



SIMULAÇÃO DE REATOR COM MEMBRANA DE LEITO FIXO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO METANO: ESTUDO PARAMÉTRICO

Leonardo Dantas de Souza Netto¹; Taline Valéria Góes Reis²; André da Silva Guimarães³; Rogério Luz Pagano⁴

¹ Universidade Federal de Sergipe, Pós-Graduação em Engenharia Química - ldsnetto@gmail.com

² Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química - talinevgoes@hotmail.com

³ Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química - dsgandre@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Sergipe, Pós-Graduação em Engenharia Química - rogerioce@gmail.com

RESUMO

O hidrogênio tem sua principal produção a partir da reação reforma a vapor. Devido às características desta reação, para se alcançar conversões razoáveis são necessárias altas temperaturas e pressões em reatores convencionais. A literatura apresenta propostas de utilização de reatores com membrana com o intuito de deslocar o equilíbrio termodinâmico, favorecendo maiores conversões, em menores temperaturas operacionais. Neste cenário, o presente trabalho propôs a simulação e estudo paramétrico de um reator de membrana para produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor aplicando o software ANSYS/CFX[®]. Inicialmente, a geometria do reator utilizando o software geometry foi elaborada e um estudo de convergência de malha foi realizado. Por fim, o reator foi simulado com diferentes condições operacionais, cujos resultados corroboram os encontrados na literatura, validando dessa forma o problema. Por fim, um estudo de otimização paramétrica do reator foi realizado para a determinação de melhores condições operacionais, obtendo um aumento de cerca de 48,62% na conversão e de 52,03% na recuperação de hidrogênio.

Palavras-chave: Reator com membrana, reforma a vapor de metano, produção de hidrogênio, CFD, otimização paramétrica.

1. INTRODUÇÃO

Devido à crescente preocupação com a escassez dos combustíveis fósseis e dos problemas ambientais associados à sua conversão em energia, sistemas de energia baseados em hidrogênio estão se tornando cada vez mais atraentes, sendo o hidrogênio reconhecido como uma das fontes de energia mais promissoras da atualidade.

Nos últimos anos vem ocorrendo um considerável aumento nos estudos relacionados à produção deste gás com

elevada pureza. Por ser considerado um combustível de alto poder energético, e, além disso, sabendo que da reação com o oxigênio tem como produto apenas água, este gás é um combustível de alto rendimento quando comparado com combustíveis de origens fósseis. E por não gerar gases que provocam o efeito estufa, é considerado dessa forma um produto sustentável.

O Ministério de Minas e Energias (MME), visando o uso crescente de fontes renováveis e limpas, tem concentrado esforços no sentido de planejar a



estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil. Por se destacar mundialmente na matriz energética, com 45 % de energia renovável, e veicular, com grande presença de combustíveis de fontes renováveis, foi desenvolvido no Brasil o Plano Nacional de Energia 2030, que pretende elevar esse patamar para 47 %, sendo o que no resto do mundo esse percentual é na ordem de 14 % [MME, 2014].

Segundo a Internacional Energy Agency (IEA), o hidrogênio pode ser obtido através de uma gama de matérias-primas, tanto renováveis (água, biomassa, gás natural, carvão e etc.), quanto não renováveis, como os hidrocarbonetos derivados de combustíveis fósseis [IEA, 2012].

Os métodos atuais de produção de hidrogênio, a partir de gás natural, incluem principalmente a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica. Estes processos produzem o gás de síntese, uma mistura de gases constituída principalmente por H_2 e CO_2 , a partir do qual o hidrogênio precisa ser separado para produzir hidrogênio de alta pureza. Existem várias tecnologias disponíveis para processos de separação de hidrogênio, tais como a adsorção por gradiente de pressão, a destilação criogênica, e a separação por membrana [MATSUKA *et al.*, 2013].

Desta forma, o hidrogênio é adotado como um importante combustível para o futuro da economia mundial e a sua obtenção a custo cada vez mais baixo vem sendo alcançado pelos avanços de novas tecnologias em reatores convencionais tanto quanto em reatores de membrana que aplica o conceito de intensificação de processos, promovendo a reação e a separação do produto desejado no mesmo equipamento.

Alguns pesquisadores tais como Iulianelli *et al.* [2014], Ghasemzadeh *et al.* [2013], Oyama *et al.* [2013], Marín *et al.* [2012] e Cheng *et al.* [2010] realizaram a comparação entre reatores convencionais

e reatores de membrana, verificando que os últimos apresentam um desempenho melhor em fatores como conversão da reação, produção de hidrogênio, operação com temperaturas mais baixas e conseqüentemente reduzindo o custo efetivo para a obtenção do hidrogênio.

Com o intuito de aumentar o rendimento dos reatores com membrana existem na literatura vários estudos paramétricos para determinar as melhores condições operacionais, destacando-se Sánchez *et al.* [2014], Kyriakides *et al.* [2014], Chein *et al.* [2013] e Seelam *et al.* [2012].

Observando a quantidade de resultados na literatura, percebe-se que a otimização de processos é de fundamental importância para obtenção do máximo rendimento do reator, determinar condições de temperaturas e pressões mais brandas que garantam um menor custo operacional e, além disso, melhorar as condições de segurança do processo, já que a temperatura e a pressão serão reduzidas.

Do ponto de vista ambiental, o processo de produção de hidrogênio é de extrema importância já que é considerada uma fonte de energia renovável e tratada como um processo limpo. Por esse motivo, diversas entidades mundiais investem no desenvolvimento e otimização desta tecnologia.

E tendo em vista que na literatura são raros os trabalhos que tratam o problema de otimização de um reator com membrana utilizando os pacotes computacionais CFD, este trabalho pode ser considerado um desafio realizar a modelagem do reator com o pacote ANSYS/CFX[®] e realizar a otimização paramétrica através do mesmo.

Neste cenário, o objetivo geral deste trabalho é realizar a otimização do projeto de um reator com membrana de paládio na qual o hidrogênio é permeado através da membrana, sendo adotado a reação de reforma a vapor do metano. Para tal, propõe-se como objetivos específicos:



i) Modelar um reator com membrana, considerando o balanço de massa, quantidade de movimento e geração de espécies;

ii) Estudar o efeito de algumas variáveis importantes do processo na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio, tais como: temperatura, pressão e razão de alimentação H_2O/CH_4 ;

iii) Realizar um estudo paramétrico para otimizar a conversão de metano e recuperação de hidrogênio (identificar a melhor condição operacional);

2. METODOLOGIA

2.1. Modelo Matemático

No atual trabalho foi modelado um reator de membrana de paládio, onde a principal função da membrana é realizar a permeseletividade do hidrogênio. O reator proposto contém as seguintes configurações: os reagentes (na região anular) e o gás de arraste (na região central) são alimentados em vazões concorrentes; o catalisador está disposto de forma empacotada na região anular; a parede externa do reator é isolada termicamente e pode ser considerada adiabática; a reação e o gás de arraste ocorrem em condições isotérmicas e isobáricas.

Com o intuito de realizar a validação com dados experimentais disponíveis na literatura, o modelo proposto segue a configuração do trabalho por Shu *et al.* [1994]. A Figura 1 mostra o esquema de reator modelado.

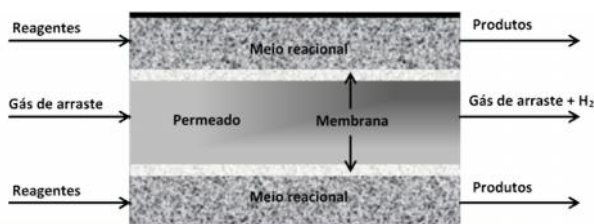


Figura 1: Esquema do reator de membrana utilizado na modelagem

2.2. Modelagem Matemática

As equações de balanço de massa e quantidade de movimento apresentada nesta seção são as equações utilizadas pelo pacote computacional *ANSYS/CFX*[®] versão 14, que será utilizado para solucionar a problemática em estudo. As hipóteses adotadas para esta modelagem foram as seguintes: sistema de coordenadas cilíndricas, escoamento em regime permanente, tridimensional e turbulento; fluido compressível; sistema isotérmico; e sistema com geração e consumo de espécies.

2.2.1. Balanço de Massa

A equação de conservação de massa, ou equação da continuidade é incorporada de um termo fonte, S_m , proveniente de uma reação ou geração e é válida tanto para fluidos compressíveis quanto incompressíveis e descrita na forma vetorial conforme a Equação 1.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad [1]$$

2.2.2. Balanço de Quantidade de Movimento

A conservação de momento em um referencial inercial é descrita na forma vetorial pela Equação 2.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla : (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad [2]$$

2.2.3. Modelo de Turbulência

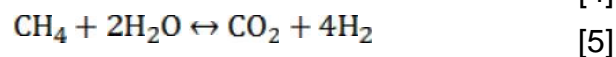
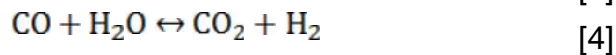
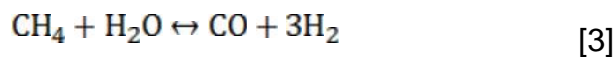
Modelos dos Tensores de Reynolds têm mostrado desempenho preditivo superior em comparação com os outros modelos de turbulência. Esta é a principal justificativa para os modelos dos Tensores de Reynolds, que são baseados em equações de transporte para os componentes individuais do tensor de tensões Reynolds e da taxa de dissipação. Estes modelos são



caracterizados por um maior grau de universalidade. A pena para essa flexibilidade é um alto grau de complexidade do sistema matemático resultante. O aumento do número de equações de transporte leva à redução da robustez numérica, requer um maior esforço computacional e muitas vezes impede o seu uso em fluxos complexos. O modelo adotado neste trabalho foi o SSG *Reynolds Stress Model*.

2.2.4. Taxas de reações da reforma a vapor do metano

Uma parte importante do modelo de um reator com membrana para a reforma a vapor do metano é a cinética das reações. A cinética que tem sido largamente utilizada nos modelos atuais foi desenvolvida experimentalmente por Xu e Froment [1989]. Nesta abordagem apenas três reações são relevantes na reforma a vapor do metano, como descritas nas Equações 3 a 5.



A cinética de Xu e Froment [1989] foi determinada para um catalisador de Ni suportado em MgAl_2O_4 . Baseando-se no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, as taxas das reações das Equações 6, 7 e 8 obtidas foram.

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2,5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_1} \right)}{(\text{DEN})^2} \quad [6]$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_2} \right)}{(\text{DEN})^2} \quad [7]$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{\text{H}_2}^{3,5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_3} \right)}{(\text{DEN})^2} \quad [8]$$

As equações das taxas de reação para cada espécie no reator de membrana são dadas através das Equações 9, 10, 11, 12 e 13, com base nas expressões de taxa de reação das duas reações de reforma a vapor (Equações. 3 e 4) e a na reação de deslocamento d'água (Equação 5).

$$r_{\text{CH}_4} = -(r_1 + r_3) \quad [9]$$

$$r_{\text{CO}_2} = r_2 + r_3 \quad [10]$$

$$r_{\text{CO}} = r_1 - r_2 \quad [11]$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = -(r_1 + r_2 + 2r_3) \quad [12]$$

$$r_{\text{H}_2} = 3r_1 + r_2 + 4r_3 \quad [13]$$

2.2.4. Fluxo molar de hidrogênio na membrana

O fluxo molar do hidrogênio através da membrana é dado pela lei Sieverts-Fick, expressa em termos de pressão parcial, conforme a Equação 14.

$$J_{\text{H}_2} = Pe_{\text{H}_2} \cdot \frac{(p_{\text{H}_2, \text{retido}}^{0,5} - p_{\text{H}_2, \text{permeado}}^{0,5})}{\delta} \quad [14]$$

A expressão da permeabilidade foi obtida por Shu *et al.* [1994] através de dados experimentais, apresentada na Equação 15.

$$Pe = Pe_{\text{H}_2}^0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad [15]$$

Os valores dos parâmetros, $Pe_{\text{H}_2}^0$ e E , estimados por Shu *et al.* (1994) apresentados na Tabela 1

Tabela 1: Parâmetros da permeabilidade.

$Pe_{\text{H}_2}^0$ (mol/m s Pa ^{0,5})	E (J/mol)
$2,19 \cdot 10^{-5}$	-29730

2.2.4. Porosidade do leito catalítico



A porosidade do leito catalítico foi calculada através da expressão desenvolvida por Reichelt e Blaszc [1971] conforme a Equação 16.

$$\varepsilon = 0,38 + 0,073 \cdot \left[1 + \frac{\left(\frac{D_r}{d_p} - 2\right)^2}{\left(\frac{D_r}{d_p}\right)^2} \right] \quad [16]$$

sendo d_p o diâmetro da partícula do catalisador e D_r a diferença entre o diâmetro interno do tubo externo do reator e o diâmetro externo do tubo interno do reator.

2.2.5. Conversão de Metano e Recuperação de Hidrogênio

As expressões utilizadas para o cálculo da conversão de metano no meio reacional e a recuperação de hidrogênio no arraste são demonstradas pelas Equações 17 e 18, respectivamente.

$$X_{CH_4} = \frac{x_{CH_4}^{inicial} - x_{CH_4}^{final}}{x_{CH_4}^{inicial}} \quad [17]$$

$$Y_{H_2} = \frac{x_{H_2}^{permeado}}{x_{H_2}^{permeado} + x_{H_2}^{retido}} \quad [18]$$

onde x indica a fração molar da espécie (metano ou hidrogênio) no meio referido.

2.3. Geometria e condições de contorno

A configuração do problema do reator de membrana no pacote computacional ANSYS/CFX[®]. Os seguintes passos foram usados para configurar o problema: *Geometry (DesignModeler)*, utilizado para elaborar a geometria; *Mesh (Meshing)*, para discretizar a geometria e gerar a malha; *Setup (CFX-Pre)*, onde é realizada toda a configuração do problema (e.g.,

condições iniciais, etc.); *Solution (CFX-Solver Manager)*, onde é solucionado a malha até atingir os critérios de convergência; e *Results (CFD-Post)*, onde são vistos e tratados os resultados desejados.

Com o intuito de reduzir o tempo computacional para a resolução do problema, foi aproveitada a simetria do problema que é disposta em coordenadas cilíndricas e a geometria gerada foi reduzida para uma seção de 15° do reator, como mostrado na Figura 2.

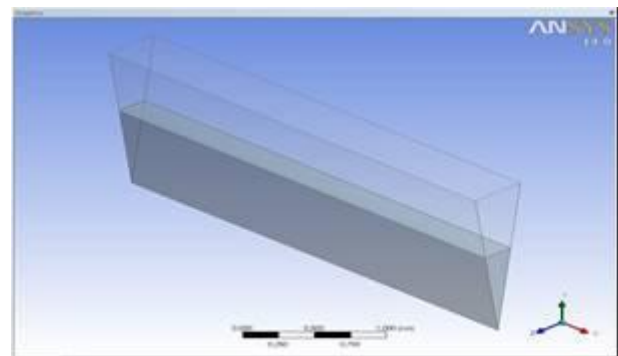


Figura 2: Geometria do reator de membrana pelo *DesignModeler/CFX*.

Foram utilizados como parâmetros de configuração (dados de projeto e parâmetros cinéticos) os dados do reator em escala de laboratório contido no trabalho de Shu *et al.* [1994]. O reator possui comprimento de 3,6 cm, diâmetro externo de 1,7 cm e uma membrana de Paládio em forma de um tubo concêntrico com diâmetro de 0,948 cm e espessura de 20 μ m.

A geometria foi discretizada utilizando malha desestruturadas com números de elementos variando entre 104, 209, 480, 980 e 1944. O modelo final utilizou a malha com 480 elementos discretizados, por apresentar bastante preciso com os dados experimentais e por consumir o menor esforço computacional. O critério de convergência de malha adotado neste trabalho foi de $1 \cdot 10^{-5}$ para as equações de massa, quantidade de movimento e turbulência.



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Muitos trabalhos apresentam o estudo da influência de certas variáveis, principalmente, na conversão de metano. Conforme Iulianelli *et al.* [2014] as principais variáveis que afetam o desempenho de um reator de membrana para produção de hidrogênio, a partir da reforma a vapor do metano, são: a relação entre a alimentação de vapor d'água e metano (m); a pressão do meio reacional (P_0); e a temperatura de operação (T_0).

Tais variáveis foram analisadas independentemente, ou seja, analisando a influência de uma variável mantendo as outras constantes, e como variáveis de resposta iremos analisar a conversão de metano e a recuperação de metano.

3.1. Efeitos da P_0

No presente trabalho, foi utilizada a faixa de P_0 entre 151,325 e 506,625 kPa, no estudo do efeito da pressão na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio, mantendo-se $T_0=773,15$ K e $m = 3$. Ao contrário dos reatores convencionais, a pressão do meio reacional tem efeito positivo na conversão de metano e na recuperação de hidrogênio como demonstrado na Figura 3. Na pressão de entrada de 506,625 kPa e demais condições padrão, obteve-se uma conversão de metano de 46,06% e uma recuperação de hidrogênio de 45,80%.

Em um reator de reforma a vapor de metano convencional o aumento da pressão implica um decréscimo na conversão de metano. Nos reatores com membrana, em geral, um aumento da pressão reacional implica em um aumento da conversão. É possível notar que o aumento da conversão depende da remoção de hidrogênio ser eficiente ou não, conforme o trabalho de Shu *et al.* [1994].

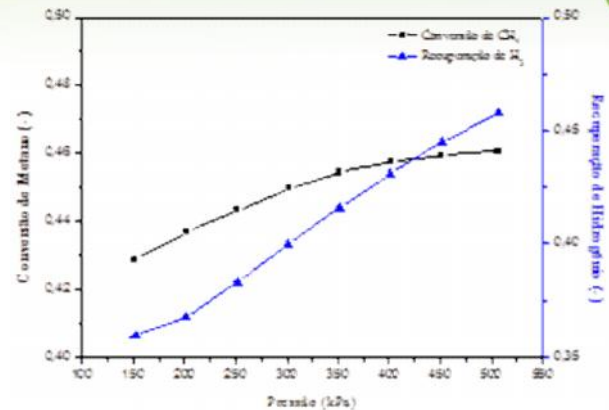


Figura 3: Efeito da pressão na X_{CH_4} e Y_{H_2} .

A Figura 4 mostra os perfis de conversão de metano ao longo do reator nas diversas pressões e a Figura 5 os perfis de recuperação de hidrogênio.

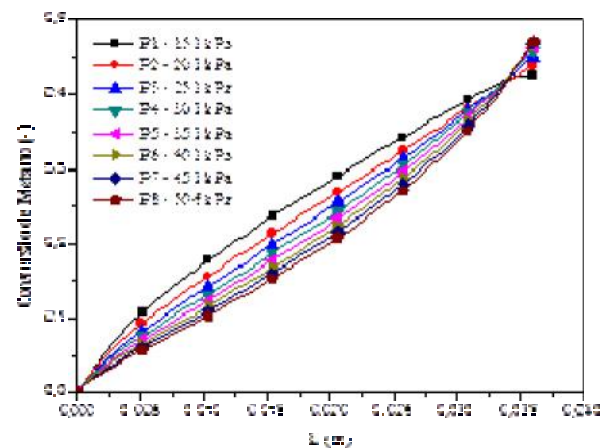


Figura 4: Perfis de X_{CH_4} ao longo do reator a diferentes pressões.

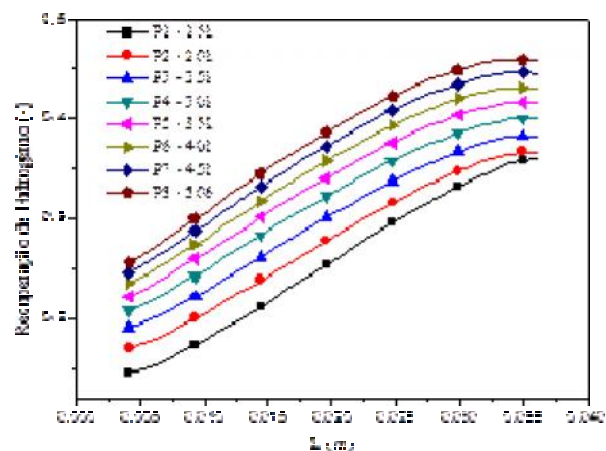


Figura 5: Perfis de Y_{H_2} ao longo do reator a diferentes pressões.



Em um reator de reforma a vapor de metano convencional o aumento da pressão implica um decréscimo na conversão de metano. Nos reatores com membrana, em geral, um aumento da pressão reacional implica em um aumento da conversão. É possível notar que o aumento da conversão depende da remoção de hidrogênio ser eficiente ou não, conforme o trabalho de Shu *et al.* [1994].

3.2. Efeitos da T_0

No presente trabalho variou-se a T_0 entre 573,15 e 873,15 K mantendo a $P_0 = 136$ kPa e $m = 3$. Os comportamentos de tais variáveis são mostrados pela Figura 6. Quanto maior a temperatura, maiores serão a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio. De acordo com Iulianelli *et al.* [2014], a faixa de temperatura de operação de reatores com membrana fica limitada ao valor máximo de 873,15 K, e na temperatura por volta de 573,15 K ocorre uma alteração entre duas fases metálicas do paládio, o que pode gerar microrupturas na membrana. Nesta faixa de temperatura foi obtida a conversão de metano e recuperação de hidrogênio máxima na temperatura de 873,15 K, chegando a 83,84%, e 94,55%, respectivamente.

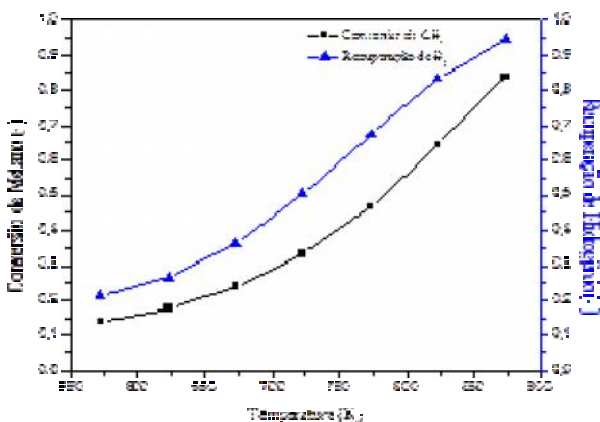


Figura 6: Efeito da temperatura na X_{CH_4} e Y_{H_2} .

A Figura 7 mostra os perfis de conversão de metano ao longo do reator nas diversas temperaturas e a Figura 8 os perfis de recuperação de hidrogênio.

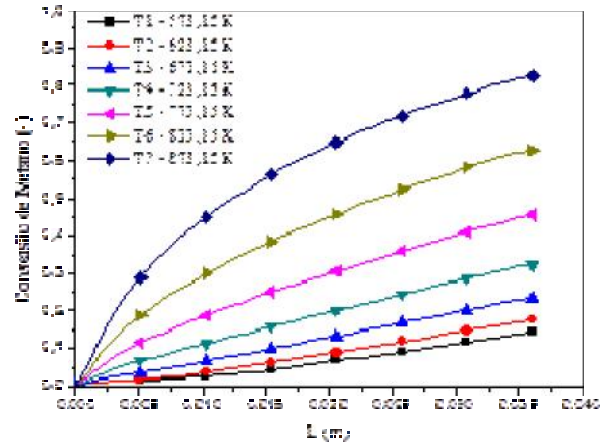


Figura 7: Perfis de X_{CH_4} ao longo do reator a diferentes temperaturas.

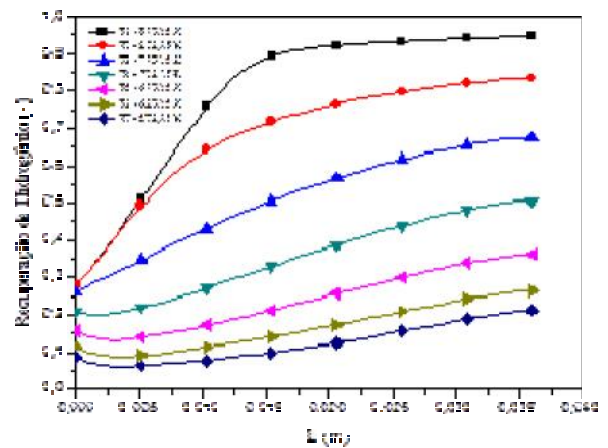


Figura 8: Perfis de Y_{H_2} ao longo do reator a diferentes pressões.

3.3. Efeitos da m

No estudo do efeito da m sobre a X_{CH_4} e a Y_{H_2} , utilizou-se uma faixa de m de 2 a 6, mantendo a T_0 e P_0 a 773,15 K e 136 kPa, respectivamente. Um valor intermediário entre aqueles utilizados por Shu *et al.* [1994]. Os resultados da modelagem são mostrados na Figura 9. À medida que m aumenta, a conversão de metano também aumenta, porém a recuperação de hidrogênio é reduzida. Este fato deve-se à diluição do hidrogênio



no meio reacional, o que reduz a sua pressão parcial e, consequentemente, a permeação.

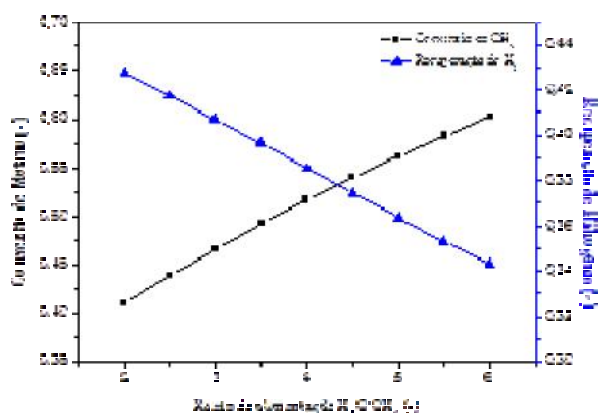


Figura 9: Efeito da m na X_{CH_4} e Y_{H_2} .

Este efeito se torna difícil de ser analisado parametricamente, uma vez que se deseja obter a máxima conversão e ao mesmo tempo a máxima recuperação. No entanto, valores de operação de m menores que 2,5 na prática, segundo Shu *et al.* [1994] implicam a formação de CO e seus consequentes problemas causados à membrana e ao catalisador. Entretanto, analisando a soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio, conforme a Figura 10, observa-se que a função soma, em geral, aumenta com o aumento da razão de alimentação vapor d'água/metano.

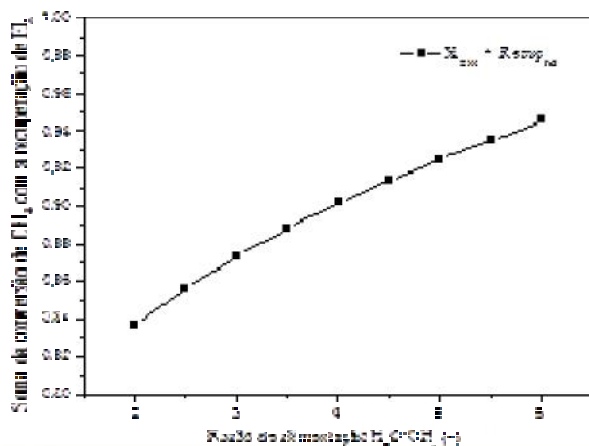


Figura 10: Efeito da m sobre a soma da X_{CH_4} e Y_{H_2} .

Com o valor $m = 6$ obteve-se o maior valor de conversão de metano e a menor recuperação de hidrogênio iguais a 60,23% e 34,29%, respectivamente. E com o valor de $m = 2$ ocorreu o inverso, com valor de conversão de metano de 40,91% e recuperação de hidrogênio 42,77% como é demonstrado na **Erro!** Fonte de referência não encontrada..

3.4. Melhores valores de operação

Analisando o desempenho do reator com membrana no que se refere a conversão de metano e recuperação de hidrogênio, frente à temperatura e pressão operacional do reator e razão molar de alimentação vapor d'água-metano, pode-se chegar a conclusão precipitada de que os melhores valores para estes parâmetros seriam: $T_0 = 873,15$ °C, $P_0 = 506,625$ kPa e $m = 6$, respeitando os limites de operação estabelecidos para o reator com membrana. As Figuras 11 e 12 mostram a distribuição de metano e hidrogênio (em termos de concentração molar) no reator modelado e deixam visível como o metano é consumido ao longo do meio reacional e o hidrogênio é permeado para zona de arraste.

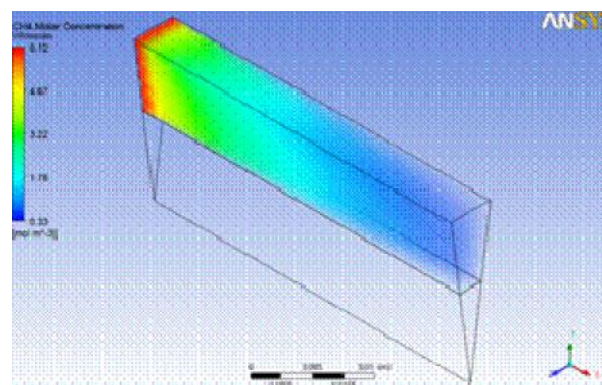


Figura 11: Distribuição de metano no reator.

Estas condições levam a uma conversão de metano e recuperação de hidrogênio de 89,65 e 95,47% respectivamente. Estes são valores



extremamente altos quando comparados àqueles obtidos nas condições padrão de operação.

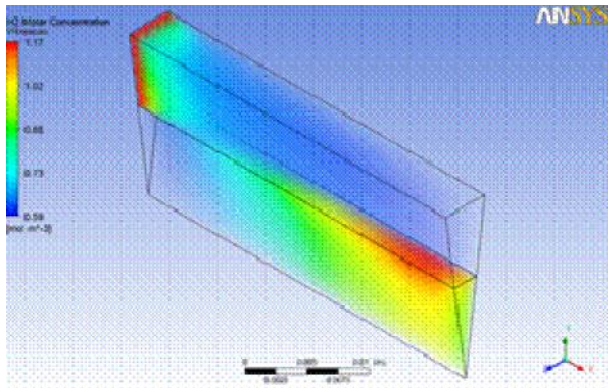


Figura 12: Distribuição de hidrogênio no reator.

Tais valores nas condições padrão de operação são de 46,06% para a conversão e de 45,80% para a recuperação, obtendo um aumento de cerca de 48,62% na conversão e de 52,03% na recuperação.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo propor uma ferramenta baseada em CFD para a otimização paramétrica de um reator com membrana para produção de hidrogênio.

Conforme os resultados obtidos, pode-se concluir que o modelo matemático, resolvido numericamente por meio do ANSYS/CFX®, é adequado para simular o reator com membrana para produção de hidrogênio e tal ferramenta mostra-se útil para simular este tipo de processo independentemente da geometria.

Ainda foi possível avaliar a influência das principais variáveis de processo sobre a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio.

Além disso, através da análise paramétrica foi possível obter uma condição operacional que melhorasse o rendimento e a produtividade do reator, aumentando a conversão de metano em

48,62% e a recuperação de hidrogênio em 52,06%.

5. AGRADECIMENTOS



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEIN, R.; CHEN, Y.-C.; CHUNG, J. N. **Parametric study of membrane reactors for hydrogen production via high-temperature water gas shift reaction.** International Journal of Hydrogen Energy. vol. 38, p. 2292-2305, 2013.

CHENG, S.-H.; CHEN, H.-J.; CHANG, H.; CHANG, C.-K.; CHEN, Y.-M. **Multi-objective optimization for two catalytic membrane reactors—Methanol synthesis and hydrogen production.** Chemical Engineering Science. vol. 63 p. 1428–1437, 2010.

GHASEMZADEH, K.; MORRONE, P.; LIGUORI, S.; BABALUO, A. A.; BASILE, A. **Evaluation of silica membrane reactor performance for hydrogen production via methanol steam reforming: Modeling study.** International Journal of Hydrogen Energy. vol. 38, p. 16698-16709, 2013.

International Energy Agency – IEA. *Energy Technology Perspectives: Pathways to a Clean Energy System*, 2012.

IULIANELLI, A.; RIBEIRINHA, P.; MENDES, A.; BASILE, A. **Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactor: A review.**



Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 29, p. 355-368, 2014.

KYRIAKIDES, A.-S.; GARCÍA, L. R.; VOUTETAKIS, S.; IPSAKIS, D.; SEFERLIS, P.; PAPADOPOULOU, S. **Enhancement of pure hydrogen production through the use of a membrane reactor.** International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, p. 4749-4760, 2014.

MARÍN, P.; PATIÑO, Y.; DÍEZ, F. V.; ORDÓÑEZ, S. Modelling of hydrogen perm-selective membrane reactors for catalytic methane steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy.** vol. 37, p. 18433-18455, 2012.

MATSUKA, M.; HIGASHI, M.; ISHIHARA, T. **Hydrogen production from methane using vanadium-based catalytic membrane reactors.** International Journal of Hydrogen Energy. vol. 38, p. 6673-6680, 2013.

Ministério de Minas e Energias – MME, disponível em: http://www.mme.gov.br/programas/onibus_hidrogenio, consultado em 31/07/2014.

OYAMA, S. T.; HACARLIOGLU, P.; GU, Y.; LEE, D. **Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors.** International Journal of Hydrogen Energy. vol. 37, p. 10444-10450, 2013.

REICHELT, W.; BLASZ, E. **Strömungstechnische untersuchungen an mit raschringigen gefüllten füllkörperrohren und säulen.** Chemie Ingenieur Technik, v. 43, n. 17, p. 949-956, 1971.

SÁNCHEZ, J. M.; BARREIRO, M. M.; MAROÑO, M. **Bench-scale study of separation of hydrogen from**

gasification gases using a palladium-based membrane reactor. Fuel. vol. 116, p. 894–903, 2014.

SEELAM, P. K.; LIGUORI, S.; IULIANELLI, A.; PINACCI, P.; CALABRÒ, V.; HUUHTANENA, M.; KEISKI, R.; PIEMONTE, V.; TOSTI, S.; FALCO, M.; BASILE, A. **Hydrogen production from bio-ethanol steam reforming reaction in a Pd/PSS membrane reactor.** Catalysis Today. vol. 193, p. 42–48, 2012.

SHU, J.; GRANDJEAN, P. A.; KALIAGUINE, S. **Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors.** Applied Catalysis A: General. vol. 119, p. 305-325, 1994.

XU, J.; FROMENT, G. F. **Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics.** AIChE Journal. vol. 35, n. 1, p. 88-96, 1989.