permeabilidade da membrana que será utilizada na simulação, serão utilizados os resultados de permeabilidade obtidos na membrana de carbono quando aplicado uma mistura de H₂ e CO (1:1). Por serem dois gases com diâmetros cinéticos próximos, o fluxo de H₂ compete com o CO, obtendo permeabilidade a H₂ menor se comparado com a permeação a gás puro. A tabela III.2 mostra os resultados encontrados por NASCIMENTO, 2010. Encontrou-se o coeficiente de permeabilidade de ambos os gases em função da temperatura e a seletividade H₂/CO.

Tabela III.2 - Resultados da permeação de uma mistura de gases contendo H₂/CO (1:1) a diferentes temperaturas. Fonte: NASCIMENTO, 2010

Temperatura (°C)	P/1 _{CNTP} H ₂ (GPU)	P/1 _{CNTP} CO (GPU)	Seletividade H ₂ /CO
50	0,514	0,0093	55
80	1,090	0,0065	168
100	1,429	0,0143	100
150	1,820	0,0500	36
180	2,154	0,0722	30

Como a reação de reforma a vapor ocorre em temperaturas mais elevadas, foi feito uma regressão linear com os dados da tabela III.2 a fim de encontrar uma relação entre a temperatura e o coeficiente de permeabilidade da membrana para H₂.

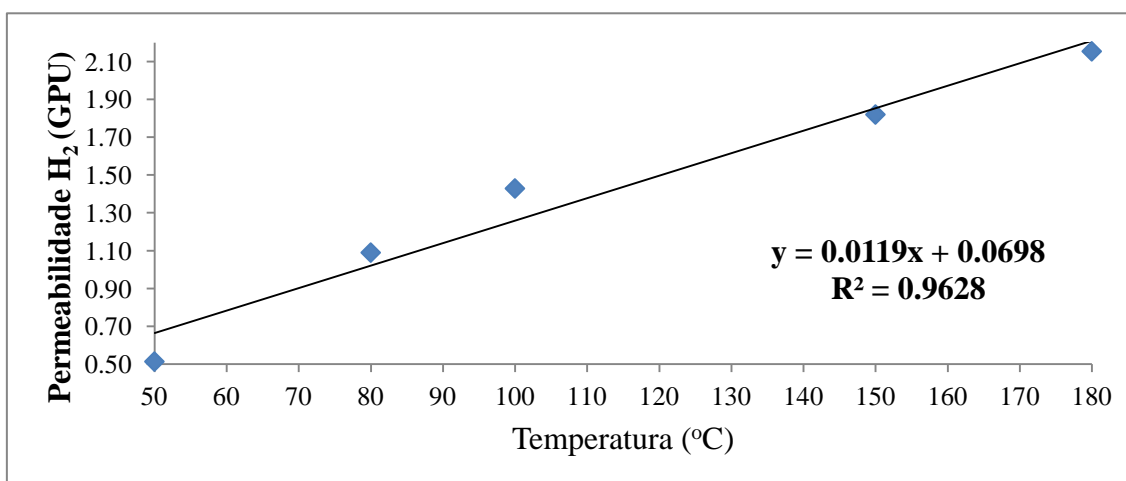


Figura III.4 - Gráfico temperatura versus coeficiente de permeabilidade da membrana de carbono a H₂.

Os valores de coeficiente de permeabilidade em função da temperatura encontrados a partir da relação linear apresentada na figura III.4 serão úteis para o cálculo da área superficial da membrana de carbono na simulação do reator com

membranas. Essa relação é importante pois, dependendo da temperatura do meio reacional utilizado, haverá uma variação na permeabilidade da membrana como visto no trabalho de NASCIMENTO, 2010.

Além da permeabilidade, outra característica importante na membrana de carbono é a sua seletividade. Com a presença de outros gases além do hidrogênio no meio, a permeabilidade e a seletividade da membrana podem ser alterados. Com os resultados obtidos por NASCIMENTO, 2010 em relação à seletividade membrana de carbono a H_2 , será considerada infinita para fins de simplificação da simulação do reator.

Essas características da membrana de carbono são importantes para a montagem do fluxograma do processo de produção de hidrogênio com reator de membranas e por seguinte análise e comparação com o processo convencional.

CAPÍTULO IV - FLUXOGRAMAS DOS PROCESSOS

Com objetivo de comparar o processo de produção de hidrogênio de alta pureza convencional e o processo utilizando reator assistido por membranas de carbono são propostos fluxogramas dos processos. Esses fluxogramas são simulados via UNISIM Design (*Honeywell*).

Este Capítulo inicia-se com o fluxograma do processo de reforma a vapor convencional, apresentando os parâmetros, ferramentas utilizadas e resultados encontrados seguido de uma avaliação da simulação feita do processo convencional. O mesmo é feito para o fluxograma do processo com membranas. Por fim, ambos os processos são comparados e os dados importantes para a análise econômica que será realizada no capítulo seguinte são destacados.

IV.1 Fluxograma do processo de reforma a vapor convencional

Como já abordado, o processo convencional mais popular para a produção de hidrogênio é o SMR (*steam-methane reforming*) e este, portanto, será utilizado para a simulação da produção de hidrogênio e posterior comparação com o processo de reator com membranas.

Para síntese do fluxograma do processo utilizou-se como referência uma planta de produção de hidrogênio localizada no norte da Itália que apresenta uma capacidade nominal de 1500 Nm³/h. Esta planta foi descrita e simulada por CARRARA, 2010.

Simplificando a simulação, o fluxograma baseou-se apenas no reator de reforma a vapor, reator de conversão de *shift* de alta temperatura, purificação do hidrogênio por PSA e combustão do gás de purga. A etapa de pré-tratamento e de pré-compressão do gás natural foi descartada considerando-se na entrada do reator de reforma um gás natural isento de enxofre e contaminantes e com pressão adequada para a reação. Essa mesma consideração será feita para o processo com membranas. As etapas do processo serão descritas a seguir.

IV.1.1 Reformador

Para simular o reator de reforma a vapor, utilizou-se no UNISIM DESIGN o Reator de Gibbs (RGibbs), que aplica um modelo de energia livre disponível no

software por não dispor de modelo cinético. O RGibbs minimiza a energia livre de Gibbs para atingir a composição de equilíbrio da reação. Na literatura, os autores CARRARA, 2010, SJARDIN, 2006 e GENYIN YE, 2009 também utilizaram o reator de Gibbs para simular o reator de reforma. A reação de reforma foi processada a uma temperatura de 800°C a 20 bar. O pacote termodinâmico utilizado para a simulação foi Peng-Robinson, o mesmo utilizado por POSADA, 2005.

O reformador foi alimentado com gás natural (composição de 100% de metano) e vapor ambas as cargas com a mesma temperatura e pressão, 370°C e 20 bar respectivamente. A razão molar entre vapor e gás natural utilizada na simulação foi igual a 3. Esta razão de acordo com literatura é suficiente para minimizar a ocorrência de formação de coque (CARRARA, 2010; SJARDIN, 2006). A Figura IV.1 mostra o esquema do reformador. Os resultados obtidos com a simulação são apresentados na Tabela IV.2.

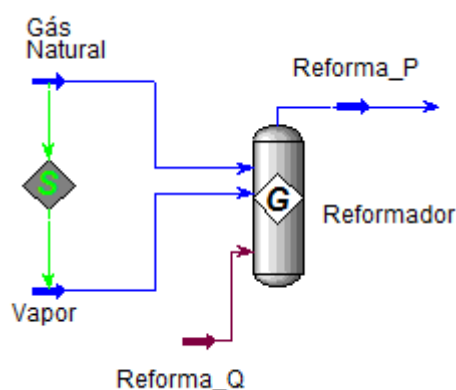


Figura IV.1 - Reator de reforma simulado no UNISIM DESIGN. *Gás Natural*: corrente de metano puro; *Vapor*: corrente de vapor; *Reforma_P*: corrente de produto do reformador; *Reforma_Q*: corrente de energia do reator.

Tabela IV.1 - Parâmetros das correntes do reformador.

Parâmetros	Gás natural	Vapor	Reforma_P
Temperatura (°C)	370	370	800
Pressão (bar)	20	20	20
Vazão molar (kgmol/h)	27,03	81,10	146,9
Razão S/C	3,0		

Tabela IV.2 - Composição das correntes do reformador.

Composição (fração molar)	Gás natural	Vapor	Reforma_P
CH ₄	1.000	0.000	0.052
H ₂ O	0.000	1.000	0.360
CO	0.000	0.000	0.071
CO ₂	0.000	0.000	0.061
H ₂	0.000	0.000	0.456

IV.1.2 Reator de conversão de shift (HTS – High Temperature Shift)

A reação de conversão de *shift* é um processo exotérmico é conduzido em um reator adiabático de leito fixo. É utilizado para aumentar a concentração de hidrogênio na carga, Alcançando valores próximos a 51%. No UNISIM DESIGN foi simulado utilizando um reator de equilíbrio, adiabático, ocorrendo apenas a reação: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Como citado em CARRARA, 2010, antes da entrada no reator de *shift*, a corrente proveniente do reformador é resfriada até a temperatura de 347°C, adequada para a reação de *shift*. A Figura IV.2 mostra o sistema simulado no UNISIM DESIGN e as Tabela IV.3 e IV.4 apresentam os parâmetros utilizados e os resultados de simulação.

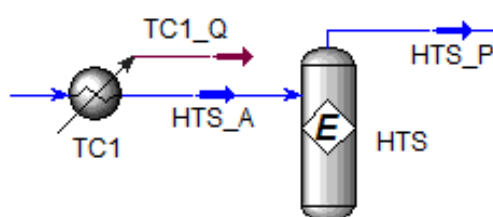


Figura IV.2 – Reator de conversão de *shift* (HTS) simulado no UNISIM DESIGN. *HTS_A*: corrente de alimentação; *HTS_P*: corrente produzida por *shift*.

Tabela IV.3 - Parâmetros das correntes do reator de conversão de shift (HTS).

Parâmetros	HTS_A	HTS_P
Temperatura (°C)	347	406
Pressão (bar)	18	18
Vazão molar (kgmol/h)	146,9	146,9

Tabela IV.4 - Composição das correntes do reator *HTS*.

Composição (fração molar)	HTS_A	HTS_P
CH ₄	0.052	0.052
H ₂ O	0.360	0.306
CO	0.071	0.017
CO ₂	0.061	0.115
H ₂	0.456	0.510

IV.1.3 Purificação por PSA

O processo de purificação inicia-se com a condensação da água ao reduzir a temperatura dos gases de carga de 406°C para 37°C. Em seguida, a carga segue para o PSA que adsorve os gases contaminantes resultando em uma carga de alta pureza de hidrogênio (considerado na simulação 100% hidrogênio). O processo de PSA foi simulado no UNISIM DESIGN como um *Splitter*, adotando-se a porcentagem de hidrogênio puro separado da corrente de gás relatada em POSADA, 2005 e CARRARA, 2010 de 80%. Como o processo de PSA trabalha com variação de pressão, o seu consumo de energia é baixo e foi desconsiderado para efeito de simulação.

O esquema da purificação por PSA é apresentado na Figura IV.3. Os parâmetros utilizados na simulação e as composições das correntes após a simulação encontram-se nas Tabelas IV.5 e IV.6 respectivamente.

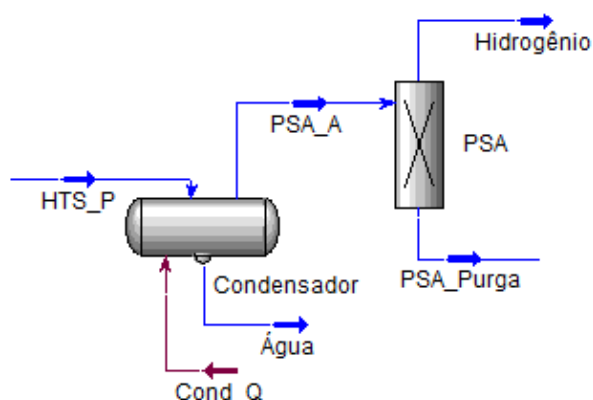


Figura IV.3 – Esquema de simulação da purificação do hidrogênio por PSA no UNISIM DESIGN. *HTS_P*: corrente produzida após o *shift*; *PSA_A*: corrente de

alimentação do PSA; *Hidrogênio*: corrente de hidrogênio pura após purificação PSA; *PSA_Purga*: gases remanescentes do processo de purificação.

Tabela IV.5 - Parâmetros das correntes do processo de purificação do hidrogênio.

Parâmetros	HTS_P	PSA_A	Hidrogênio	PSA_Purga
Temperatura (°C)	406	37	37	33
Pressão (bar)	18	18	16	1
Vazão molar (kgmol/h)	146,9	146,9	59,98	42,38

Tabela IV.6 - Composição das correntes da etapa de purificação do hidrogênio.

Composição (fração molar)	HTS_P	PSA_A	Hidrogênio	PSA_Purga
CH ₄	0.052	0.075	0.000	0.187
H ₂ O	0.306	0.004	0.000	0.010
CO	0.017	0.025	0.000	0.062
CO ₂	0.115	0.164	0.000	0.411
H ₂	0.510	0.732	1.000	0.330

O hidrogênio de alta pureza produzido encontra-se a uma pressão final de 16 bar. No entanto, esta pressão não é adequada para a sua estocagem, sendo nas plantas convencionais comprimido até uma pressão de aproximadamente 200-300 bar. Esta etapa não foi considerada no fluxograma em questão uma vez que o interesse é comparar o processo convencional com a produção de hidrogênio utilizando membranas e não reproduzir com exatidão toda a planta de hidrogênio. Na simulação do reator com membranas a mesma condição de 16 bar como hidrogênio produzido será utilizada.

IV.1.4 Combustão do gás de purga

O gás de purga do PSA ainda apresenta em sua componentes como o metano não reagido, hidrogênio, monóxido de carbono que se queimados geram energia. A partir desta idéia, foi feita uma simulação da combustão do gás de purga com excesso de 10% de ar (78% N₂ e 22% O₂) representando a seção de radiação do reformador para gerar calor para o processo de reforma. O trocador de calor TC2 representa a troca

térmica realizada no interior do reator de reforma. O reator de combustão é apresentado na Figura IV.4.

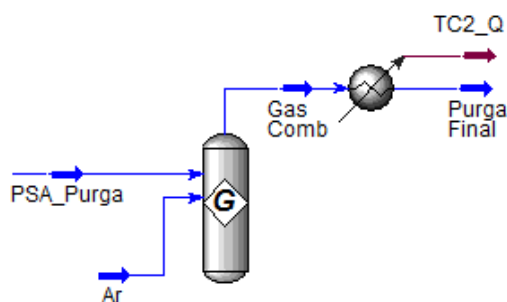


Figura IV.4 – Esquema da combustão do gás de purga. *PSA_Purga*: corrente de purga do PSA; *Ar*: corrente de ar para a combustão; *Gas Comb*: gás após a combustão; *Purga Final*: gás de combustão após a troca de calor.

O reator de combustão foi representado no UNISIM DESIGN com um reator de Gibbs como utilizado por POSADA, 2004. Para a simulação da transferência de calor na seção de radiação, o gás de combustão (gás da saída do reator de combustão) passa por um trocador de calor sendo liberado com uma temperatura de 290°C (CARRARA, 2010). Os parâmetros utilizados no processo e a composição das cargas são apresentados nas Tabelas IV.7 e IV.8, respectivamente.

Tabela IV.7 - Parâmetros utilizados na simulação da combustão do gás de purga.

Parâmetros	PSA_Purga	Ar	Gas Comb	Purga Final
Temperatura (°C)	33	25	1762	290
Pressão (bar)	1,013	1,013	1,013	0,9
Vazão molar (kgmol/h)	42,38	120	153,8	153,8

Tabela IV.8 - Composição das correntes do fluxograma de combustão de gás de purga.

Composição (fração molar)	PSA_Purga	Ar	Gas Comb	Purga Final
CH ₄	0.075	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	0.004	0.000	0.199	0.199
CO	0.025	0.000	0.002	0.002
CO ₂	0.164	0.000	0.173	0.173
H ₂	0.732	0.000	0.001	0.001

N ₂	0.000	0.780	0.608	0.608
O ₂	0.000	0.220	0.017	0.017

O fluxograma geral do processo de produção de hidrogênio convencional é apresentado pela Figura VI.5. Na Tabela IV.9 encontram-se os valores de energia consumidos e gerados pelo processo que posteriormente serão analisados e comparados com o processo com membranas.

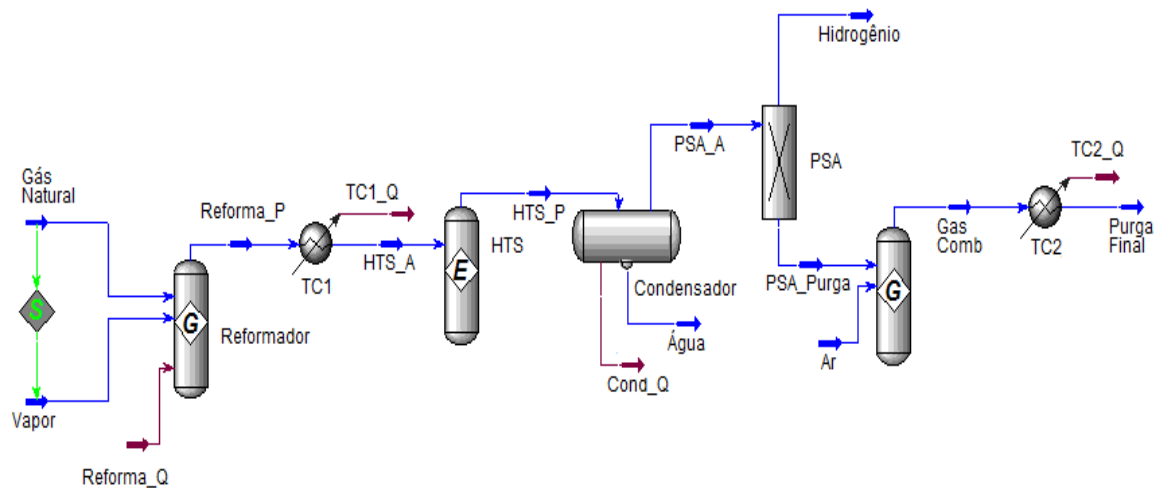


Figura IV.5 – Fluxograma geral do processo de produção de hidrogênio convencional.

Tabela IV.9 – Valores de taxa de calor utilizados ou gerados pelo processo. Valores positivos (+) energia liberada pelo processo e valores negativos (-) energia requerida pelo processo. *Reforma_Q*: Energia necessária para a realização do processo de reforma a vapor que é endotérmico; *TC1_Q*: trocador de calor antes do reator de shift; *Cond_Q*: condensador *TC2_Q*: trocador de calor representando a troca de calor no reator de reforma.

Taxa de calor	kJ/h
Reforma_Q	- 6.265 x 10 ⁺⁶
TC1_Q	2.455 x 10 ⁺⁶
Cond_Q	3.762 x 10 ⁺⁶
TC2_Q	8.874 x 10 ⁺⁶

IV.2 Avaliação da simulação do processo de reforma convencional

A fim de validar a simulação do processo de reforma a vapor convencional, compararam-se os resultados obtidos por CARRARA, 2010 e com a curva de

composição de equilíbrio teórica da reforma a vapor de metano encontrada em CHAUVEL, 1989.

Dados teóricos de conversão de metano na condição de equilíbrio foram obtidos em CHAUVEL, 1989. Esses valores representam valores teóricos de equilíbrio considerando apenas a ocorrência da reação principal de reforma a vapor de metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$ a pressão atmosférica e alimentação dos reagentes em proporções estequiométricas. Para comparar o desempenho do reator com a simulação do reator de reforma no UNISIM DESIGN (Reator de Gibbs) foram fixadas as mesmas condições de CHAUVEL, 1989.

Na Figura IV.6, são apresentados os valores de conversão de metano encontrados na simulação e verifica-se grande proximidade das conversões de metano teóricas validando o reator de Gibbs. Pode-se dizer que essa pequena diferença de conversão é consequência do reator de Gibbs considerar todas as reações possíveis no reator, a reação principal de reforma e as reações paralelas. A conversão de metano foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$\text{conversão CH}_4(\%) = \frac{\text{CH}_4_{\text{alimentado}} - \text{CH}_4_{\text{restante}}}{\text{CH}_4_{\text{alimentado}}} * 100$$

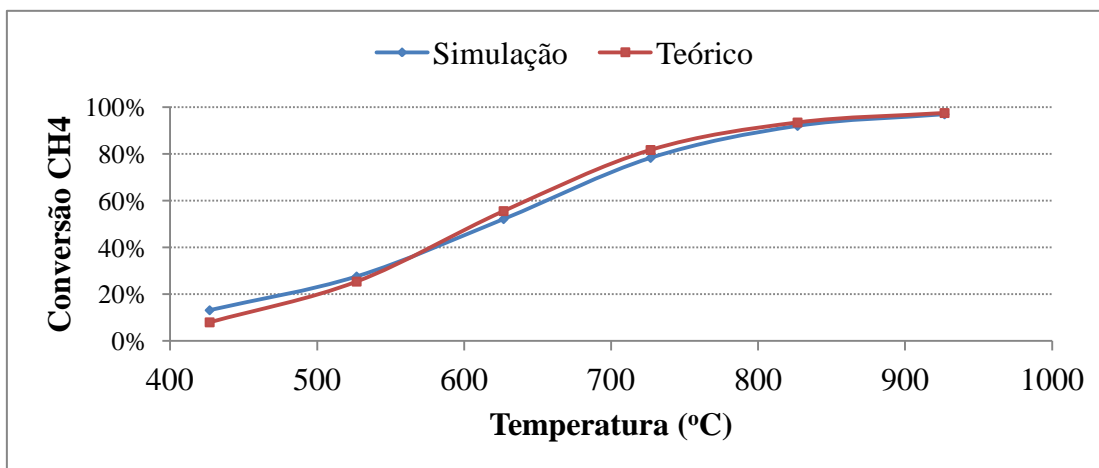


Figura IV.6 – Gráfico de comparação de valores teóricos de conversão de metano e valores encontrados a partir da simulação no UNISIM DESIGN.

Para validar a simulação do processo de reforma a vapor realizada neste trabalho, foi feita uma comparação com os resultados de CARRARA, 2010 utilizando condições de processo próximas. As simulações foram realizadas com alguns

parâmetros distintos como, por exemplo, o gás natural de alimentação do artigo não foi considerado metano puro e o modelo termodinâmico para modelar o reator de reforma foi utilizado foi SRK enquanto que no trabalho atual foi Peng-Robinson. A tabela IV.10 apresenta os resultados da comparação.

Tabela IV.10 – Comparação dos resultados de CARRARA, 2010 e do trabalho atual.

	CARRARA, 2010	Trabalho atual
Gás natural	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , i-/n-C ₄ H ₁₀ , i-/n-C ₅ H ₁₂ , CO ₂ , N ₂ , He	100% CH ₄
Alimentação CH ₄ (kg/h)	433,7	433,7
Alimentação vapor (kg/h)	1461	1461
Modelo Termodinâmico (Reator Reforma)	SRK	Peng-Robinson
Hidrogênio produzido (kg/h)	135,90	111,5

A vazão de hidrogênio produzido simulado por este trabalho apresentou um resultado inferior ao encontrado pelo artigo CARRARA, 2010. No entanto, o autor utilizou algumas condições de simulação distintas das utilizadas neste trabalho, como a composição do gás natural que, no caso do artigo, levou a maior produção de hidrogênio.

A seguir, o processo foi analisado frente a modificações de pressões, temperaturas e outros parâmetros relevantes na produção de hidrogênio.

A primeira análise foi verificar a influência da pressão na composição de equilíbrio da reação de reforma a vapor. Mantendo uma pressão definida, calculou-se a conversão de metano ao longo de uma faixa de temperatura (100 – 1200 °C). Na Figura IV.7, verifica-se que quanto menor a pressão, mais a conversão do metano é favorecida. Comparando-se pressões de 20, 10 e 5 bar, os melhores resultados de conversão encontrados foram a 5 bar.

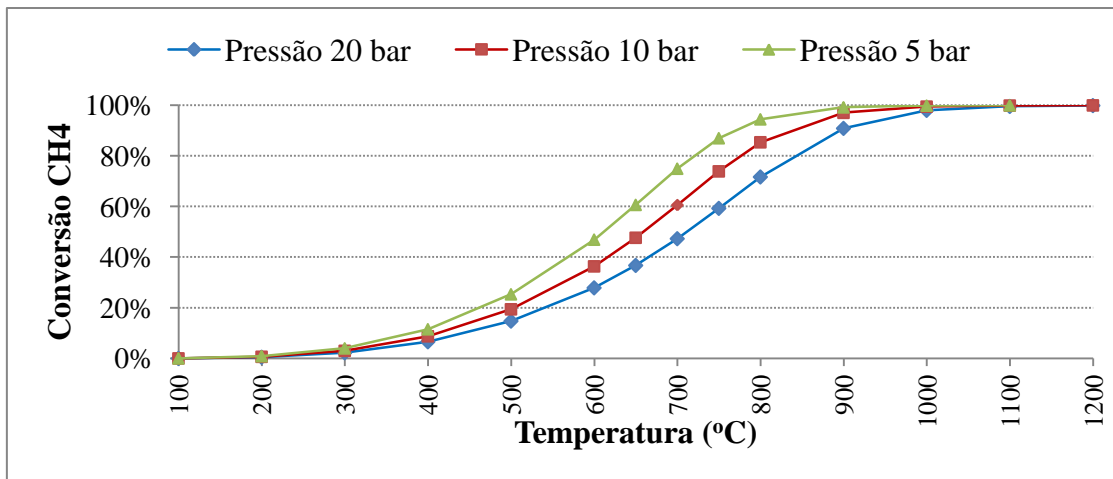


Figura IV.7 – Gráfico da conversão de equilíbrio do metano a diferentes pressões.

Apesar deste fato, as plantas de produção de hidrogênio optam por um processo a altas pressões. Comprometem a conversão em favor de trabalhar com o gás natural pressurizado e conseqüentemente obter um produto final em altas pressões. Com isso, o custo posterior com pressurização do hidrogênio é reduzido.

Outro parâmetro relevante é a razão molar entre vapor e metano, S/C (steam-carbon). A razão S/C é um fator importante e muito analisado na literatura pois ajuda a reduzir o risco de depósito de carbono nos catalisadores. A formação e o consumo de carbono é um processo competitivo e a relação vapor/carbono mais adequada a ser usada é geralmente obtida em operações a fim de eliminar depósito de carbono em par a atingir melhor economia.

Além da influência na formação de carbono, essa razão interfere na conversão e na formação de gás de síntese, modificando a razão hidrogênio/monóxido de carbono. Quanto maior a razão S/C, maior será a conversão de metano em uma mesma temperatura. Variando-se o valor da razão S/C, foi obtida uma curva de conversão com a temperatura. A pressão do reator utilizada foi de 20 bar e permaneceu constante durante toda a análise. A Figura IV.8 ilustra o gráfico conversão de equilíbrio do metano a diferentes razões vapor/carbono. A Figura IV.8 ilustra que a razão de maior conversão de metano é encontrada quando S/C é igual a 4.

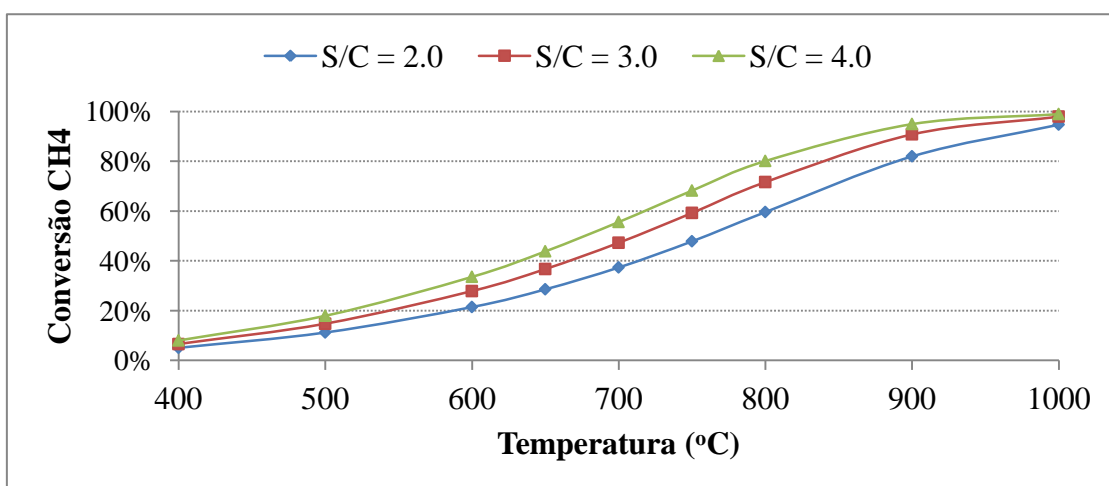


Figura IV.8 – Gráfico da conversão de equilíbrio do metano a diferentes razões S/C.

IV.3 Fluxograma do processo de reforma a vapor com reator de membranas

Para a simulação do processo com membranas, foram utilizados como referência alguns trabalhos encontrados na literatura. A Tabela IV.11 sintetiza alguns parâmetros como temperatura e razão vapor/carbono (S/C) utilizados por esses autores no processo com membranas.

Tabela IV.11 – Parâmetros utilizados em reatores com membranas para a produção de hidrogênio a partir de metano.

Autor	Parâmetros		
	Temperatura (°C)	Razão S/C	Tipo de Reator
AASBERG-PETERSEN et al., 1998	650 - 750	2,5	Reator com membrana de Paládio
SJARDIN et al., 2006	500 - 600	3	Reator com membrana de Paládio
BARBA et al., 2008	630 - 580	3,0	Reator com membrana de Paládio
IANQUANIELLO et al., 2008	600-650	3,0	Reator com membrana de Paládio
GENYIN YE et al., 2009	600	3,0	Reator com membrana de Paládio de leito fluidizado

A maioria dos experimentos realizados em reatores com membranas para a produção de hidrogênio ocorre em temperaturas entre 500 e 750 °C. São nestas

condições que há uma grande limitação da conversão do sistema pelo equilíbrio termodinâmico. Em temperaturas mais elevadas, sem a presença de membranas, o sistema consegue atingir conversões próximas de 100%, como já visto anteriormente. Os trabalhos experimentais (AASBERG-PETERSEN, 1998; SJARDIN, 2006; BARBA, 2008) mostram que a reação de reforma a vapor em reatores com membranas consegue atingir conversões acima do equilíbrio termodinâmico. Isto é, conversões maiores em temperaturas mais brandas.

Para simular o processo de produção de hidrogênio utilizando reator com membranas para posterior comparação com o processo convencional, foi montado um fluxograma com as mesmas condições iniciais e finais utilizadas para a reforma a vapor convencional. O processo pode ser dividido em três etapas: reator de reforma com membranas, compressão do hidrogênio permeado e combustão do gás retido. As etapas do processo serão descritas a seguir.

IV.3.1 Reator de reforma com membranas

Para a simulação do reator com membranas alguns artigos foram analisados. SJARDIN, 2006, simulou o processo com membranas no software *AspenPlus* e para representar a permeação da membrana e simultaneamente o deslocamento da reação, modelou o processo utilizando uma sub-rotina em Fortran, associando-a ao *AspenPlus*.

A grande maioria dos autores considera a geometria do reator como um reator assistido por membranas, inserindo no interior dos tubos catalíticos as membranas. BARBA, 2008 e IANQUANIELLO, 2008, diferentemente de outros autores, abordaram uma geometria alternativa do reator de reforma composta por reatores em série. Cada reator ou módulo seria compostos por dois módulos separadamente: o reator de reforma acoplado a um módulo de separação por membranas.

A maioria dos artigos encontrados fez uma modelagem matemática do processo com membranas para simulá-lo, como foi o caso de SJARDIN, 2006. Para o trabalho atual, esta abordagem não foi adotada devido a sua complexidade e à dificuldade de obtenção de algumas informações da membrana de carbono necessárias para a modelagem.

Entretanto, para simular o processo, utilizou-se como referência trabalhos de GENYIN YE, 2009 e YUN JIN, 2010. Nestes trabalhos, o reator com membranas foi simulado com sucessivos sub-reformadores e sub-separadores de membranas. Com esse

esquema, é possível atingir o equilíbrio termodinâmico localmente em cada subgrupo (reformador + separador) e assim, em uma visão global, representar o deslocamento do equilíbrio da reação em um reator com membranas. A Figura IV.9 ilustra o esquema de simulação do reator de reforma com membranas.

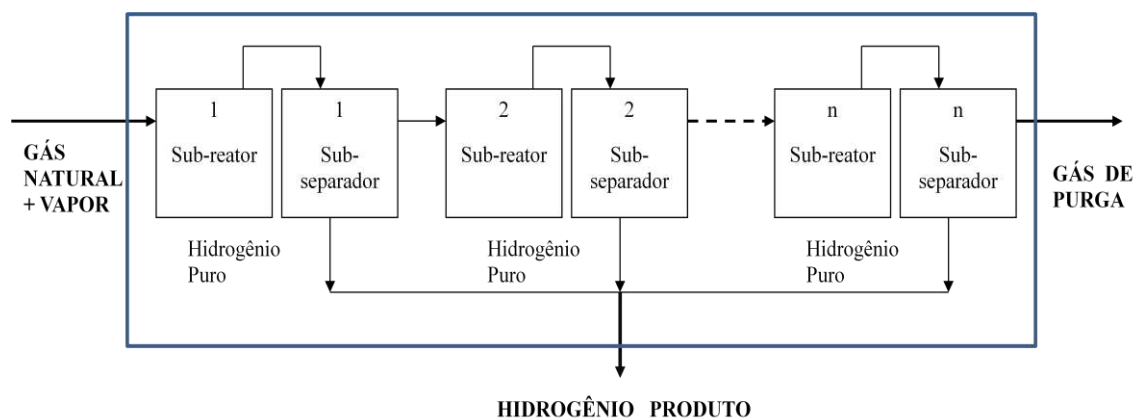


Figura IV.9 – Ilustração do esquema de simulação do reator de reforma com membranas.

Para representar os sub-reformadores utilizou-se o Reator de Gibbs, uma ferramenta do UNISIM DESIGN. O Reator de Gibbs, como visto anteriormente, minimiza a energia livre de Gibbs para atingir a composição de equilíbrio da reação. Para modelar os sub-separadores, os autores GENYIN YE, 2009 e YUN JIN, 2010, implementaram uma rotina em Fortran para representar a permeação na membrana. No trabalho atual, por não haver algumas informações sobre o comportamento da membrana de carbono foi utilizada a ferramenta *Splitter* encontrada no UNISIM DESIGN, fixando a porcentagem de separação de hidrogênio da corrente produzida no reator de reforma.

Fixando a porcentagem de separação de hidrogênio sem implementar uma modelagem não representa de fato a simulação da permeação do gás na membrana. No entanto, é possível estimar para uma determinada conversão de metano quais as características requeridas para o módulo de membrana. Por exemplo, é possível estimar a área superficial da membrana para se obter determinada conversão. Como a idéia do trabalho é obter uma estimativa de características necessárias das membranas como a sua área superficial requerida, essa simulação pode ser considerada. A simulação realizada no UNISIM DESIGN é apresentada na Figura IV.10.

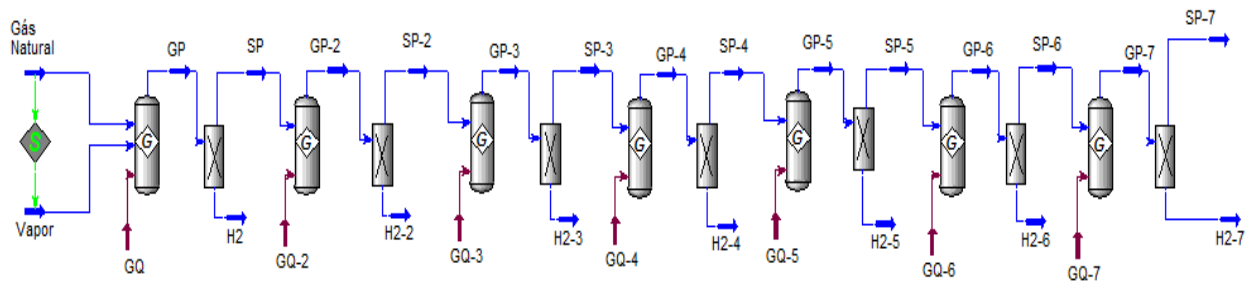


Figura IV.10 – Simulação do reator de reforma com membranas no UNISIM DESIGN. *Gás Natural*: corrente de metano puro; *Vapor*: corrente de vapor; *GP-n*: corrente de saída do sub-reformador; *SP-n*: corrente de saída do sub-separador (gás retido); *H2-n*: corrente de saída de hidrogênio do sub-separador (permeado); *GQ-n*: corrente de energia do sub-reformador.

Para a escolha da temperatura do reator, foram levados em consideração parâmetros utilizados em trabalhos na literatura (tabela IV.10). Foi escolhida, então, uma temperatura de 650°C. Os parâmetros utilizados na simulação encontram-se nas tabelas IV.12, IV.13 e a composição de todas as correntes do fluxograma na tabela IV.14.

Tabela IV.12 - Parâmetros das correntes de alimentação do reator.

Parâmetros	Gás natural	Vapor
Temperatura (°C)	370	370
Pressão (bar)	20	20
Vazão molar (kgmol/h)	27,03	81,10
Razão S/C	3,0	

Tabela IV.13 - Parâmetros das correntes de alimentação do reator.

Parâmetros	Sub-reformadores	Sub-separadores
Temperatura (°C)	650	-
Pressão (bar)	20	1 bar (permeado)
Splitter	-	50% H ₂ puro

Tabela IV.14 – Composição das correntes dos sub-grupos do reator de reforma com membranas.

	Correntes	Composição (fração molar)					Vazão molar (kgmol/h)
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂ O	H ₂	
ALIMENTAÇÃO	Gás natural	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	27.03
	Vapor	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	81.10
SUBGRUPO 1	GP	0.134	0.060	0.017	0.496	0.293	128.00
	SP	0.157	0.071	0.020	0.581	0.172	109.24
	H2	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	18.76
SUBGRUPO 2	GP-2	0.123	0.089	0.023	0.503	0.262	115.14
	SP-2	0.141	0.103	0.026	0.579	0.151	100.05
	H2-2	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	15.09
SUBGRUPO 3	GP-3	0.110	0.120	0.027	0.505	0.238	105.14
	SP-3	0.125	0.136	0.031	0.573	0.135	92.64
	H2-3	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	12.50
SUBGRUPO 4	GP-4	0.097	0.150	0.031	0.504	0.217	97.02
	SP-4	0.109	0.169	0.035	0.566	0.122	86.48
	H2-4	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	10.53
SUBGRUPO 5	GP-5	0.084	0.181	0.035	0.501	0.199	90.25
	SP-5	0.093	0.201	0.039	0.557	0.110	81.27
	H2-5	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	8.98
SUBGRUPO 6	GP-6	0.070	0.212	0.038	0.498	0.182	84.50
	SP-6	0.077	0.234	0.041	0.548	0.100	76.80
	H2-6	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	7.71
SUBGRUPO 7	GP-7	0.057	0.243	0.040	0.494	0.167	79.57
	SP-7	0.062	0.265	0.043	0.538	0.091	72.93
	H2-7	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	6.63

A energia total requerida pelo processo de reforma com membranas encontra-se na Tabela IV.15. Esse valor foi obtido com a soma dos valores individuais de energia requerida pelos subgrupos.

Tabela IV.15 – Valores de taxa de calor requeridos pelos sub-grupos e o global do reator de reforma. Valores negativos (-) energia requerida pelo processo.

Taxa de calor	kJ/h
GQ	- 3.341 x 10 ⁺⁶
GQ-2	- 5.711 x 10 ⁺⁵
GQ-3	- 4.900x 10 ⁺⁵
GQ-4	- 4.194 x 10 ⁺⁵
GQ-5	- 3.593 x 10 ⁺⁵
GQ-6	- 3.071 x 10 ⁺⁵
GQ-7	- 2.611 x 10 ⁺⁵
GQ total	- 5.819 x 10⁺⁶

IV.3.2 Combustão do gás de purga do reator com membranas (gás retido)

O gás retido do reator com membranas apresenta em sua composição metano que não reagiu, hidrogênio e monóxido de carbono. Portanto, uma corrente capaz de gerar energia. A fim de simular a recuperação desta energia para complemento da energia necessária para a reação de reforma, foi feito um modelo de combustão do gás como realizado no fluxograma do processo convencional de reforma. O gás retido proveniente do reator de reforma com membranas é queimado com excesso de ar (78% N₂ e 22% O₂) de 10%. O reator de combustão é representado na Figura IV.11.

O reator de combustão foi representado no UNISIM DESIGN com um reator de Gibbs como na simulação de reforma convencional. Para a simulação da transferência de calor na seção de radiação, o gás de combustão (gás da saída do reator de combustão) passa por um trocador de calor sendo liberado a uma temperatura de 290°C, as mesmas condições utilizadas na simulação anterior da reforma convencional. Os parâmetros do processo e a composição das cargas são apresentados nas tabelas IV.16 e IV.17, respectivamente. A taxa de calor recuperada na troca de calor após a combustão da carga encontra-se na tabela IV.18.

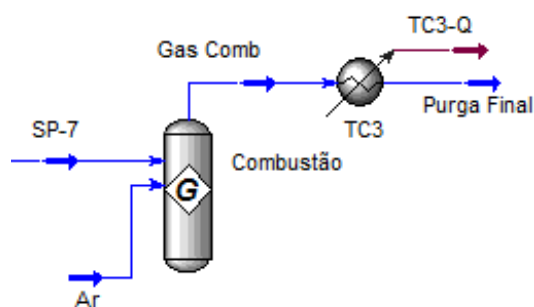


Figura IV.11 – Esquema da combustão do gás de purga do reator de membrana (gás retido). *SP-7*: corrente de gás retido do reator com membranas; *Ar*: corrente de ar para a combustão; *Gas Comb*: gás após a combustão; *Purga Final*: gás de combustão após a troca de calor.

Tabela IV.16 - Parâmetros utilizados na simulação da combustão do gás retido do reator de membrana.

Parâmetros	SP7_Gás retido	Ar	Gas Comb	Purga Final
Temperatura (°C)	650	25	1450	290
Pressão (bar)	20	1,013	1,013	0,9
Vazão molar (kgmol/h)	72,9	70,0	138,0	138,0

Tabela IV.17 - Composição das correntes do fluxograma de combustão.

Composição (fração molar)	SP7_Gás retido	Ar	Gas Comb	Purga Final
CH ₄	0.062	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	0.538	0.000	0.398	0.398
CO	0.043	0.000	0.002	0.002
CO ₂	0.265	0.000	0.195	0.195
H ₂	0.090	0.000	0.001	0.001
N ₂	0.000	0.780	0.395	0.395
O ₂	0.000	0.220	0.010	0.010

Tabela IV.18 – Taxa de calor recuperada na troca de calor após a combustão da carga.

Taxa de calor	kJ/h
TC3-Q	6.661 x 10 ⁺⁶

IV.3.3 Compressão do hidrogênio

O hidrogênio produzido neste processo apresenta-se a pressão atmosférica e uma vez que há a necessidade de um gradiente de pressão sobre a membrana para favorecer a permeação do hidrogênio. No entanto, para fim de comparação com o processo de reforma convencional, o hidrogênio produzido é comprimido até uma pressão de 16 bar e resfriado a mesma temperatura.

Para isso, foi realizada uma simulação de compressão em dois estágios composto por um compressor e por um trocador de calor. A Figura IV.12 ilustra o fluxograma de compressão do hidrogênio, a tabela IV.19 os parâmetros utilizados e a Tabela IV.20 a energia requerida e recuperada pelo processo.

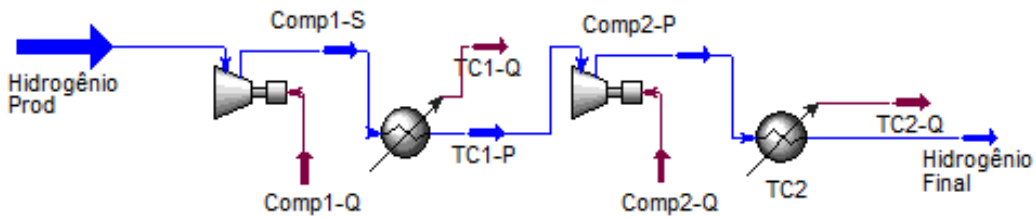


Figura IV.12 – Esquema da compressão do hidrogênio em dois estágios. *Hidrogênio Prod*: corrente de hidrogênio produzido no processo; *CompN-Q*: energia requerida pelos compressores; *CompN-S*: corrente de saída dos compressores; *TCN-Q*: energia recuperada pelos trocadores de calor; *Hidrogênio Final*: corrente de hidrogênio produzido e comprimido.

Tabela IV.19 – Parâmetros do fluxograma de compressão do hidrogênio.

Parâmetros	Hidrogênio Prod	Comp1-S	Comp2-S	Hidrogênio Final
Temperatura (°C)	654	1315	751	37
Pressão (bar)	1	5	16,1	16
Vazão molar (kgmol/h)	80,19	80,19	80,19	80,19

Tabela IV.20 – Energia requerida e recuperada no processo de compressão do hidrogênio.

Energia	kW
Comp1-Q	461,7
Comp2-Q	235,1

Taxa de calor	kJ/h
TC1-Q	2.270 x 10 ⁺⁶
TC2-Q	1.689 x 10 ⁺⁶

IV.4 Avaliação da simulação do processo com membranas

A simulação realizada para o processo de membranas não implementa uma modelagem da permeação de hidrogênio na membrana, mas a partir dela é possível obter a área necessária da membrana de carbono para atingir determinado fluxo de hidrogênio.

Baseando-se nas membranas de carbono desenvolvidas por NASCIMENTO, 2010, foi calculada a área superficial da membrana requerida para o fluxo de hidrogênio encontrado na simulação. Para o cálculo da área foi utilizada a equação a seguir que foi também utilizada por BARBOSA-COUTINHO, 2004 e MOREIRA, 2008 admitindo um modelo de permeação de sorção e difusão.

$$\text{Área} = \frac{Q}{\frac{P}{l} \text{cntp} * \Delta P_{H_2}} * \frac{T_{\text{cntp}}}{T}$$

Na equação, admite-se que **Q** é a vazão molar de hidrogênio permeado (kmol/h); **P/l cntp** é o coeficiente de permeabilidade na CNTP da membrana (kmol.m⁻².h⁻¹.kPa⁻¹); **ΔP_{H₂}** é a diferença de pressão parcial de hidrogênio entre o lado externo e interno da membrana (kPa); **T** é a temperatura de permeação (K); **T_{cntp}** é a temperatura na CNTP (K);

Para o cálculo da área de membrana foram feitas algumas considerações a fim de simplificar a análise. Admitiu-se:

- Seletividade infinita da membrana de carbono a hidrogênio;
- Relação linear entre coeficiente de permeabilidade da membrana de carbono e temperatura encontrada na Figura III.4;
- Constante a diferença de pressão parcial de hidrogênio entre o lado externo e interno da membrana durante todo o processo;

Os parâmetros do processo utilizados na simulação que são importantes para o cálculo da área e as áreas calculadas para cada sub-grupo são apresentados na tabela

IV.21. Dentre esses parâmetros, têm-se a vazão de hidrogênio permeado (Q) em cada sub-grupo, o coeficiente de permeabilidade da membrana, a temperatura (T) do reator de reforma que é igual a temperatura de permeação, pressão parcial de hidrogênio em ambos os lados da membrana, também referente a cada subgrupo. O valor da pressão parcial do hidrogênio nos lados da membrana foi calculado multiplicando-se a fração molar do H₂ pela pressão total respectiva ao lado da membrana.

Tabela IV.21 – Parâmetros do processo e o cálculo da área da membrana de carbono.

PARA TODOS OS SUBGRUPOS

P/l (kmol.m⁻².h⁻¹.kPa⁻¹)	9.39465E-06
Temperatura (°C)	650

	Q (kmol/h)	Pressão parcial H₂ (retido) (kPa)	Pressão parcial H₂ (permeado) (kPa)	Área (m²)
Sub-grupo 1	18.95	586	100	1228
Sub-grupo 2	15.24	524	100	1132
Sub-grupo 3	12.62	476	100	1057
Sub-grupo 4	10.64	434	100	1003
Sub-grupo 5	9.07	398	100	958
Sub-grupo 6	7.78	364	100	928
Sub-grupo 7	6.70	334	100	901
			Área Total (m²)	7208

Para a temperatura de 650°C, com a aplicação da relação linear permeabilidade versus temperatura, encontrou-se um coeficiente de permeabilidade de **7.798 GPU** (GPU – Unidade de Permeação de Gás: 1GPU = 1.10⁻⁶ cm³.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹). Esse valor foi convertido para as unidades utilizadas na simulação ficando em um valor de **9,395x10⁻⁶ kmol.m⁻².h⁻¹.kPa⁻¹**. Com os parâmetros do processo e o coeficiente de permeabilidade a área da membrana pode ser calculada.

A Tabela IV.22 apresenta o valor da área total calculada e uma estimativa do número de membranas requeridas considerando-se uma fibra com comprimento (L) de 3m e diâmetro externo de 0,0006m. O comprimento foi escolhido baseando-se em um módulo comercial de membranas poliméricas para a separação de hidrogênio.

Considerando o número de fibras por módulo de 20.000, para obter uma área total de 7208 m² seriam necessários 64 módulos. As características da membrana de carbono e do módulo comercial de membrana polimérica encontram-se respectivamente nas Tabelas IV.22 e IV.23.

Tabela IV.22 – Características da membrana de carbono

Características da membrana de carbono	
P/l (kmol.m ⁻² .h ⁻¹ .kPa ⁻¹)	9,395x10 ⁻⁶
P/l (GPU)	7,79
Área (m²)	7208
L (m)	3,0
D _{ext} (μm)	600
Nº membranas	1.274.685
Nº Módulos (20000 fibras)	64

Tabela IV.23 – Características do módulo comercial de membrana polimérica. *Fonte:* NASCIMENTO, 2010.

Características de módulo comercial (empresa Monsanto) - membrana polimérica para recuperação de H₂ -	
Material da membrana	Polisulfona (P3500)
Diâmetro interno (μm)	120-260
Diâmetro externo (μm)	450-540
Permeabilidade de H ₂ (GPU)	50
Seletividade do módulo (H ₂ /CH ₄)	30
Diâmetro interno do módulo (cm)	10
Comprimento (m)	3
Número de fibras	~20000
Área efetiva de membranas (m ²)	~93
Densidade de empacotamento (%)	43-56
Padrão de escoamento	Contracorrente

Gradiente de pressão através da membrana (MPa)	~ 6,6
Temperatura (°C)	~30

Além da área superficial da membrana, outros parâmetros podem influenciar termodinamicamente e economicamente o desempenho da membrana de carbono. De acordo com SAJARDIN, 2006, um dos principais fatores que determinam o desempenho da membrana são temperatura, pressão, razão vapor-carbono (S/C), razão vazão molar de metano-área superficial da membrana (L/S), razão vazão molar do gás de arraste-gás natural (quando este é usado).

Quanto maior a razão S/C, no processo convencional, maior é a conversão de metano. No entanto, para o processo com membranas, a presença de vapor em excesso implica em uma menor pressão parcial de hidrogênio e, assim, aumentando a exigência da superfície da membrana. Adicionalmente, maior produção de vapor é necessária.

No processo convencional, a pressão do meio reacional influencia negativamente a reação de reforma: com o aumento da pressão do reator, a conversão de metano tende a diminuir. Em um reator com membranas, o aumento de pressão, entretanto, pode favorecer a permeabilidade do hidrogênio, reduzindo a área de membrana requerida. A diferença de pressão parcial do hidrogênio é a força motriz para a permeação de gás sobre a membrana, portanto, com o seu aumento há alteração na permeabilidade do mesmo.

O transporte através de uma membrana para permeação de gás tem como força motriz o gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e permeado. Para facilitar o transporte através da membrana, pode-se aplicar vácuo do lado do permeado, utilizar gás de arraste ou simplesmente gerar um gradiente de pressão através da membrana. Em escala industrial, a aplicação do vácuo torna-se economicamente inviável e um gradiente de pressão é normalmente insuficiente para garantir taxas de permeação satisfatórias, sendo então o gás de arraste a melhor alternativa (SJARDIN, 2006; SOUZA, 2009; HARBERT, 2006).

O parâmetro razão de gás de arraste, portanto, é um fator importante pois pode influenciar positivamente a permeação de hidrogênio por reduzir a sua pressão parcial gerando um maior diferencial de pressão. Em contrapartida, quanto maior a quantidade de gás de arraste, maior será a diluição do hidrogênio final.

A razão vazão molar de metano-área superficial da membrana (L/S) é um parâmetro que tem que ser projetado para ser o menor possível em condições operacionais. Quanto maior a razão L/S menor área de membrana é requerida e portanto, menor custo capital e operacional. Em contrapartida, quanto menor L/S maior a conversão de metano e maior a recuperação de hidrogênio.

IV.5 Comparação entre a reforma convencional e a com membranas

Ambos os fluxogramas simulados neste trabalho, processo convencional e processo com membranas, estão submetidos à mesma condição de alimentação do gás natural e vapor como também fornecem hidrogênio em condição idêntica de temperatura e pressão. A pressão do reator foi mantida a mesma com apenas redução da temperatura da reação. É possível então comparar os processos em termos de conversão de metano, recuperação de hidrogênio e demanda de energia no reator de reforma.

A Figura IV.13 ilustra a comparação entre os processos simulados e o valor teórico de equilíbrio da reação de reforma a uma determinada temperatura de reação. Verifica-se que a uma mesma temperatura de 650°C, a conversão de equilíbrio teórica do sistema indica um valor de 36,74% enquanto que utilizando-se um processo com membranas foi possível atingir um valor de 83,22% de conversão de metano, maior do que a encontrada pela reforma convencional a 800°C.

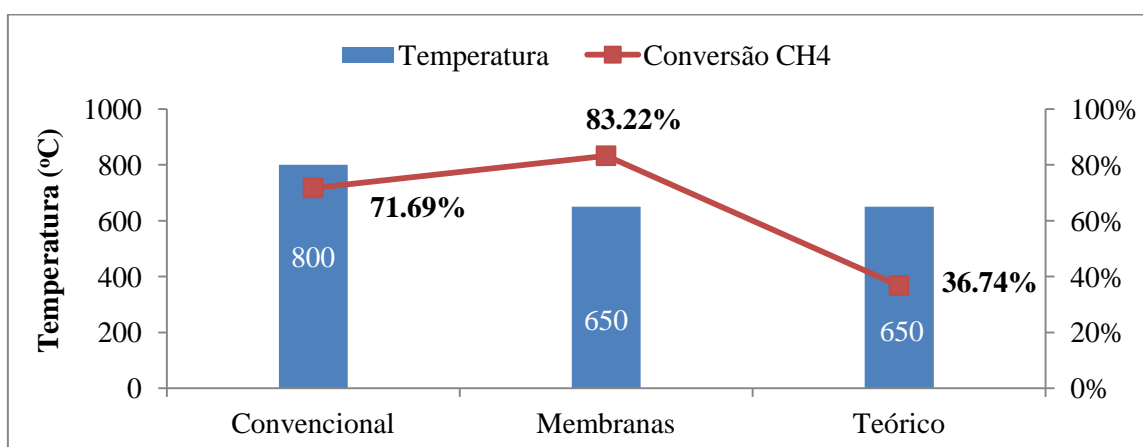


Figura IV.13 – Gráfico de comparação da conversão de CH₄ no sistema convencional, com membranas e teórico de reforma a vapor.

O processo de reforma convencional, como visto acima, apresentou uma conversão de metano menor do que o processo com membranas. Essa conversão, no

entanto, não representa de fato a quantidade total de hidrogênio produzida, pois, no processo convencional ainda há a reação de *shift* em que transforma monóxido de carbono em hidrogênio. A purificação de hidrogênio após o *shift* por PSA recupera apenas 80% do hidrogênio produzido. Mesmo com essas considerações, a vazão molar de hidrogênio produzido e recuperado no processo convencional é menor que no processo por membranas que também não recupera 100% do hidrogênio produzido. A tabela IV.24 mostra os valores exatos de recuperação do hidrogênio para ambos os casos.

Tabela IV.24 – Quantidade de hidrogênio produzida pelo processo convencional e com membranas.

	Convencional	Membranas
H ₂ produzido (kmol/h)	59.98	80.99
H ₂ /CH ₄	2.219	2.996

Como a reação no reator com membranas ocorre em temperaturas mais brandas, a energia demandada pelo reformador é menor do que a do processo convencional. Uma característica típica dos reatores com membranas é a economia de energia. A Tabela IV.25 apresenta os valores de energia requerida pelo reformador.

Tabela IV.25 – Energia requerida pelo reator de reforma do processo convencional e com membranas.

	Convencional	Membranas
Energia Reformador (kJ/h)	$6.265 \times 10^{+6}$	$5.877 \times 10^{+6}$

O processo com membranas apresenta vantagens diante do processo convencional em termos do deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação, que propicia maiores conversões em temperaturas mais brandas e simplicidade na purificação do hidrogênio, reduzindo a demanda de energia e uma etapa do processo. Mesmo com essas vantagens pontuais, o processo por inteiro precisa ser avaliado economicamente para assim garantir uma viabilidade do processo.

IV.5.1 Dados para a avaliação econômica dos processos

Para a avaliação econômica dos processos convencional e por membranas, as condições de simulação do processo com membranas foram ajustadas para as mesmas condições do processo convencional. No processo anteriormente simulado, o reator com membranas produzia uma vazão de 80 kmol/h de hidrogênio. O sistema então, foi ajustado para produzir em torno de 60 kmol H₂/h. Com essa modificação a área de membrana requerida foi reduzida.

A Tabela IV.26 reporta os parâmetros relevantes para uma comparação dos processos economicamente. Adicionalmente, calculou-se o fator de recuperação de hidrogênio dividindo-se a vazão molar de hidrogênio recuperado pela a vazão molar total de hidrogênio produzido.

Tabela IV.26 – Parâmetros do processo convencional e do processo com membranas para análise econômica.

	Convencional	Membranas
Temperatura reforma (°C)	800	650
Pressão reforma (bar)	20	20
Alimentação CH ₄ (kmol/h)	27.03	27.03
Razão S/C	3	3
Energia Reformador (kJ/h)	6.265 x 10 ⁶	5.055 x 10 ⁶
Produção H ₂ Final (kmol/h)	59.98	59.96
Fator recuperação H ₂ (%)	80	83.83
Pureza H ₂ (%)	99.999	99.999
Área membrana (m ²)	-	4799
Saldo energético (kW)	2494	1859

O saldo energético encontrado foi calculado somando-se toda a energia requerida e gerada pelos processos. A Tabela IV.27 explicita os valores de energia utilizados em cada etapa de ambos processos.

Tabela IV.27 – Saldo energético dos processos convencional e membranas.

CONVENCIONAL		MEMBRANA	
Energia	kW	Energia	kW
Reformador	- 1740	Reformador	- 1404
Trocador Calor_1	+ 682	Compressão (1 e 2)	- 521
Condensador	+ 1045	Trocadores Calor (1 e 2)	+ 822
Combustão	+ 2507	Combustão	+ 2962
TOTAL	+ 2494	TOTAL	+ 1859

Para uma mesma capacidade de produção de hidrogênio, os processos obtiveram saldos energéticos diferentes e positivos. No entanto, como não se trata de uma análise do processo de produção completo e não se sabe das eficiências de troca térmica na recuperação desta energia, não é possível afirmar que um sistema de produção de hidrogênio tanto convencional como com membranas apresenta esse saldo energético positivo.

CAPÍTULO V - AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Este Capítulo tem como objetivo avaliar economicamente os processos de produção de hidrogênio, tanto o convencional, já consolidado no mercado, como o processo com membranas, ainda em fase de desenvolvimento. A idéia é comparar ambos os processos e mostrar os pontos limitantes e influentes na viabilidade econômica do processo com membranas.

O estudo econômico inicia-se com a avaliação do investimento em bens de capital (CAPEX) identificando os custos dos principais equipamentos pertinentes a cada processo. Em seguida, são analisados os custos variáveis que engloba os fatores que variam com a produção entre eles matérias-primas e utilidades. Ambos os custos, então, são avaliados e por fim são feitas recomendações para viabilidade econômica do processo com membranas.

V.1 Investimento em bens de capital (CAPEX)

O primeiro passo para avaliar economicamente os processos será avaliando o investimento em bens de capital (CAPEX) para implementação de uma planta convencional de hidrogênio e com reator de membranas. Para melhor definir, o CAPEX (*Capital Expenditure*) é o montante de investimentos realizados em equipamentos e instalações inerentes ao negócio ou sistema. O CAPEX neste trabalho será considerado como custo dos equipamentos para a unidade de processo.

Inicialmente, foram feitas estimativas dos custos dos equipamentos utilizados nos processos de hidrogênio simulados anteriormente neste trabalho. Os custos de equipamentos instalados foram extraídos de dois trabalhos publicados por IAQUANIELLO, 2008 e por CRUZ, 2010.

Os dados encontrados no trabalho de CRUZ, 2010, são referentes ao ano de 2007 e encontram-se a uma base de escala de 50.000 Nm³H₂ /h. Já no artigo de IAQUANIELLO, 2008, a base de escala é de 20.000 Nm³H₂ /h e o ano não é especificado. Neste artigo, os valores encontram-se em euros, portanto, para converter os valores em reais, considerou-se 1€ ~ 1,4 US.

A capacidade de produção da planta de hidrogênio simulada neste trabalho é de 1730 Nm³H₂ /h. Portanto, para cálculo dos valores dos equipamentos para a escala de 1730 Nm³H₂ /h, utilizou-se a equação de escala a seguir:

$$Custo_{\text{novo}} = Custo_{\text{conhecido}} * \left(\frac{Escala_{\text{novo}}}{Escala_{\text{conhecido}}} \right)^{\text{fator de escala}}$$

O fator de escala foi definido para todos os equipamentos o valor estimado de 0.7 uma vez que em SJARDIN, 2006, os fatores de escala variavam de 0.8 a 0.68. A Tabela V.1 apresenta o custo dos equipamentos considerados para a produção de hidrogênio com respectivas bases de escala e o fator de escala.

Tabela V.1 – Custo dos equipamentos para planta de produção de hidrogênio. (1) IAQUANIELLO, 2008; (2) CRUZ, 2010.

Equipamento	(*1000 US\$)	Base escala	Fator de escala
<i>Reforma</i>		(Nm³/h)	
Câmara de combustão ⁽¹⁾	1714	20000	0.7
Módulos membrana ⁽¹⁾	0.892/m ²	-	-
Reator de reforma conv. ⁽²⁾	9007	50000	0.7
<i>Pós-reforma</i>			
Condensador ⁽²⁾	1957	50000	0.7
Compressor H ₂ ⁽¹⁾	1464	20000	0.7
Reator de Shift ⁽²⁾	429	50000	0.7
PSA ⁽²⁾	3323	50000	0.7

O custo da unidade de PSA, foram consideradas as etapas diretamente associadas, somando-se ao sistema o vaso de alimentação do PSA e o resfriamento da carga para a alimentação no PSA. O valor do condensador, foi considerado o custo do vaso de separação de condensado e do sistema de resfriamento da carga.

Para o cálculo do custo do módulo de membrana, considerou-se €1250 /m² ou US\$ 892 /m² de área de membrana. Não é considerado nenhum fator de escala para o módulo, multiplicando este valor apenas pela área requerida. No caso em questão, para encontrar o valor do módulo para produzir 1730 Nm³H₂ /h, multiplicou-se pela área de 4799 m² encontrada na simulação feita na Seção IV.5.1.

Os valores dos equipamentos calculados a partir da equação de escala para uma capacidade de produção de 1730 Nm³H₂ /h encontram-se na Tabela V.2.

Tabela V.2 – Custo dos equipamentos para a escala de 1730 Nm³H₂/h.

Em escala de 1730 Nm³ H₂/h

Equipamento	(*1000 US\$)
<i>Reforma</i>	
Câmara de combustão	309.03
Módulos de membrana	4280.71
Reator de reforma convencional	854.94
<i>Pós-reforma</i>	
Condensador	185.76
Compressor H ₂	263.96
Reator de <i>Shift</i>	40.72
PSA	315.42

Para o cálculo do CAPEX do processo convencional, foi considerado apenas o valor dos equipamentos: reator de reforma, reator de *shift*, condensador e PSA. Para o processo com membranas, foram considerados a câmara de combustão do reator de reforma, os módulos de membranas e compressores de hidrogênio. A Tabela V.3 apresenta os valores de CAPEX dos processos convencional e com membranas.

Tabela V.3 – CAPEX referente aos processos com membranas e convencional.

CONVENCIONAL		MEMBRANA	
Equipamento	*1000 US\$	Equipamento	*1000 US\$
Reator de reforma	854.94	Câmara de combustão	309.03
Reator de <i>Shift</i>	40.72	Módulos membrana	4280.71
Condensador	185.76	Compressor	263.96
PSA	315.42	Total	4853.69
Total	1396.83		

Observando os valores encontrados nota-se que os módulos de membrana apresentam um custo muito significativo impactando diretamente no CAPEX do processo. Vários fatores podem ter contribuído para este elevado custo. Um fator considerável é a estimativa de um elevado preço do m² da membrana. De fato, o preço é baseado em uma membrana suportada por paládio não representando o valor real do

módulo de membrana de carbono. Porém, o fator mais relevante e significativo é a grande demanda de área de membrana para o processo simulado. Fator este que pode ser influenciado principalmente pelo coeficiente de permeabilidade da membrana.

O custo com o compressor também pode vir a ser impactante, não neste caso analisado já que o custo da membrana encontra-se a um valor muito superior.

V.2 Custo Variável (OPEX)

Uma segunda avaliação econômica é a análise do custo variável que engloba os fatores que variam com a produção. Na análise em questão, consideram-se os custos de matérias-primas (gás natural e vapor) e utilidades. Para o cálculo do custo de utilidades é considerado apenas o combustível necessário para a reforma a vapor e a energia elétrica para a compressão de hidrogênio produzido no processo com membranas. A energia recuperada ao longo do processo como visto nos fluxogramas estudados não é contabilizada já que não foi simulada uma planta completa de produção de hidrogênio.

A Tabela V.4 apresenta resumidamente a quantidade de matérias-primas e utilidades consumidas nos processos (convencional e membranas) por tonelada de hidrogênio produzido.

Tabela V.4 – Consumo de matérias-primas e utilidades pelos processos.

Capacidade de produção	526 t H ₂ /ano	
	Convencional	Membrana
Tecnologia		
Investimento no ISBL - US\$ 10 ³	1397	4853
Consumo por tonelada de hidrogênio:		
Matérias-primas		
Gás natural (10 ⁶ kJ)	361.6	361.6
Vapor (t)	24.35	24.35
Utilidades		
Gás natural - combustível (10 ⁶ kJ)	104.4	84.3
Eletricidade (kWh)	-	13703

A capacidade de produção de ambos os processos é igual a 526 t H₂/ano o que representa 1730 Nm³H₂/h. A diferença entre os dois processos encontra-se no consumo de utilidades. No reator com membranas, o consumo de energia proveniente da queima de combustível (gás natural) é reduzido já que a reação ocorre em temperaturas mais brandas. No entanto, como o hidrogênio permeado pela membrana encontra-se a

pressão atmosférica, este precisa ser recomprimido consumindo então energia elétrica. Esta última etapa, portanto, não é necessária no processo convencional.

Conhecendo o consumo e o preço de matéria-prima e utilidades é possível calcular o custo unitário, isto é, o valor gasto por tonelada de hidrogênio produzido e o custo anual. Os preços de gás natural, vapor e energia elétrica foram retirados de NEXANT, 2005. As Tabelas V.5 e V.6 apresentam os resultados encontrados para ambos os processos.

Tabela V.5 – Custos variáveis no processo convencional.

CONVENCIONAL	Unidade	Consumo un./t	Preço US\$/un.	Custo Unitário US\$/t	Custo Anual US\$ 10 ³
<i>Matérias-primas</i>					
Gás natural	MM Btu	342.92	2.84	973.90	512.27
Vapor	T	24.35	0.10	2.44	1.28
<i>Total de matérias-primas</i>				976.33	513.55
<i>Utilidades</i>					
Combustível - GN	MM Btu	99.02	2.84	281.21	147.92
<i>Total de utilidades</i>				281.21	147.92
TOTAL DOS CUSTOS VARIÁVEIS				1257.54	661.47

Tabela V.6 – Custos variáveis no processo com membranas.

MEMBRANA	Unidade	Consumo un./t	Preço US\$/un.	Custo Unitário US\$/t	Custo Anual US\$ 10 ³
<i>Matérias-primas</i>					
Gás natural	MM Btu	342.92	2.84	973.90	512.27
Vapor	t	24.35	0.10	2.44	1.28
<i>Total de matérias-primas</i>				976.33	513.55
<i>Utilidades</i>					
Combustível - GN	MM Btu	79.89	2.84	266.91	119.35
Eletricidade	kWh	13703	0.038	526.22	276.79
<i>Total de utilidades</i>				753.12	396.14
TOTAL DOS CUSTOS VARIÁVEIS				1729.45	909.69

Nota-se que o total dos custos variáveis do processo convencional ainda é menor do que o processo com membranas mesmo utilizando-se maiores temperaturas no reator de reforma. A compressão no processo com membranas é um fator relevante para o

aumento dos custos variáveis desse processo, representando 30% do total dos custos variáveis.

V.3 Avaliação dos custos

Avaliando os custos variáveis e CAPEX encontrados nos itens anteriores é possível comparar os processos economicamente e estimar se o processo com membranas é viável comparando-se com o processo convencional de reforma a vapor de gás natural (SMR). A Tabela V.7 apresenta resumidamente os valores de CAPEX e de custos variáveis para ambos os processos.

Tabela V.7 – Resumo CAPEX e custo variável dos processos

	CONVENCIONAL	MEMBRANA
<i>Custos</i>	US\$	US\$
CAPEX	1,396,830	4,853,690
Custo variável	1257.54	1729.45

Como visto na Seção V.1, a estimativa de CAPEX realizada para processo com membranas foi em torno de 350% superior ao valor do CAPEX do processo convencional. O equipamento de maior impacto no CAPEX é o módulo de membranas. O elevado preço pode ser devido à alta demanda de área da membrana e também por uma alta estimativa do preço do m², já que a estimativa do preço foi baseado em uma membrana de paládio.

O custo dos módulos pode ser reduzido com melhorias nas propriedades da membrana, como por exemplo, aumentar o coeficiente de permeabilidade da fibra mantendo a sua seletividade. Outra possibilidade é o desenvolvimento de métodos e processos para a fabricação destas membranas em massa a fim de se obter menores custos de fabricação, reduzindo o preço de venda.

O fator de escala utilizado para a maioria dos equipamentos da planta, que favorece com o aumento da capacidade de produção, não se aplica aos módulos de membranas já que os preços destes são baseados em área requerida. Portanto, dependendo das condições, os módulos com membranas são mais interessantes serem utilizados em menores escalas de produção. Outro fator relevante para um reator de reforma com membranas é a possibilidade de se utilizar materiais de construção mais

baratos já que a temperatura de reação de reforma é mais branda. No entanto, no trabalho atual, esse fator não foi considerado.

Avaliando os custos variáveis, Figura V.1, o processo com membranas apresenta um maior custo devido ao consumo de energia elétrica utilizada para a compressão do hidrogênio produzido. Portanto, a compressão torna-se um fator relevante para o aumento dos custos variáveis desse processo.

A fim de se alterar o custo variável do processo com membranas alguns parâmetros podem ser explorados. A redução da temperatura de reforma é um fator que pode ser analisado já que a membrana proporciona o deslocamento do equilíbrio da reação permitindo converter uma mesma quantidade de metano a temperaturas mais brandas, com conseqüente redução do consumo de combustível.

Outro fator importante que impacta fortemente no custo variável é o preço da energia elétrica e do gás natural. Dependendo do preço dessas utilidades, o processo com membranas pode se tornar mais interessante que o convencional, viabilizando o processo.

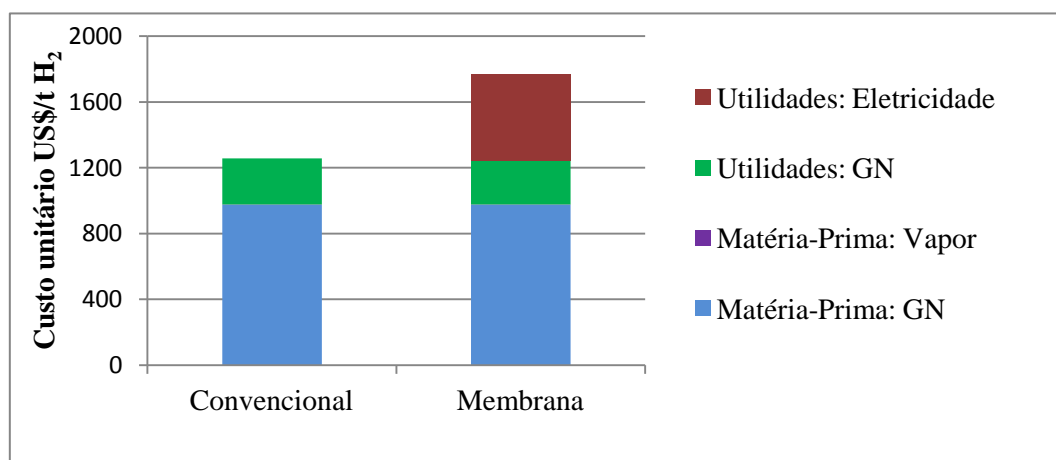


Figura V.1 – Gráfico dos custos variáveis dos processos.

A partir dos dados obtidos pode-se afirmar que o processo com membranas, nas condições estudadas e simuladas, não é favorável se comparado com o processo convencional. Portanto, na avaliação econômica só foram estimados valores de CAPEX e custos básicos variáveis. Para ter uma análise mais realista, seria relevante analisar o tempo de vida da membrana, os custos envolvidos com a manutenção dos processos principalmente PSA e membranas, e incluir a recuperação de energia com uma

simulação do fluxograma completo, permitindo explorar oportunidades de integração energética.

V.4 Recomendações para viabilidade do processo com membranas

O processo com membranas, nas condições simuladas, apresentou-se desfavorável em relação ao processo convencional. Diante desses resultados algumas sugestões de modificações no processo são propostas.

Como visto no cálculo de CAPEX, o custo da membrana é um fator significativo para o custo total de investimento, por isso, como primeira sugestão para a viabilidade do processo, recomenda-se utilizar membranas com maior coeficiente de permeabilidade. Quanto maior o coeficiente de permeabilidade menor será o m² de membrana requerida, portanto, menor o custo de investimento. No entanto, o aumento do coeficiente de permeabilidade não pode comprometer a seletividade a hidrogênio da membrana, o que torna um desafio já que em muitos casos essas duas propriedades são inversamente relacionadas.

O coeficiente de permeabilidade da membrana de carbono utilizada neste trabalho foi de 7.79 GPU, um valor ainda baixo se comparado com a membranas poliméricas comerciais para separação de hidrogênio (Tabela IV.22) que apresentam uma permeabilidade de 50 GPU. Comparando com as membranas suportadas por paládio utilizadas por SJARDIN, 2006, as membranas de carbono ainda saem em desvantagem em termos de permeabilidade. A Tabela V.8 compara os valores de permeabilidade.

Tabela V.8 – Tabela de permeabilidades de membrana de carbono, polimérica e de paládio.

Tipo	Permeabilidade	Unidade	Autor
<i>Memb. Carbono</i>	7.79	GPU	NASCIMENTO, 2010
Memb. Polimérica	50	GPU	Comercial Monsanto
<i>Memb. Carbono</i>	0.00000939	mol.m ⁻² .h ⁻¹ .Pa ⁻¹	NASCIMENTO, 2010
Memb. Paládio	0.7	mol.m ⁻² .h ⁻¹ .Pa ^{-0.5}	SJARDIN, 2006

Para melhorar o desempenho econômico do o processo, uma nova simulação foi realizada considerando-se uma membrana de carbono com coeficientes de

permeabilidade de 10 a 50 GPU. Todos os outros parâmetros foram mantidos constantes frente àqueles utilizados na simulação realizada para a análise econômica.

Variando-se os coeficientes de permeabilidade de 10 a 50 GPU para uma mesma produção de hidrogênio ($1730 \text{ Nm}^3\text{H}_2/\text{h}$), novas áreas de membrana foram requeridas. A partir dos valores encontrados, o preço dos módulos de membrana e o CAPEX do processo foram recalculados. A Figura V.2 apresenta a seqüência de resultados encontrados de acordo com a permeabilidade da membrana. Nota-se a redução de área requerida e conseqüentemente o decréscimo do preço do módulo e do CAPEX.

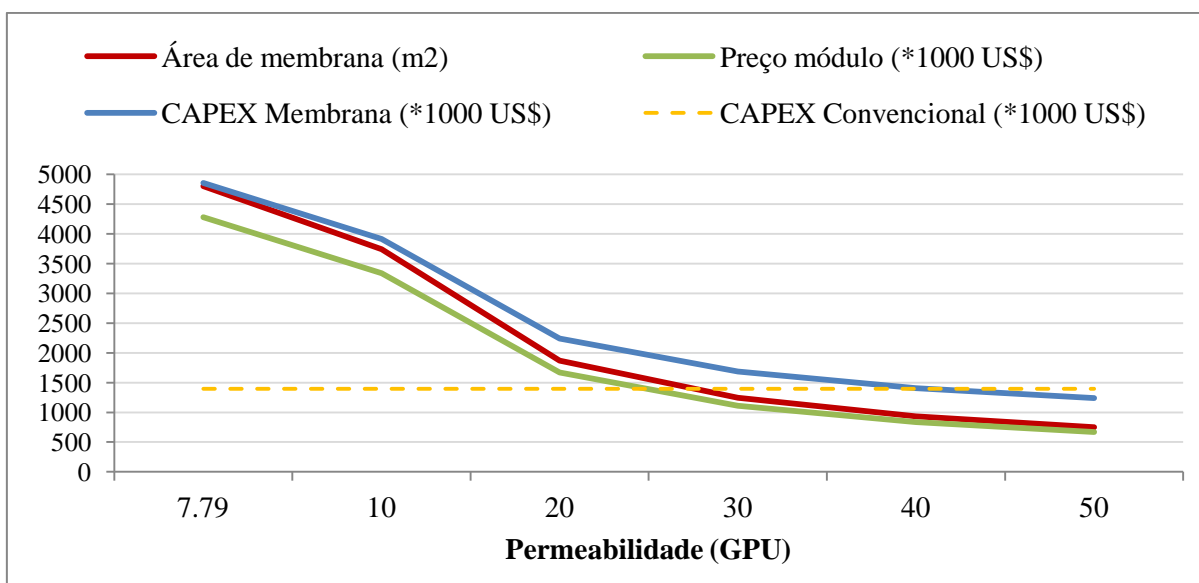


Figura V.2 – Gráfico do CAPEX com a variação de permeabilidade da membrana.

Analisando-se o gráfico, verifica-se que o valor do CAPEX é reduzido consideravelmente até uma permeabilidade de 30 GPU, estabilizando-se ao alcançar valores em torno de 45 GPU, quando o CAPEX do processo com membrana ficou menor que do processo convencional, tornando-se um custo de investimento competitivo. A tabela V.9 apresenta com detalhes os valores calculados para uma permeabilidade da membrana de carbono de 45 GPU.

Tabela V.9 – Custos para permeabilidade da membrana de carbono de 45 GPU.

Permeabilidade (GPU)	Área membrana (m ²)	CAPEX Membrana (*1000 US\$)	CAPEX Convencional (*1000 US\$)
45	831	1314.24	1396.83

Note-se que, a partir do momento em que o módulo de membrana apresenta um preço competitivo, o custo com compressores torna-se significativo e impactante na análise de investimento.

Além do coeficiente de permeabilidade da membrana outros fatores podem influenciar o processo com membranas. O aumento de pressão no reator de reforma, por exemplo, favorece a permeabilidade do hidrogênio, reduzindo a área de membrana requerida; a temperatura de reforma também pode influenciar na permeabilidade; a razão vapor/carbono, pois a presença de vapor em excesso implica em uma menor pressão parcial de hidrogênio e assim, maior a exigência da superfície da membrana.

Todos esses fatores citados participam da definição da área final requerida pela membrana e conseqüentemente no custo de investimento. Com menores custos, o processo com membranas pode se tornar um processo viável e competitivo se comparado a processos convencionais de produção de hidrogênio.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO

Para a realização do trabalho diante do objetivo proposto de avaliação econômica do processo com membranas para produção de hidrogênio, etapas foram seguidas para uma melhor compreensão do contexto e domínio do trabalho.

Primeiramente, com o estudo das rotas de produção de hidrogênio foi possível avaliar os principais processos existentes sendo então capaz de definir a rota industrial mais utilizada no mercado e explorá-la com mais detalhe. O processo industrial de reforma a vapor de gás natural (SMR) com PSA para purificação de hidrogênio foi o selecionado para o estudo uma vez que este tem uma participação de 49% da produção mundial de hidrogênio.

Com a definição do processo convencional e consolidado no mercado, os processos de separação por membranas foram estudados, introduzindo-se as principais vantagens da sua utilização. As membranas de carbono desenvolvidas pelo Laboratório de Separação com Membranas e Polímeros em conjunto com o Núcleo de Catálise, do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, foram apresentadas e foram definidas as condições da fibra utilizadas no trabalho para a simulação do processo de produção de hidrogênio com reator de membranas.

Com os sistemas (convencional e membranas) estudados, os fluxogramas dos processos foram definidos encontrando como maior dificuldade a representação matemática simplificada de um reator com membranas. A simulação foi possível a partir da construção de um fluxograma com subgrupos nos quais ocorriam as etapas de reação e separação e em termos globais representavam o deslocamento do equilíbrio da reação de reforma.

O resultado foi de uma conversão de 83% de metano a 650°C enquanto que no equilíbrio teórico a conversão alcança 38% a mesma temperatura e pressão. Comprovou-se, assim, o potencial da membrana de deslocar o equilíbrio da reação, permitindo a realização do processo em temperaturas mais brandas com menor consumo de energia na reforma.

Para a comparação dos processos convencional e com membranas, as condições e os parâmetros de entrada e de saída foram mantidos idênticos nos dois casos. Com isso foi obtido que, para uma produção de 60 kmolH₂/h, uma área de membrana

requerida, o consumo energético de cada processo, fundamental para a análise econômica.

A avaliação econômica considerou apenas o valor de CAPEX e custo variável dos processos. Os primeiros resultados encontrados utilizando uma membrana de carbono com coeficiente de permeabilidade de 7.79 GPU mostraram um alto custo de investimento inicial devido ao preço elevado do módulo da membrana, alcançando cerca de 350% superior ao CAPEX do processo convencional, o que leva a afirmar que o processo com membranas nas condições estudadas e simuladas, não é favorável se comparado com o processo convencional.

A partir desses resultados, sugestões foram feitas e avaliou-se que com o aumento do coeficiente de permeabilidade da membrana para um valor equivalente a uma membrana polimérica para a separação de hidrogênio (cerca de 50 GPU), o custo de investimento reduziria fortemente ao ponto de alcançar o CAPEX do convencional, tornando o processo com membranas uma alternativa viável.

No entanto, para ter uma análise econômica mais realista, seria recomendável analisar o tempo de vida da membrana, os custos envolvidos com a manutenção dos processos principalmente PSA e membranas e incluir a recuperação de energia com um balanço global da planta dos processos. Adicionalmente, recomenda-se averiguar com mais rigor a influência da característica das membranas sobre o processo e os parâmetros do processo sobre a permeabilidade da membrana.

Sugestão para trabalhos futuros:

- Propor uma modelagem matemática que represente o processo com reator com membranas possibilitando estudos mais detalhados sobre a influência dos parâmetros do processo sobre a permeabilidade da membrana. Além de possibilitar a otimização das condições operacionais do processo.
- Testes experimentais que envolvam módulos de membrana de carbono nas condições reais de reforma a vapor a fim de avaliar o comportamento real do sistema.
- Simular o fluxograma completo para os dois processos, explorando possibilidades de integração energética

- Propor uma análise econômica mais detalhada que envolva a planta de produção de hidrogênio por completo avaliando todo o sistema de recuperação e consumo de energia. Considerar tempo de vida útil da membrana e custos envolvidos em manutenção dos equipamentos na análise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K., et al., *Membrane reforming for hydrogen*, Catalysis Today, v. 46, pp. 193-201, 1998.

ARGONNE NATIONAL LABORATORY. Argonne. U.S. Department of Energy. *Consumo global da produção intencional de hidrogênio*. Disponível em: <http://www.dis.anl.gov/news/HydrogenMarkets.html>. Acesso em: 10 jul. 2011.

ARMOR, J. N., *Membrane catalysis: where is it now, what needs to be done?* Catalysis Today, v. 25, pp. 199-207, 1995.

ARMOR, J. N., *The multiple roles for catalysis in the production for H₂*, Applied Catalysis A: General, v. 176, pp. 159-176, 1999.

BALL, M., WIETSCHER, M., *The future of hydrogen – opportunities and challenges*, International Journal of Hydrogen Energy, v.34, pp. 615-627, 2009.

BARBA, D., GIACOBBE, F., et al., *Membrane reforming in converting natural gas to hydrogen (part one)*, International Journal of Hydrogen Energy, v.33, pp. 3700-3709, 2008.

BARBOSA-COUTINHO, E., *Membranas catalíticas para a geração de hidrogênio*, COPPE/UFRJ, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

CARRARA, A. et al, *Simulation of an hydrogen production steam reforming industrial plant for energetic performance prediction*, International Journal of Hydrogen Energy v.35, pp. 3499-3508, 2010.

CGEE – Centro de Gestão e estudos Estratégicos, *Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025*. Tecnologia críticas e sensíveis em setores prioritários – Brasília. CGEE, 2010.

CHAUVEL, A., LEFEBVRE, G., *Petrochemical Process – Synthesis-gas derivatives and major hydrocarbons, Chapter 1*, Ed. Technip, Paris, 1989.

CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK, 2007.

CONTE, M., A. IACOBAZZI et al., *Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives*, Journal of Power Sources v.100 pp.171–187, 2001.

CORKE, M.J., *GLT technologies focus on lowering costs*, Oil & Gas Journal, n.21 pp. 71-77, 1998.

CRUZ, Flávio Eduardo da, *Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção*, Tese de M Sc., Escola Politécnica/USP, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

DOE– U.S. Department of Energy, *Strategic Plan for Hydrogen Program*, January 1998.

DOE – U.S. Department of Energy, *Hydrogen Production*, DOE Hydrogen Program, October 2006.

FOSTER, M., ARAÚJO, S. et al, *Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil*. CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

GENYIN YE, DONGLAI XIE, et al., *Modeling of fluidized bed membrane reactors for hydrogen production from steam methane reforming with Aspen Plus*, International Journal of Hydrogen Energy, v.34 pp.4755–4762, 2009.

HABERT, A., BORGES, C., NÓBREGA, R., *Processos e Separação por Membranas*, e-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HPTT – Hydrogen Production Technical Team, *Hydrogen Production Roadmap – Technology Pathways to the Future*, FREEDOM Car & Fuel Partnership, Jan 2009.

IAQUANIELLO, G., GIACOBBE, F., et al., *Membrane reforming in converting natural gas to hydrogen: Production costs, Part II*, International Journal of Hydrogen Energy, v.33 pp.6595–6601, 2008.

IEA – International Energy Agency, *Hydrogen Production and Storage – R&D Priorities and Gaps*, IEA, França, 2006.

IEA – International Energy Agency, *Prospects for Hydrogen and Fuel Cells*, 2005.

JORDAL, K., et al., *Integration of H₂-separating membrane technology in gas turbine processes for CO₂ capture*, Energy, v.29, pp.1269–1278, 2004.

KIRK-OTHMER, et al., *Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, 4^a ed, Wiley, New York, V12, 950, 1999.

LIN, Y.M., LIU, S.L., et al, *Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming – Experimental and modeling*, Catalysis Today, v. 82, pp. 127-139, 2003.

MAHECHA-BOTERO, A. et al., *Pure hydrogen generation in a fluidized bed membrane reactor: Application of the generalized comprehensive reactor model*, Chemical Engineering Science, v.64, pp. 3826-3846, 2008.

MME – Ministério de Minas e Energia, *Roteiro para Estruturação da Economia do hidrogênio no Brasil*. 2005.

MOREIRA, G. F., *Membranas tipo fibras ocas de carbono a partir da pirólise de fibras poliméricas de PEI/PVP para separação de gases em escala molecular e altas temperaturas*, COPPE/UFRJ, Tese de M.Sc., Rio de Janeiro, Brasil , 2008.

NASCIMENTO, J. S., *Separação de Hidrogênio de Misturas gasosas através de Membrana de Carbono do Tipo Fibra Oca*, COPPE/UFRJ, Tese de M.Sc., Rio de Janeiro, Brasil , 2010.

NEXANT, *Prospectus: Tecnology Developments in Propylene and Propylene Derivatives*, USA, Junho, 2005.

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

PEÑA, M. A. et al, *New catalytic routes for syngas and hydrogen production*, Applied Catalysis A: General, v.144 pp.7-57, 1996.

PENG, Z., *A Novel Hydrogen and Oxygen Generation System*, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, Tese de M.Sc., Louisiana, Estados Unidos, 2003.

POSADA, A., MANOUSIOUTHAKIS, V., *Heat and Power Integration, Opportunities in Methane Reforming based Hydrogen Production with PSA Separation*, Chemical Engineering Department, University of California, Los Angeles, California, 2005.

SANCHEZ, J. et al., *Current developments and future research in catalytic membrane reactors*, Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, pp. 529, 1996.

SAUFI, S. M., ISMAIL, A. F., *Fabrication of carbon membranes for gas separation – a review*, Carbon, n. 42, pp. 241-259, 2004.

SILVA et al., *Energia a partir do uso de hidrogênio in M.T.*, Tolmasquim fontes renováveis de energia do brasil. rio de janeiro. Editora interciência, COPPE, UFRJ, 2003.

SJARDIN, M., K.J. DAMEN et al., *Tech-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector*, Energy, v. 31, pp. 2523-2555, 2006.

SOUZA, M. M. V. M., *Tecnologia do Hidrogênio*. Rio de Janeiro. Sinergia: FAPERJ, 2009.

SPEISHT, J.G., *The chemistry and technology of petroleum*, 4^a ed. Editora CRC Press, 2007.

ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY vol 17. *Hydrocarbons to Indole*, 6ed. Wiley-VCH, 2003.

TOLMASQUIM, M. T. (Org.), *Fontes renováveis de energia no Brasil*. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

YUN JIN, ZEBAO RUI, et al., *Sequential simulation of dense oxygen permeation membrane reactor for hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol with ASPEN PLUS*, International Journal of Hydrogen Energy, v.35 pp.6691–6698, 2010.