

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO O ALGORITMO DE ENXAME DE PARTÍCULA

AUTORES:

Leonardo Dantas de Souza Netto¹, André da Silva Guimarães², Taline Valéria Góis Reis², Antônio Santos Silva¹, Edilson de Jesus Santos¹, Pedro Leite de Santana¹, Rogério Luz Pagano¹

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe,

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO O ALGORITMO DE ENXAME DE PARTÍCULA

Abstract

Hydrogen has its main production from steam reforming reaction. Due to the characteristics of this reaction, to achieve reasonable conversions are necessary for high temperatures and pressures in conventional reactors. The literature presents proposals for using membrane reactors in order to shift the thermodynamic equilibrium, favoring higher conversions, in lower operating temperatures. In this scenario, the present work proposes the simulation of hydrogen production in a membrane reactor from steam reformation reaction through the software ANSYS/CFX ® and optimization by the method of particle swarm implemented via Fortran. Initially, was drafted in the CFX geometry, generated mesh that will represent the reactor with membrane and then were carried out all the ballast conditions settings (dimensions, contours, expressions that describe the process, numerical method of resolution and the convergence criteria). A study of mesh convergence was held to determine the invariability of the results obtained, comparing meshes with 1944, 980, 480, 209 and 104 elements. The invariability between the meshes is quantified by the mesh convergence index, GCI, GCI obtained the lowest were among the meshes with 980 and 480, with elements like 0,0128 GCIs and reaction zones 0,0436 and drag, respectively. The model was validated on the basis of experimental data available in the literature, evaluating the variation of methane conversion as a function of pressure and temperature, and the molar ration of food between water vapor and methane (RVM). The results corroborate with the experimental results presented in the literature. Then, the method of Particle Swarm Optimization was implemented in Fortran programming language and created an interactive method between Fortran and the CFX, where the great values are estimated by the algorithm and added to the CFX as process variables, determining that way, after the solution of the model, the objective function, which in this case was used to sum the conversion of methane to hydrogen recovery. Anyway, it was possible to determine the optimal operating conditions, $P = 121,325 \text{ kPa}$, $T = 826,32 \text{ K}$ and $RVM = 2,77$, maximizing the conversion of methane and hydrogen recovery, reaching values of approximately of 100% for both.

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.

De acordo com Alvarez *et al.* (2014), a biomassa é a quarta maior fonte de energia do mundo, além de ser renovável, abundante e potencialmente sustentável, tem sido considerada como umas das principais fontes para a produção de hidrogênio. A biomassa pode ser processada de várias formas, incluindo vários processos termoquímicos e biológicos, tais como a gaseificação, a pirólise, a hidrólise e a fermentação para a produção de gases, líquidos e sólidos. A pirólise e gaseificação são dois métodos de conversão eficientes para a produção de hidrogênio a partir de biomassa, podendo ser realizada via reforma de vapor ou passado através de um leito catalítico para obter fluxos com elevado grau de pureza.

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 com membrana que aplica o conceito de intensificação de processos, promovendo a reação e a separação do produto desejado no mesmo equipamento.

Com o intuito de aumentar o rendimento dos reatores com membrana há inúmeros trabalhos na literatura que realizaram estudos paramétricos para determinar melhores condições operacionais, outros aplicaram algoritmos de otimização heurísticos para otimizar variáveis de processo como a pressão, temperatura, vazões de operação e razão molar de alimentação entre reagentes. Até o presente momento, não foram encontrados na literatura trabalhos específicos sobre a otimização da produção de hidrogênio em um reator com membrana utilizando técnicas de enxame de partículas, apesar de existirem inúmeros trabalhos que utilizam tais técnicas para otimização outros processos químicos.

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

Neste cenário, o objetivo geral desta dissertação é realizar a otimização do projeto de um reator com membrana de paládio no qual o hidrogênio é permeado através da membrana, sendo adotada a reação de reforma a vapor do metano. Para tal, propõe-se como objetivos específicos: modelar um reator com membrana, considerando o balanço de massa, quantidade de movimento e geração de espécies; 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 ; realizar a otimização das variáveis de operação utilizando o método heurístico de otimização de enxame de partículas.

Metodologia

No atual trabalho foi modelado um reator com membrana de paládio, que é caracterizado como um reator com membrana não catalítica, onde a principal função da membrana é realizar a permeselctividade do hidrogênio. O reator proposto apresenta as seguintes configurações: os reagentes (na região anular) e o gás de arraste (na região central) são alimentados na mesma direção, ou seja, 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. A Tabela 1 exibe todos os parâmetros de tal reator.

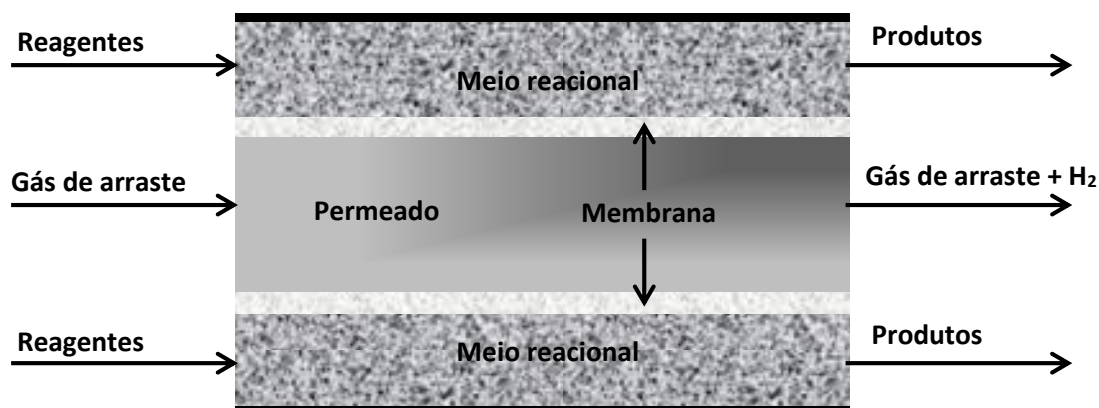


Figura 1 - Esquema do reator com membrana utilizado na modelagem.

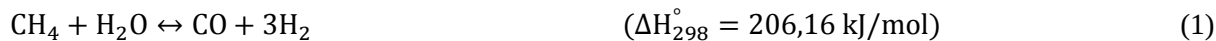
Tabela 1 - Valores dos parâmetros do reator com membrana.

Descrição	Dados	Unidades
Comprimento	3,6	cm
Diâmetro interno do tubo externo	1,7	cm
Diâmetro interno da membrana	0,948	cm
Espessura da membrana	20	µm
Temperatura de alimentação	773,15	K
Pressão de alimentação	136	kPa
Alimentação inicial		
CH ₄	5,17	mol/h
H ₂ O	17,35	mol/h
CO ₂	0,29	mol/h
H ₂	0,63	mol/h
N ₂	0,85	mol/h
Densidade do catalisador	2355	kg/m ³
Diâmetro da partícula catalítica	0,0173	m
Temperatura do gás de arraste	293,15	K
Porosidade do meio reacional	0,51	-

Fonte: Shu *et al.* (1994).

Cinética da reação de reforma a vapor de 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 (1989a). Nesta abordagem apenas três reações são relevantes na reforma a vapor do metano, como descritas nas Equações 1 a 3.



A cinética de Xu e Froment (1989a) foi determinada para um catalisador de Ni suportado em MgAl₂O₄. Baseando-se no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, as taxas das reações das Equações 1, 2 e 3 estão apresentadas a seguir pelas Equações 4, 5 e 6, respectivamente.

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2,5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_1} \right)}{(\text{DEN})^2} \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_2} \right)}{(\text{DEN})^2} \quad (5)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{\text{H}_2}^{3,5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_3} \right)}{(\text{DEN})^2} \quad (6)$$

onde

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

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.

Balanco 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 7.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad (7)$$

Balanco de Quantidade de Movimento

A quantidade de movimento é descrita na forma vetorial pela Equação 8.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla : (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (8)$$

onde P é a pressão estática, $\bar{\tau}$ é o tensor tensão (descrito abaixo) e $\rho \vec{g}$ e $\vec{F}$ são a força gravitacional de corpo e as forças externas de corpo, respectivamente. $\vec{F}$ também contém outras fontes dependentes do modelo, como meio poroso e fontes definidas pelo usuário. O tensor tensão é dado pela Equação 9.

$$\bar{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] \quad (9)$$

onde μ é a viscosidade dinâmica, I é o tensor unitário e o segundo termo da direita corresponde ao efeito de dilatação volumétrica.

Modelo de Turbulência

O modelo utilizado na modelagem foi o *SSG Reynolds Stress*, que recebe o nome das iniciais dos seus desenvolvedores Speziale, Sarkar e Gatski, é mais preciso do que outras versões para a maioria dos fluxos. Isto é particularmente verdadeiro para os fluxos de vórtices. O modelo SSG é por isso recomendado em relação aos outros modelos, que estão lá por razões históricas e porque eles são os modelos padrões.

Taxas de reações das espécies

As equações das taxas de reação para cada espécie no reator com membrana são dadas através das Equações 10, 11, 12, 13 e 14, com base nas expressões de taxa de reação das duas reações de reforma a vapor (Equações 4 e 5) e a na reação de gás-shift (Equação 6).

$$r_{CH_4} = -(r_1 + r_3) \quad (10)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (11)$$

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (12)$$

$$r_{H_2O} = -(r_1 + r_2 + 2r_3) \quad (13)$$

$$r_{H_2} = 3r_1 + r_2 + 4r_3 \quad (14)$$

onde as taxas de reações representam o consumo do CH_4 e H_2O e a formação do CO_2 e H_2 .

Fluxo molar do 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 15.

$$J_{H_2} = P_{e_{H_2}} \cdot \frac{(p_{H_2,retido}^{0,5} - p_{H_2,permeado}^{0,5})}{\delta} \quad (15)$$

Conversão de Metano e Recuperação de Hidrogênio

A 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.

$$X_{CH_4} = \frac{x_{CH_4}^{inicial} - x_{CH_4}^{final}}{x_{CH_4}^{inicial}} \quad (17)$$

$$Y_{H_2} = \frac{x_{H_2}^{permeado}}{x_{H_2}^{permeado} + x_{H_2}^{retido} - x_{H_2}^{inicial na reação}} \quad (18)$$

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

Método de Otimização

Como o principal objetivo é otimizar as condições operacionais do reator com membrana modelado, este trabalho, adotou-se as seguintes funções objetivo para serem analisadas pelo método de otimização: a) minimização da fração molar de metano na zona reacional; b) maximização da conversão de metano; c) maximização da recuperação de hidrogênio e; d) maximização da conversão de metano e recuperação de hidrogênio.

Para a otimização das funções objetivos foi desenvolvido um código FORTRAN que integra com a ferramenta CFD para simular o processo com uma partícula enxame algoritmo de otimização (PSO). O PSO permite uma maximização global em uma região de pesquisa predefinidas, sem necessidade de palpites de parâmetro de inicialização e sem diferenciação da função objetiva. O PSO otimiza um problema mantendo uma população de candidato soluções chamado partículas e essas partículas se movendo para o espaço de acordo com fórmulas simples. Os movimentos das partículas são guiados pelas melhores encontradas posições no espaço de busca, que estão sendo atualizadas continuamente como melhores posições são encontradas pelas partículas.

A versão PSO usada neste trabalho foi idealizada pelo Kennedy e Eberhard (1995) e aplicada na obra de Schwaab (2005). Consiste na introdução de um novo fator de peso, ω , na versão original proposto pelos mesmos autores.

$$V_{x,k+1} = \omega \cdot V_{x,k} + c_1 \cdot \lambda \cdot (x_k^{melhor} - x_k) + c_2 \cdot \mu \cdot (\hat{x}_{global} - x_k)$$

$$x_{k+1} = x_k + V_{x,k+1}$$

onde k é o número de iteração do PSO, V a velocidade e x a posição relacionado ao espaço de busca, c_1 e c_2 são constantes positivas chamadas de parâmetros cognitivo e social, respectivamente, λ e μ são números randômicos que variam a cada iteração entre o intervalo [0,1]. A mudança dos parâmetros c_1 , c_2 , e ω depende da formulação do problema, os valores utilizados neste trabalho foram 1, 1,5 e 0,7, respectivamente.

Resultados e Discussão

O método de enxame de partícula é um dos métodos de otimização estocástico que mais se adaptam aos problemas industriais por obter ótimos globais com extrema facilidade e é relativamente de fácil implementação numérica e não necessita de muito esforço computacional para a sua execução na busca da melhor função objetivo e os valores ótimos.

Para cada função objetivo foi gerado um algoritmo específico, os mesmos encontram-se disponíveis no apêndice deste trabalho. Todos os algoritmos foram implementados para calcularem a quantidade de 100 iterações utilizando 10 partículas. As faixas de busca das condições operacionais foram as apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Intervalos de busca do PSO.

	V1 (P – kPa)	V2 (T – K)	V3 (m –)
Inferior	121,325	573,15	2
Superior	506,625	873,15	6

Todos os códigos foram executados 3 (vezes) para avaliar a variabilidade dos resultados obtidos pelo PSO. Em todos os casos, os valores ótimos encontrados por cada algoritmo foram os mesmo em

todas as execuções, podendo-se afirmar que os valores ótimos encontrados pelo algoritmo são os valores ótimos globais para cada função objetivo no intervalo de busca predita pelo PSO.

Os valores das variáveis operacionais e funções objetivos encontradas pelo PSO estão listadas na Tabela 1, sendo $\min(CH_4)$, a minimização da fração molar de metano no meio reacional, $\max(X_{CH_4})$, a maximização da conversão de metano e $\max(Y_{H_2})$, a maximização da recuperação de hidrogênio no reator com membrana modelado.

Tabela 1 - Valores ótimos globais e valores das funções objetivos encontrados pelo PSO em cada otimização.

	V1	V2	V3	f_{obj}
$\min(CH_4)$	121,325	873,15	6	$3,54 \cdot 10^{-6}$
$\max(X_{CH_4})$	121,325	873,15	6	0,9999
$\max(Y_{H_2})$	121,523	636,50	2	1,0000
$\max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$	121,325	826,32	2,77	1,9997

Nota-se que os valores encontrados pelo PSO para a minimização da fração molar de metano no meio reacional e a maximização da conversão de metano são os mesmos, sendo que o propósito de ambas as funções objetivos possuem indiretamente a mesma finalidade, ou seja, uma vez reduzindo o metano no meio reacional implica no aumento da sua conversão.

Apesar do método PSO obter sucesso em estimar os valores ótimos das funções objetivos implementadas, notou-se que as condições ótimas para a maximização da conversão de metano não eram as condições ótimas para a recuperação de hidrogênio, conseqüentemente, foi proposto uma nova função objetivo que satisfizesse ambas as condições, maximizar a conversão de metano, e a recuperação de hidrogênio ao mesmo tempo. A função objetivo proposta foi a maximização da soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio.

A Figura 2 mostra os perfis de conversão de metano e recuperação de hidrogênio, a Figura 3 a distribuição de concentração molar de metano e a Figura 4 a distribuição de concentração molar de hidrogênios ao longo do reator nas condições operacionais estimadas pelo PSO otimizando a soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio.

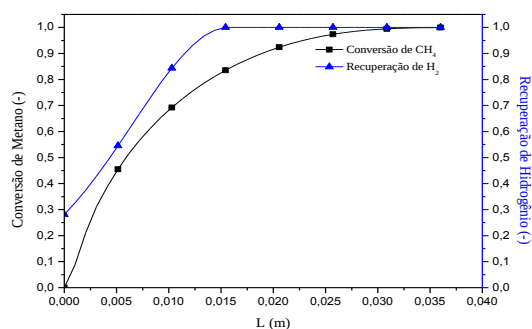


Figura 2- Perfis de conversão de metano e recuperação de hidrogênio nas condições operacionais estimada pelo PSO para a $\max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$.

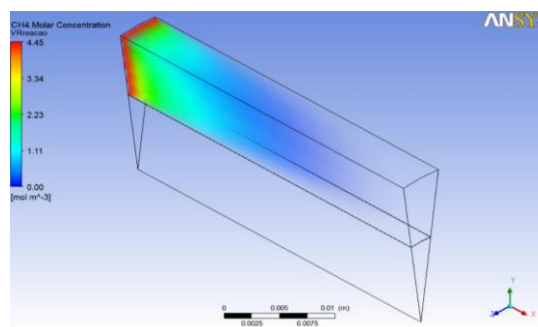


Figura 3 – Distribuição da concentração molar de metano nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$.

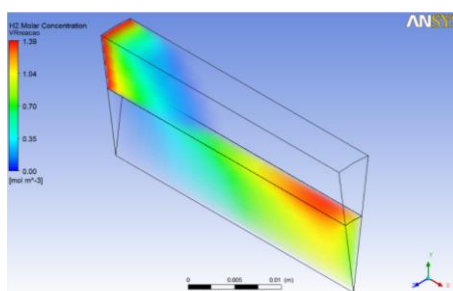


Figura 4 – Distribuição da concentração molar de hidrogênio nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$.

Conclusões

A otimização pelo método de enxame de partícula implementada via Fortran para integrar com o ANSYS/CFX® foi bastante eficaz na busca dos valores ótimos para cada função objetivo proposta e os resultados se apresentaram melhores que o estudo paramétrico realizado. Para a minimização de metano e maximização da conversão de metano os valores das respectivas funções objetivos foram $3,54 \cdot 10^{-6}$ e 0,9999 com valores dos parâmetros ótimos iguais a 121,325 kPa, 873,15 K e $RVM = 6$. Já a maximização da recuperação de hidrogênio apresentou valor da função objetivo igual a 1 com os valores dos parâmetros operacionais ótimos, 121,523 kPa, 636,50 K e $RVM = 2$. E complementando os resultados, a função objetivo que foi calculada pela soma da maximização da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio apresentou parâmetros operacionais ótimos iguais a 121,325 kPa, 826,32 K e $RVM = 2,77$, obtendo conversões de metano e recuperação de hidrogênio de aproximadamente 100%.

Agradecimentos

À UFS, ao CNPq e à FAPITEC/SE pela colaboração dada para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

ALVAREZ, J.; KUMAGAI, S.; WU, C.; YOSHIOKA, T.; BILBAO, J.; OLAZAR, M.; WILLIAMS, P. T. Hydrogen production from biomass and plastic mixtures by pyrolysis-gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**. vol. 39, p.10883-10891, 2014.

BISCAIA, E. C.; PAGANO, R. L.; LIMA, E. R. A. **Métodos de Otimização não Determinísticos: Modelando e Simulando o Futuro**. Rio de Janeiro: COOPE-UFRJ, 2006, 95p.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle Swarm Optimization. In: **Proc. IEEE International Conference on Neural Network**. (1995).

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.

SCHWAAB, M.; BISCAIA, E.C.; MONTEIRO, J.L; PINTO, J.C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v.63, n.6, Mar, p. 1542-1552, 2008.

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.