

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LEONARDO DANTAS DE SOUZA NETTO

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM
UM REATOR COM MEMBRANA**

São Cristóvão - Sergipe

Abril de 2015

LEONARDO DANTAS DE SOUZA NETTO

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM UM REATOR COM MEMBRANA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Luz Pagano

São Cristóvão - Sergipe

Abril de 2015

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Souza Netto, Leonardo Dantas de.

S729o Otimização da produção de hidrogênio em um reator com membrana / Leonardo Dantas de Souza Netto; orientador Rogério Luz Pagano . – São Cristóvão, 2015.

125 f.: il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química)– Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Reatores químicos. 2. Hidrogênio. 3. Ansys(Sistema de computador). I. Pagano, Rogério Luz, orient. II. Título.

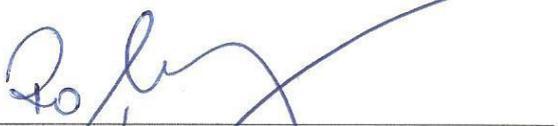
CDU 621.039.4

LEONARDO DANTAS DE SOUZA NETTO

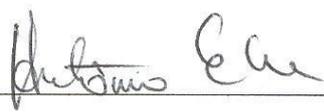
OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM UM REATOR COM MEMBRANA

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Processos Químicos da Universidade Federal de Sergipe

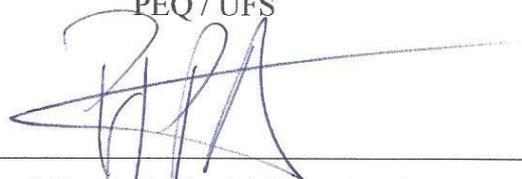
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rogério Luz Pagano - Orientador
PEQ / UFS



Prof. Dr. Antônio Santos Silva
PEQ / UFS



Prof. Dr. Paulo Jardel Leite Araújo
SUPAC / UNIT

Dedico este trabalho a:

Meire (in memorian), minha mãe

Manoel, meu pai e a

Paulinha, minha amada irmã.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que por sua presença, luz e força, sempre me abençoando e capacitando para tudo aquilo que opto a seguir... Obrigado por colocar pessoas tão iluminadas em minha vida.

À toda minha família, que sempre vem me incentivando a seguir o caminho do conhecimento, em especial:

Ao meu pai, *Manoel*, por todos os sacrifícios que fez e ainda faz por mim. Minha eterna gratidão pelos ensinamentos que levo para a vida. Obrigado pai!

À *Nina*, mesmo não sendo da família, representou brilhantemente o papel de mãe na minha infância, umas das pessoas responsáveis pelo ser humano que hoje sou.

À *Paula Emanuele*, minha irmã, pela parceria, amizade, pelo amor fraterno que deposita em mim, sou seu fã.

À minha avó e ao meu avô maternos, *Dona Maria e Leonardo*, por sempre me colocar na linha, pelos conselhos e por compartilharem as suas sabedorias.

Aos meus avós paternos, mesmo que ausentes na minha vida, mas fizeram um papel fundamental.

Às minhas tias e aos meus tios, que a todo o momento fizeram de tudo e mais um pouco para eu conseguir realizar os meus sonhos, torceram, vibraram por mim. A todos os meus primos, pelos momentos que compartilhamos.

À *Livia Caroline*, por proporcionar neste curto espaço de tempo, um sentido para caminhar em paz e com amor. Pelos inúmeros incentivos, momentos de descontração e alegrias.

Aos meus amigos da vida, por tudo que passamos juntos e pelas boas e más idéias compartilhadas.

A todos os professores de quem tive o privilégio de absorver os conhecimentos transmitidos. A todo corpo docente do PEQ/UFS, por compartilharem suas experiências e seus conhecimentos.

Ao professor *Rogério Luz Pagano*, pela brilhante orientação neste trabalho, e pelo brilhante professor que és. Nele a qualidade de um profissional sério e preocupado com a evolução da ciência, fazendo o papel de mentor para um humilde aprendiz da ciência.

Aos amigos e amigas conquistados no PEQ/UFS como: *Polena Peixoto, Clécio Martinho, Marcos Souza, Roger Matos, Ana Amélia, Carlos Wagner, Tiago Gomes, Augusto*

dos Santos que respiraram junto comigo os desafios e as dificuldades enfrentadas ao longo do curso.

Aos amigos do LAMSIM, que me acompanharam e desenvolveram este trabalho com muito suor desde o início, uma conquista de todos: *Douglas, Felipe, Lucas, André e Taline*.

Ao CNPq pelo auxílio concedido no desenvolvimento deste trabalho.

E finalmente, a todos que de alguma forma contribuíram na minha formação.

O meu muito obrigado!

“Nunca leia por hábito: um livro não é uma escova de dentes. Leia por vício, leia por dependência química. A literatura é a possibilidade de viver vidas múltiplas, em algumas horas. E tem até finalidades práticas: amplia a compreensão do mundo, permite a aquisição de conhecimentos objetivos, aprimora a capacidade de expressão, reduz os batimentos cardíacos, diminui a ansiedade, aumenta a libido. Mas é essencialmente lúdica, é essencialmente inútil, como devem ser as coisas que nos dão prazer.”

Alberto Mussa

*“A mente que se abre a uma nova ideia
Jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

“Uma vida boa é aquela inspirada pelo amor e guiada pelo conhecimento”

Bertrand Russell

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 propõe a simulação de um reator com membrana para produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor através do software ANSYS/CFX[®] e a otimização realizada pelo método do enxame de partícula implementado via Fortran. Inicialmente, foi elaborada no CFX a geometria, gerado a malha que irá apresentar o reator com membrana e em seguida feita toda a configuração das condições do reator, dimensões, condições de contorno e expressões que descrevem o processo. Um estudo de convergência de malha foi realizado para determinar a invariabilidade dos resultados obtidos, comparando malhas com 1944, 980, 480, 209 e 104 elementos. A invariabilidade entre as malhas é quantificada pelo índice de convergência de malha, GCI, os menores valores de GCI obtidos foram entre as malhas com 980 e 480 elementos, com GCIs iguais a 0,0128 e 0,0436 para as zonas de reação e arraste, respectivamente. O modelo foi validado baseando-se em dados experimentais disponíveis na literatura, avaliando a variação da conversão do metano em função da pressão e temperatura de operação e a razão molar de alimentação entre o vapor d'água e metano (RVM). Os resultados obtidos corroboram com os resultados experimentais apresentados na literatura. Em seguida, o método de otimização de enxame de partícula (PSO) foi implementado na linguagem de programação Fortran e criado um método interativo entre o Fortran e o CFX, onde os valores ótimos são estimados pelo algoritmo e adicionados ao CFX como variáveis do processo, determinando dessa forma, após a solução do modelo, a função objetivo, que neste caso foi utilizado a soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio. Enfim, foi possível determinar as condições operacionais ótimas, $P = 121,325 \text{ kPa}$, $T = 826,32 \text{ K}$ e $RVM = 2,77$, maximizando a conversão de metano e recuperação de hidrogênio chegando a valores de aproximadamente de 100% para ambos.

Palavras-chaves: reator com membrana; produção de hidrogênio; reforma a vapor do metano; convergência de malha; CFD; PSO.

ABSTRACT

Hydrogen has its main production from steam reforming reaction. Due to the characteristics of this reaction, to achieve reasonable conversions are required high temperatures and pressures in conventional reactors. The literature presents proposals for using reactors with membrane in order to shift the thermodynamic equilibrium, favoring higher operating temperatures in smaller conversions. In this scenario, the present work proposes the simulation of a reactor with membrane for hydrogen production from steam reforming reaction through the software ANSYS/CFX[®] and the optimization performed by Particle Swarm method implemented via Fortran. Initially, the geometry at the CFX was elaborated, generated mesh that will present the reactor with membrane and then made the whole setup of the ballast conditions, dimensions, boundary conditions and expressions that describe the process. A study of convergence of mesh it was performed to determine the invariability of the results obtained, comparing meshes with 1944, 980, 480, 209 and 104 elements. The invariability of the meshes is quantified by the mesh convergence index, GCI, the lowest values of GCI obtained were between the meshes with 980 and 480 elements, with GCIs like 0.0128 and 0.0436 reaction zones and drag, respectively. The model was validated based on experimental data available in the literature, evaluating the variation of methane conversion as a function of pressure and operating temperature and molar ratio of food between water vapor and methane (RVM). The results obtained corroborate with the experimental results presented in the literature. Then, the method of Particle Swarm Optimization (PSO) was implemented in the programming language Fortran 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, $P = 121.325$ kPa, $T = 826.32$ K and $RVM = 2.77$, maximizing conversion of methane and hydrogen recovery reaching values of approximately of 100% for both.

Keywords: reactor with membrane; hydrogen production; methane vapor reform; mesh convergence; CFD; PSO.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Configurações de (a) um reator RMC e (b) um reator RMI.	6
Figura 2 - Sistema de membrana e fluxo de gás envolvido.	7
Figura 3 - Mecanismo solução-difusão do hidrogênio permeado através de uma membrana de liga de paládio.	9
Figura 4 - Esquema do processo convencional de reforma a vapor de metano para produção de hidrogênio.	14
Figura 5 - Esquema de um processo para produção de hidrogênio em um reator com membrana.	15
Figura 6 - Flutuações da componente de velocidade u com o tempo em um local especificado no escoamento turbulento.	18
Figura 7 - Perfil de velocidade e variação da tensão de cisalhamento com a distância radial do escoamento turbulento em um tubo.	20
Figura 8 - Partícula de fluido movendo-se na direção ascendente através de uma área diferencial dA como resultado da flutuação da velocidade v'	20
Figura 9 - Probabilidade de aceitação de qualquer solução em RS.	31
Figura 10 - Etapas de um algoritmo genético (REEVES, 2010).	33
Figura 11 - Região no plano xy de todos os $X_k^{(i)}$	34
Figura 12 - Esquema do reator com membrana utilizado na modelagem.	37
Figura 13 - Sub-pacotes do CFX.	44
Figura 14 - Geometria do reator com membrana pelo <i>DesignerModeler/CFX</i>	44
Figura 15 - Estrutura da malha para o reator com membrana.	45
Figura 16 - Esquema da interface de comunicação Fortran/CFX®.	50
Figura 17 - Visão frontal das malhas geradas: a - N1; b - N2; c - N3; d - N4; e - N5 elementos.	52
Figura 18 - Visão lateral das malhas geradas: a - N1; b - N2; c - N3; d - N4; e - N5 elementos.	53
Figura 19 - Perfis de concentração molar de H_2 permeado.	53

Figura 20 - Perfil de H ₂ extrapolado entre as malhas N1 e N2 com barras de erro no arraste.	54
Figura 21 - Perfil de H ₂ extrapolado entre as malhas N2 e N3 com barras de erro no arraste.	54
Figura 22 - Perfil de H ₂ extrapolado entre as malhas N3 e N4 com barras de erro no arraste.	55
Figura 23 - Perfil de H ₂ extrapolado entre as malhas N4 e N5 com barras de erro no arraste.	55
Figura 24 - Perfis de concentração molar do CH ₄ no meio reacional.	56
Figura 25 - Perfil de concentração molar do CH ₄ extrapolado entre as malhas N1 e N2 com barras de erro no meio reacional.....	57
Figura 26 - Perfil de concentração molar do CH ₄ extrapolado entre as malhas N2 e N3 com barras de erro no meio reacional.....	57
Figura 27 - Perfil de concentração molar do CH ₄ extrapolado entre as malhas N3 e N4 com barras de erro no meio reacional.....	58
Figura 28 - Perfil de concentração molar do CH ₄ extrapolado entre as malhas N4 e N5 com barras de erro no meio reacional.....	58
Figura 29 - Esquema do reator utilizado por Shu <i>et al.</i> (1994).	60
Figura 30 - Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu <i>et al.</i> (1994), a diferentes pressões.	61
Figura 31 - Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu <i>et al.</i> (1994), a diferentes temperaturas.	61
Figura 32 - Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu <i>et al.</i> (1994), a diferentes RVM.....	62
Figura 33 - Efeito da pressão sobre a conversão de CH ₄ e recuperação de H ₂	64
Figura 34 - Perfis de conversão de metano ao longo do reator a diferentes pressões.	64
Figura 35 - Perfis de recuperação de hidrogênio ao longo do reator a diferentes pressões.....	65
Figura 36 - Efeito da temperatura sobre a conversão de CH ₄ e recuperação de H ₂	66
Figura 37 - Perfis de conversão de metano ao longo do reator a diferentes temperaturas.	66
Figura 38 - Perfis de recuperação de hidrogênio ao longo do reator a diferentes temperaturas.	67
Figura 39 - Efeito da razão H ₂ O/CH ₄ sobre a conversão de CH ₄ e recuperação de H ₂	68
Figura 40 - Efeito da razão H ₂ O/CH ₄ sobre a soma da conversão de CH ₄ e recuperação de H ₂	68

Figura 41 - Perfis de conversão de metano ao longo do reator a diferentes RVM.....	69
Figura 42 - Perfis de recuperação de hidrogênio ao longo do reator a diferentes RVM.	69
Figura 43 - Distribuição de metano no reator.....	70
Figura 44 - Distribuição de hidrogênio no reator.	70
Figura 45 - Distribuição da concentração molar de metano nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\min(CH_4)$ e $\max(X_{CH_4})$	72
Figura 46 - Perfil de conversão de metano ao longo do reator nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\min(CH_4)$ e $\max(X_{CH_4})$	73
Figura 47 - Distribuição da concentração molar de hidrogênio ao longo do reator nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\max(Y_{H_2})$	74
Figura 48 - Perfil de recuperação de hidrogênio ao longo do reator nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\max(Y_{H_2})$	74
Figura 49 - Perfis de conversão de metano e recuperação de hidrogênio nas condições operacionais estimada pelo PSO para a $\max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$	75
Figura 50 - Distribuição da concentração molar de metano nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$	76
Figura 51 - Distribuição da concentração molar de hidrogênio ao longo do reator nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$	76

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Terminologia dos diâmetros dos poros de acordo com a IUPAC e os tipos de filtração de acordo Keizer <i>et al.</i> (1985).	7
Tabela 2 - Comparação dos tipos de membranas para separação de hidrogênio.	8
Tabela 3 - Modelos de turbulência com as suas respectivas quantidades de equações extras.	21
Tabela 4 - Valores dos coeficientes para o modelo de turbulência dos Tensores de Reynolds - SSG.	42
Tabela 5 - Parâmetros da permeabilidade.	43
Tabela 6 - Dimensões do reator com membrana Shu <i>et al.</i> (1994).	44
Tabela 7 - Valores dos parâmetros do reator com membrana.	45
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos usados para o cálculo das taxas de reações.	46
Tabela 9 - Valores absolutos de GCI mínimos, máximos e médios entre as malhas para o arraste.	56
Tabela 10 - Valores absolutos de GCI mínimos, máximos e médios entre as malhas para a zona de reação.	59
Tabela 11 - Número de iterações e tempo de solução para cada malha.	59
Tabela 12 - Intervalos de busca do PSO.	71
Tabela 13 - Valores ótimos globais e valores das funções objetivos encontrados pelo PSO em cada otimização.	72
Tabela 14 - Valores ótimos globais da maximização da soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio pelo PSO.	75

INDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

LETRAS LATINAS

$A(K_{CH_4}),$ $A(K_{CO}), A(K_{H_2})$	Fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção do CH ₄ , CO e H ₂	1/MPa
$A(K_{H_2O})$	Fator pré-exponencial da constante de adsorção da H ₂ O	-
$A(K_1), A(K_3),$	Fatores pré-exponenciais das constantes de equilíbrio das reações 1 e 3	Pa ²
$A(K_2)$	Fator pré-exponencial da constante de equilíbrio da reação 2	-
$A(k_1), A(k_3),$	Fatores pré-exponenciais das taxas de reações 1 e 3	mol·MPa ^{0,5} /(kg _{cat} ·h)
$A(k_2)$	Fator pré-exponencial da taxa de reação 2	mol/(kg _{cat} ·h·MPa)
B_{ij}	Termo de fluatibilidade do termo pressão-deformação	Pa
C_w	Coefficientes para o modelo de turbulência dos Tensores de Reynolds	-
dA	Área diferencial	m ²
d _p	diâmetro do poro	m ²
e_{ji}	Erro	Unidade do Parâmetro (u.p.)
E_a	Energia de ativação da membrana	J/mol
E_i	Energia de ativação da reação i	J/mol
f_{ex}	Solução exata do parâmetro	u.p.
f_i	Solução computadorizada do parâmetro	u.p.
F_{obj}	Função objetivo	-
F _{He}	Vazão volumétrica do Hélio	cm ³ /min
h_i	Espaçamento da malha característica	m
I	Tensor unitário	-
J_{H_2}	Fluxo de hidrogênio através da membrana	mol/(m ² ·s)
K	Índice de indentificação da partícula	-
k_1, k_3	Coefficiente da taxa das reações 1 e 3	mol·MPa ^{0,5} /(kg _{cat} ·h)
k_2	Coefficiente da taxa da reação 2	mol/(kg _{cat} ·h·MPa)
$K_{CH_4}, K_{CO}, K_{H_2}$	Constante de adsorção do CH ₄ , CO e H ₂	1/MPa
K_{H_2O}	Constante de adsorção do H ₂ O	-
K_1, K_3	Constante de equilíbrio das reações 1 e 3	Pa ²
K_2	Constante de equilíbrio da reação 2	-
M	Número de passos	-
N	Número de partículas	-
N _i	Número de elementos da malha	-
p	Ordem de precisão aparente	-
p_j	Pressão parcial da espécie j (CH ₄ , CO, H ₂ O e H ₂)	Pa
P	Pressão estática	Pa
P _p	Pressão na zona de arraste	Pa
P _r	Pressão de Operação	Pa

Pe_{H_2}	Permeabilidade do hidrogênio	mol/(m·s·Pa ^{0,5})
$Pe_{H_2}^0$	Fator pre-exponencial da permeabilidade do H ₂	mol/(m·s·Pa ^{0,5})
r_i	Taxa da reação i	kmol/(kg _{cat} ·h)
r_j	Taxa de reação da espécie j (CH ₄ , CO, H ₂ O e H ₂)	kmol/(kg _{cat} ·h)
r_{ij}	Razão de refinamento entre as malhas i e j	-
R	Constante dos gases ideais	J/(mol·K)
R_f	Relação entre mudanças de solução	-
S_m	Termo de geração e/ou consumo de massa	kg/(m ³ ·s)
T	Temperatura no meio reacional	K
T_r	Temperatura de operação	K
u	Velocidade do fluido na direção x	m/s
\bar{u}	Velocidade média do fluido	m/s
u'	Componente flutuante da velocidade	m/s
U_i	Erro numérico	u.p.
v'	Velocidade do fluido na direção y	m/s
x_j	Fração molar da espécie j (CH ₄ , CO, H ₂ O e H ₂)	-
$X_k^{(i)}$	Melhor posição da partícula	-
X_{CH_4}	Conversão de metano	-
Y_{H_2}	Recuperação de hidrogênio	-

LETRAS GREGAS

α	Constante de proporcionalidade	-
β	Coefficiente de expansão térmica	1/K
δ	Espessura da membrana	mm
δ_i	Erro de discretização do parâmetro	u.p.
δ_{ij}	Coefficientes para o modelo de turbulência dos Tensores de Reynolds	-
δF	Força aplicada sobre o fluido	N
ΔH_i	Varição de entalpia de reação da reação i	J/mol
ΔH^0	Varição de entalpia padrão da reação	kJ/mol
ΔH_j	Varição de entalpia de adsorção da espécie j	J/mol
E	Taxa flutuante de dissipação de velocidade	m ² /s ²
ε_B	Porosidade do leito catalítico	-
μ	Viscosidade do fluido	Pa·s
μ_t	Viscosidade aparente	Pa·s
ρ	Densidade do fluido	kg/m ³
σ_p	Parâmetro de Lennard-Jones	-
τ_{lam}	Componente laminar da tensão de cisalhamento	N/m ²
τ_{turb}	Componente turbulento da tensão de cisalhamento	N/m ²
τ_{total}	Tensão de cisalhamento total	N/m ²
Φ_{ij}	Correlação pressão-deformação	Pa
$\lambda, \gamma, \xi, \varsigma$ e ζ	Números aleatórios	-
ω	Constante de ponderação	-

ABREVIACOES

ACO	Ant Colony Optimization
AG	Algoritmos Genéticos
CFD	Computacional Fluid Dynamics
ERG	Extrapolação de Richardson Generalizada
GCI	Grid Convergence Index
IEA	Internacional Energy Agency
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MME	Ministério de Minas e Energia
PSO	Particle Swarm Algorithms
RANS	Reynolds-Averaged Navier-Stokes
RMC	Reator com membrana catalítica
RMI	Reator com membrana inerte
RMS	Root Mean Square
RS	Recozimento Simulado
RVM	Razão de alimentação vapor d'água/metano
TDMA	Tri-Diagonal Matrix Algorithm
UP	Unidade de Purificação

SUMÁRIO

INDICE DE FIGURAS.....	x
INDICE DE TABELAS	xiii
INDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 REATORES COM MEMBRANAS	5
2.2 MEMBRANAS	7
2.2.1 Tipos de Membranas	8
2.3 ROTAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	9
2.3.1 Reforma a vapor do etanol	11
2.3.2 Oxidação parcial do etanol	12
2.3.3 Reforma Autotérmica do Etanol.....	13
2.3.4 Reforma do vapor de metano	13
2.4 CINÉTICA DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO METANO	15
2.5 DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA MEMBRANA	17
2.8 MODELO DE TURBULÊNCIA	18
2.7 ASPECTOS GERAIS DA TÉCNICA CFD.....	21
2.7.1 Estrutura do Código CFD.....	23
2.8 ANÁLISE DE CONVERGÊNCIA DE MALHA	25
2.9 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO	28
2.9.1 Recozimento Simulado (<i>Simulated Annealing</i>).....	30
2.9.2 Colônia de Formigas (<i>Ant Colony Optimization</i>).....	31
2.9.3 Algoritmos Genéticos (<i>Genetic Algorithm</i>)	32
2.9.4 Técnicas de Enxame (<i>Swarm Algorithms</i>)	33
3. METODOLOGIA	37
3.1 MODELO PROPOSTO	37
3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	38
3.2.1 Balanço de Massa.....	38
3.2.2 Balanço de Quantidade de Movimento	38
3.2.3 Modelo de Turbulência	39

3.2.4 Taxas de reação das espécies.....	42
3.2.5 Fluxo molar do hidrogênio na membrana	42
3.2.5 Posoridade do leito catalítico	43
3.2.6 Conversão de Metano e Recuperação de Hidrogênio.....	43
3.3 CONFIGURAÇÕES DO REATOR COM MEMBRANA NO ANSYS/CFX®	43
3.4 TESTE DE CONVERGÊNCIA DE MALHA	46
3.5 ALGORITMO DO MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO POR ENXAME DE PARTÍCULAS	48
3.6 FUNÇÕES OBJETIVO.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 ANÁLISE DE CONVERGÊNCIA DE MALHA	52
4.2 VALIDAÇÃO DO MODELO	60
4.3 ESTUDO PARAMÉTRICO	63
4.3.1 Efeitos da Pressão.....	63
4.3.2 Efeitos da Temperatura	65
4.3.2 Efeitos da Razão de alimentação vapor d'água-metano.....	67
4.3.3 Valores de operação	69
4.3 OTIMIZAÇÃO PELO MÉTODO DE ENXAME DE PARTÍCULA	71
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
5.1 CONCLUSÕES.....	78
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
APÊNDICE – Código Computacional do Algoritmo de Otimização.....	85

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, foi desenvolvido no Brasil o Plano Nacional de Energia 2030, que pretende elevar esse patamar para 47 % sendo 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).

Atualmente, o custo de produção por eletrólise da água a partir de fontes renováveis é muito alto nos países desenvolvidos, principalmente para aplicações de grande porte, ao contrário dos países em desenvolvimento, nos quais esta fonte renovável está amplamente disponível. Deste modo, a geração de hidrogênio torna-se uma boa solução para armazenar energia para diferentes aplicações, podendo-se reduzir cada vez mais o custo da produção (RIVAROLLO *et al.*, 2014).

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 H₂ e CO₂, 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.

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

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.

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 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.

Tendo em vista que na literatura são raros os trabalhos que abordaram o problema de otimização de um reator com membrana utilizando os pacotes computacionais tipo CFD, este trabalho pode ser considerado um desafio realizar a modelagem do reator com o pacote ANSYS/CFX[®] e adaptar o Algoritmo de Otimização de Enxame de Partícula no Fortran para este fim.

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:

- 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 H₂O/CH₄;
- iii) Realizar um estudo paramétrico com o intuito de avaliar a conversão de metano e recuperação de hidrogênio;
- iv) Realizar a otimização das variáveis de operação utilizando o método heurístico de otimização de enxame de partículas.

Com o intuito de apresentar os principais trabalhos sobre o assunto, o Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura sobre reatores com membrana, membranas (classificação e tipos), rotas para produção de hidrogênio, a cinética de reação da reforma a vapor do metano, tecnologia CFD, métodos de análise de convergência de malha e algoritmos sobre otimização de processos. Enquanto que o Capítulo 3 apresenta a metodologia que será aplicada para solucionar o problema em questão, como as equações dos balanços de massa e movimento, modelos de turbulência, método de convergência de malha e algoritmos de otimização. A modelagem do reator com membrana será realizada no pacote computacional ANSYS Technology versão 14 e o algoritmo de otimização (Enxame de Partícula) será implementado na linguagem de programação Fortran integrado-o ao ANSYS/CFX[®]. No Capítulo 4 os resultados finais sobre a modelagem, o estudo de malha, estudo paramétrico e otimização

realizados são apresentados. Concluindo no Capítulo 5 com as principais análises dos resultados obtidos e, por fim, as sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentado uma abordagem da revisão da literatura que explanará a respeito de membranas, reatores com membrana, rotas para produção de hidrogênio, cinética da reação de reforma a vapor do metano, uma visão geral da tecnologia CFD, análise de convergência de malha e métodos de otimização.

2.1 REATORES COM MEMBRANAS

Nas últimas décadas a busca por processos altamente eficientes que pretendem elevar os lucros das empresas tem sido constante. Dentro desta visão, qualquer aumento admissível na produtividade de determinado produto sempre foi alvo de qualquer indústria, a exemplo, o surgimento de novos arranjos de reatores químicos, os quais vêm ganhando atenção nos meios acadêmicos e industriais.

Nesse contexto desenvolveram-se reatores, nos quais ocorrem reações químicas combinadas com processos de separação de seus produtos, onde a utilização de membranas agregadas ao equipamento caracteriza uma classe de reatores denominados multifuncionais. Esses reatores além de realizarem as reações também desempenham a função de separar um ou mais componentes da corrente reacional. Estes tipos de reatores vêm sendo utilizados predominante em reações que envolvem a produção do hidrogênio (MARÍN *et al.*, 2012).

Uma vantagem do processo de separação por membrana quando incorporado em um reator é que a produção de hidrogênio a partir de metano, o primeiro é continuamente retirado do local de reação, o qual desloca o equilíbrio da reação de conversão para o lado do produto, conduzindo a um aumento da taxa de conversão do metano a temperaturas mais baixas (MATSUKA *et al.*, 2013).

Há várias configurações para um reator com membrana, sendo a concepção mais utilizada, a retirada de alguns produtos desejados do meio reacional por seletividade, deslocando o equilíbrio termodinâmico e, dessa forma, visando impedir reações paralelas. Outra forma, apenas os reagentes desejados são cedidos a reação através da membrana. E uma terceira, refere-se aos reagentes oriundos de correntes diferentes, os quais criam uma interface situada numa membrana onde ocorrem as reações (IULIANELLI *et al.*, 2014).

Para o caso da remoção do hidrogênio do meio reacional, existem diferentes formas de criar uma força motriz para deslocá-lo:

- ✓ Possibilitar que o lado do permeado esteja sob vácuo, fazendo com que o hidrogênio seja obtido puro no outro lado da membrana;
- ✓ Possibilitar que o hidrogênio seja consumido no outro lado da membrana de forma a diminuir a sua pressão parcial do meio do permeado;
- ✓ Utilizar um gás de arraste inerte o qual removerá o hidrogênio do meio permeado garantindo assim que se estabeleça uma diferença de potencial químico entre ambos os lados da membrana.

Essas são formas de remoção do hidrogênio do meio reacional de um reator, segundo Iulianelli *et al.* (2014), utilizando uma membrana de paládio. Todos esses métodos almejam reduzir a pressão parcial do hidrogênio no meio permeado a fim de criar um gradiente de pressão parcial do hidrogênio.

Quanto à disposição do reator, para especificar como ocorrerá a retirada dos produtos selecionados da reação, duas configurações típicas podem ser utilizadas:

- ✓ Um módulo de membrana é conectado depois de um reator de leito fixo convencional, após a reação ter atingido a conversão de equilíbrio (também conhecido como sistema híbrido);
- ✓ A reação ocorre completamente em um reator com membrana (reator multifuncional).

No que se referem à condição dos catalisadores para reatores com membrana, há duas configurações básicas: o uso de um reator com uma membrana catalítica (RMC) e um reator com membrana inerte (RMI). A Figura 1 mostra ambas as configurações:

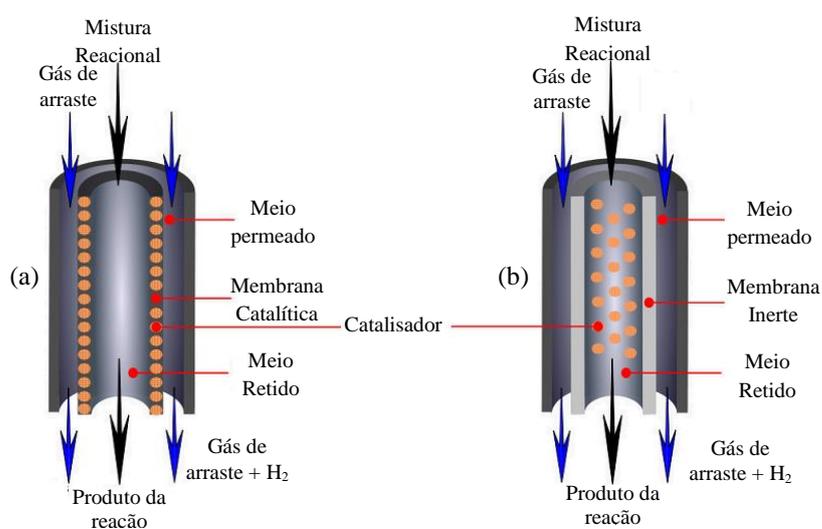


Figura 1 - Configurações de (a) um reator RMC e (b) um reator RMI.

2.2 MEMBRANAS

Uma membrana segundo a definição de Farsi *et al.* (2014) é “um dispositivo que é capaz de impor certas restrições ao fluxo de permeação de algumas substâncias”. Assim, as características como permeabilidade e seletividade, ou permeseletividade, são as mais importantes de uma membrana, sendo o material com o qual são feitas um importante requisito de suas características desejáveis.

As membranas podem ser classificadas em dois grandes grupos: densas ou porosas. Essa classificação leva em consideração o tamanho dos poros, uma vez que estes são padronizados e apresentados na Tabela 1, de acordo com as definições da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) conforme referência de Keizer *et al.* (1985).

Tabela 1- Terminologia dos diâmetros dos poros de acordo com a IUPAC e os tipos de filtração de acordo Keizer *et al.* (1985).

Terminologia	Diâmetro do poro da membrana, d_p (nm)	Tipo de filtração
Macroporos	$d_p > 50$	Microfiltração
Mesoporos	$2 < d_p < 50$	Ultrafiltração
Microporos	$d_p < 2$	Nanofiltração/ separação de gases
Denso	$d_p = 0$	Solução-difusão

Um das propriedades fundamentais de uma membrana é a permeseletividade, que pode ser fundada no tamanho do poro pelo qual alguns componentes permeiam e outros não (e.g., membranas macroporosas) ou na solubilidade/difusividade dos componentes na membrana (e.g., membranas de metal denso).

A corrente contendo os componentes que permeiam através da membrana é chamado permeado e a corrente contendo os componentes retidos é chamado retentato, como ilustrado na Figura 2.

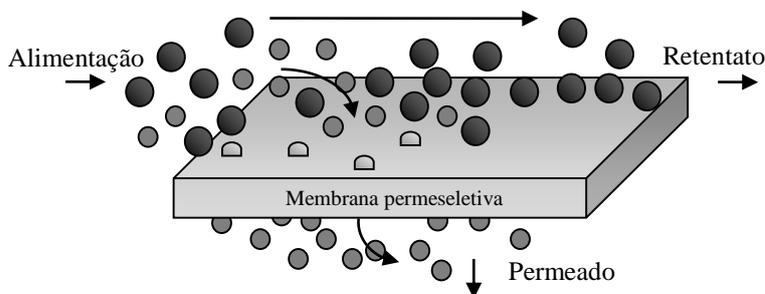


Figura 2 -Sistema de membrana e fluxo de gás envolvido.

As membranas para a separação de hidrogênio devem ter as seguintes características: alta seletividade para o hidrogênio; fluxo elevado; baixo custo; e alta estabilidade mecânica e química.

2.2.1 Tipos de Membranas

Em relação ao tipo de material, as membranas de separação de hidrogênio podem ser classificadas nas seguintes categorias segundo Gallucci *et al.* (2013): membranas poliméricas, membranas porosas, membranas de metal denso e membranas de prótons condutor. A Tabela 2 mostra uma comparação entre os diferentes tipos de membranas para a separação de hidrogênio. Os parâmetros mais importantes quando se comparam as membranas são a permeseletividade, o fluxo e o intervalo de temperatura em que as membranas podem ser aplicadas.

Tabela 2- Comparação dos tipos de membranas para separação de hidrogênio.

Tipo de Membrana	Polimérica	Cerâmica Microporosa	Carbono poroso	Metal denso	Prótons condutor
Materiais	Polímeros: poliamida, acetato de celulose, etc.	Sílica, alumina, zircônia, titânia, zeolitas, etc.	Carbono	Ligas de paládio	Perovskita (principalmente SrCeO _{3-δ} , BaCeO _{3-δ})
Temperatura (°C)	< 100	200 – 600	500 – 900	300 – 700	600 - 900
Seletividade H ₂	Baixa	5 -139	4 – 20	> 1000	> 1000
Fluxo H ₂ (10 ⁻³ molm ⁻² s ⁻¹) a ΔP = 1 bar	Baixa	60 – 300	10 -200	60 – 300	6 – 80
Mecanismo de Transporte	Solução-difusão	Filtração molecular	Difusão superficial, filtração molecular frágil	Solução-difusão	Solução-difusão
Problemas de estabilidade	Inchaço, compactação, resistência mecânica	Estável em água	Frágil, oxidante	Fase de transição (causa fragilidade com H ₂ S, HCl, CO)	Estável em CO ₂
Problemas de intoxicação	H ₂ S, HCl, CO		Alta adsorção de vapores orgânicos	H ₂ S, HCl, CO	H ₂ S
Custo	Baixo	Baixo	Baixo	Moderado	Baixo

Fonte: Adaptado de Gallucci *et al.* (2013).

Com interesse de obter correntes de hidrogênio permeado com elevada pureza, membranas densas de metal (em especial, as ligas de paládio) e membranas cerâmicas densas são os materiais mais adequados atualmente, devido à sua elevada seletividade para o hidrogênio. Ligas de Pd (especialmente, Pd-Ag, Pd-Cu e Pd-X-Au) são utilizadas para minimizar o problema de fragilização e para reduzir a contaminação da membrana quando em contato com H₂S e outros poluentes (*e.g.*, CO, HCl, vapores orgânicos).

Membranas cerâmicas microporosas são materiais promissores para a produção de hidrogênio de alta pureza e separação. No entanto, estas membranas separam hidrogênio por exclusão de tamanhos e, portanto, a seletividade é ainda limitada em comparação com as membranas inorgânicas densas mais caras (GALLUCI *et al.*, 2013). Hoje em dia, as camadas seletivas são finas (por exemplo, membranas de Pd estão sendo produzidas com espessuras da ordem de 1 μm) e, portanto, o custo da camada seletiva é baixo ou moderado em relação a todo o custo da membrana.

A Figura 3 ilustra o mecanismo solução-difusão do hidrogênio permeado através de uma membrana de liga de paládio (YUN e OYAMA, 2011):

- A molécula de hidrogênio gasoso é adsorvida na superfície da membrana de paládio;
- O hidrogênio gasoso entra em contato com a superfície do paládio e dissocia em hidrogênio monoatômico e passa para o interior da membrana;
- No interior desta é ionizado – separado em um próton e um elétron;
- O processo reverso ocorre no final da membrana fornecendo hidrogênio monoatômico novamente;
- Um hidrogênio monoatômico é recombinado com outro formando hidrogênio molecular;
- O hidrogênio é desorvido da membrana de paládio.

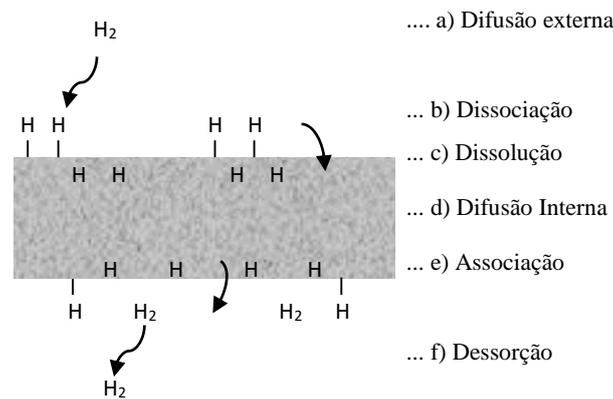


Figura 3 - Mecanismo solução-difusão do hidrogênio permeado através de uma membrana de liga de paládio.

Fonte: Adaptado de Yun e Oyama (2011).

2.3 ROTAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio é considerado uma das fontes de energia do futuro e poderá ter um papel importante na redução de emissões de gases poluentes para o meio ambiente. Atualmente cerca

de 95% do hidrogênio é produzido a partir de metano e nafta proveniente de fontes fósseis. A troca paulatina da matriz energética e de fontes fósseis por fontes renováveis tem gerado uma grande produção de pesquisas, entre elas, estão as que geram hidrogênio a partir de fontes renováveis como etanol e biomassa. Estes processos podem constituir soluções a longo prazo devido à sua natureza renovável (BRIGUGLIO *et al.*, 2010).

Assim os álcoois, em particular metanol e etanol, têm sido estudados como fontes renováveis adequadas para produção de hidrogênio via reações catalíticas heterogêneas com oxigênio, água e gás carbônico. Os principais processos para obtenção do hidrogênio a partir do etanol são: a oxidação parcial, reforma a vapor, reforma a seco e reforma auto-térmica (GUIL-LÓPEZ *et al.*, 2011).

A reforma a vapor do metanol tem sido extensamente pesquisada por Men *et al.* (2010), e relata como principal desvantagem, além de sua toxicidade elevada, sua origem ser procedente a partir de fontes não renováveis.

Entre as vantagens apresentadas para utilização do etanol podemos registrar: o teor de hidrogênio relativamente alto, disponibilidade e baixo custo de produção, fácil manuseio, transporte e armazenagem, toxicidade baixa e a possibilidade de distribuição em uma rede de logística semelhante ao dos postos de gasolina convencionais (SEELAM *et al.*, 2012). Importante, no entanto, registrar o expressivo consumo de água doce para sua cultura e as inúmeras desvantagens associadas à produção extensiva de monoculturas.

Analisando as condições operacionais do reator, a temperatura, pressão e razão molar de alimentação são os principais parâmetros estudados. Chein *et al.* (2013) apresentaram um estudo paramétrico sobre a eficiência na produção de hidrogênio via reação de deslocamento de vapor d'água. A pressão de operação, temperatura e a razão molar de H₂O/CO foram escolhidos entre 1 e 20 atm, 400 e 600 °C e 1 e 3, respectivamente. Usando o catalisador de Fe-Cr a temperatura de operação ótima foi de 450 °C em que obteve a máxima conversão de CO. Verificou-se que com aumento da pressão eleva-se a conversão do CO e a recuperação do H₂. O aumento da razão molar H₂O/CO aumenta a conversão de CO, mas provoca uma diminuição da recuperação do H₂. A diminuição o fluxo de gás de arraste provoca a redução da conversão de CO e H₂ recuperação. Além disso, um dos principais problemas debatidos sobre a reação de reforma do etanol, em geral, está relacionado à desativação catalítica, devido à sinterização e a deposição de carbono que têm origem nas altas temperaturas do processo. Como a seletividade para o hidrogênio na reação de reforma a vapor depende das condições de reação do etanol e

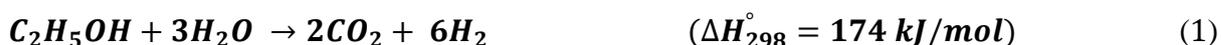
do suporte óxido utilizado, neste caso, os metais de transição têm mostrado um desempenho satisfatório (SUN *et al.*, 2004).

O objetivo principal da reação de reforma a vapor é maximizar a obtenção de H₂ e CO₂, exigindo que o catalisador tenha atividade para oxidação do CO a CO₂, via reações de deslocamento. Apesar de apresentarem como desvantagem a elevada tendência de deposição de carbono, os primeiros catalisadores utilizados para as reações de reforma a vapor são os de níquel, suportados em diferentes óxidos. Devido à baixa atividade, além do alto custo quando comparado com catalisadores de metais de transição não-nobres, os catalisadores de ródio, rutênio e irídio não se apresentam como alternativas viáveis (KYRIAKIDES *et al.*, 2014).

2.3.1 Reforma a vapor do etanol

A reforma a vapor do etanol é a mais utilizada dentre os processos de produção de hidrogênio, o que aumenta, significativamente, o número de pesquisas sobre o processo (SUN *et al.*, 2004; BUSCA *et al.*, 2010; HOU *et al.*, 2014).

O processo de reforma a vapor do etanol é complexo, apresentando um conjunto de passos elementares que envolvem vários intermediários orgânicos. As Equações 1 e 2 mostram as principais reações, altamente endotérmicas, que produzem hidrogênio e dióxido de carbono quando o etanol reage de forma desejável. No entanto, inúmeros subprodutos são formados, sendo estes o monóxido de carbono, o metano, o acetaldeído e o etileno, através de diferentes caminhos de reações que dependem do catalisador e das condições de reação (HOU *et al.*, 2014).



As reações mais prováveis são as reações de desidrogenação que geram acetaldeído, como pode ser visualizado na Equação 3, e ainda podem sofrer descarbonilação, produzindo metano e monóxido de carbono como mostra a Equação 4 (HOU *et al.*, 2014).



O metano, por reação por sua vez, pode passar de reforma a vapor, gerando hidrogênio e monóxido de carbono como mostra a Equação 5.



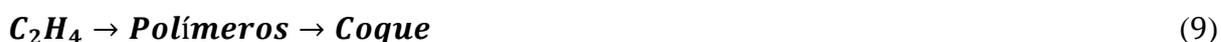
Conforme mostrado na Equação 6, pode ocorrer a desidratação do etanol gerando etileno e água, podendo ocorrer uma reação de reforma a vapor entre os produtos, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono como mostra a Equação 7.



Durante a reação, em temperaturas relativamente baixas, bem antes da formação de H₂ e CO através das reações mostradas nas Equações 1 e 2 podem ser formados intermediários importantes como o acetaldeído e o etileno. Além disso, a formação de coque pode ocorrer de acordo com a reação de Boudouard como exemplificado na Equação 8.



No entanto, o coque também pode ser formado através da polimerização do etileno, como mostra a Equação 9, sendo depositado na fase ativa e envenenando o catalisador.



O monóxido de carbono, gerado nas etapas acima, pode ser posteriormente transformado em CO₂ através da reação de deslocamento gás-shift produzindo mais hidrogênio como mostra a Equação 10.



2.3.2 Oxidação parcial do etanol

A reação de oxidação parcial ou incompleta dos elementos gera calor e fraciona o etanol em moléculas menores. Apesar disso, de uma forma geral, a produção de hidrogênio através desta via é interessante, pois o processo apresenta um balanço favorável de energia quando comparado com a reforma a vapor (RABENSTEIN e HACKER, 2008). A seletividade da reação varia com a concentração molar do oxigênio na mistura reacional, como mostram as Equações 11 a 14.





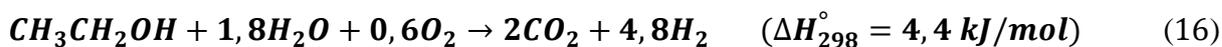
Reatores de oxidação parcial recebem cargas diferenciadas de reagentes e são mais compactos que reatores de reforma a vapor, uma vez que necessitam de adição de calor direto através de um trocador de calor (CHAKRABARTI, 2014). No entanto, o rendimento de hidrogênio na oxidação parcial é inferior, quando comparado a reforma a vapor e a reforma autotérmica do etanol.

2.3.3 Reforma Autotérmica do Etanol

A reforma autotérmica, também conhecida como reforma oxidativa a vapor, é o arranjo das reações de oxidação do etanol e de reforma a vapor, com elevada produção de hidrogênio e um rendimento energético. Além disso, a presença de oxigênio na mistura de reação contribui para uma eficiente remoção de espécies de carbono formadas durante a reação. A Equação 15 define a reação completa para este processo (SCOGNAMIGLIO *et al.*, 2012).



Segundo Scognamiglio *et al.* (2012), utilizando uma razão molar de álcool, água e oxigênio de 1:1,8:0,6 a reação global se aproxima da neutralidade no balanço energético, como mostra a Equação 16.



A produção de hidrogênio por reforma autotérmica do etanol é reportada em inúmeros estudos na literatura, utilizando catalisadores com diferentes metais suportados para confecção de reatores com membranas catalíticas.

2.3.4 Reforma do vapor de metano

A produção de hidrogênio em plantas convencionais é realizada em reformadores, conforme ilustrado na Figura 4. No processo convencional o metano ou o gás natural é fornecido a um sistema de purificação para a posterior retirada de compostos de enxofre. Depois de purificado, é misturado a uma corrente de vapor d'água e então enviado ao reformador. Após

sair deste reformador, segue para o reator de deslocamento, e, finalmente para uma Unidade de Purificação (UP).

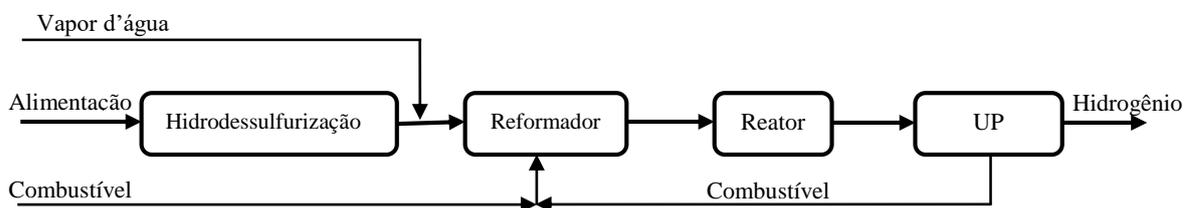


Figura 4 - Esquema do processo convencional de reforma a vapor de metano para produção de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de Silva (2008).

No reformador, ocorre a reação de reforma a vapor como mostra a Equação 17.



que é endotérmica e requer adição de calor. De acordo com Ogden (2001) *apud* Silva (2008) esta reação é economicamente favorável a temperatura entre 700 e 850 °C e pressões entre 3 e 25 atmosferas. O calor necessário à reação é suprido pela queima de combustível, que pode ser o próprio gás natural ou gases residuais. A transferência de calor para os reagentes é feita de forma indireta por meio de um trocador de calor.

O metano e o vapor d'água reagem em tubos preenchidos com catalisadores de níquel e na razão molar de alimentação de 2 a 4 mols de vapor d'água por mol de metano.

O principal objetivo do reator é aumentar a quantidade de hidrogênio produzida, pois nele ocorre a reação de deslocamento de gás-shift.

Esta reação é favorecida a temperaturas menores que 600 °C pode ocorrer até mesmo a temperaturas inferiores a 200 °C se a quantidade de catalisador ativo for suficiente. A saída gasosa desse reator contém aproximadamente 70 a 80% de H₂ em volume, e o restante é CO₂, CH₄, H₂O e pequenas quantidades de CO. Para a produção específica de hidrogênio este estágio é frequentemente dividido em dois: o primeiro é um reator de deslocamento operando a temperaturas na faixa de 350 a 475 °C seguido por outro operando a temperaturas menores (na faixa de 200 a 250 °C). Este último reduz a concentração de CO.

Neste reator com membrana ocorre todas as reações que se desenvolvem no reformador e no reator de conversão, e ainda, ocorre a separação do hidrogênio. O esquema deste processo é ilustrado na Figura 5. Segundo Uemiya (2004), com o uso de membranas densas de liga de paládio se consegue obter hidrogênio com elevada pureza através desta separação.

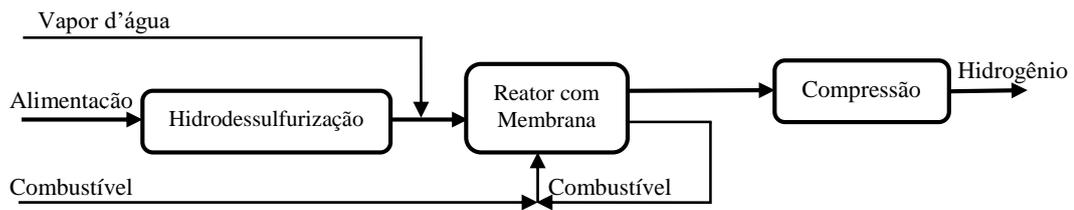


Figura 5 - Esquema de um processo para produção de hidrogênio em um reator com membrana.
Fonte: Adaptado de Silva (2008).

Muitas vezes o produto de interesse, proveniente da reforma a vapor, é o hidrogênio. Mas ele não é obtido apenas pela reforma a vapor. De acordo com Ogden (2001), existe uma grande variedade de tecnologias com potencial para produção de hidrogênio, destacando:

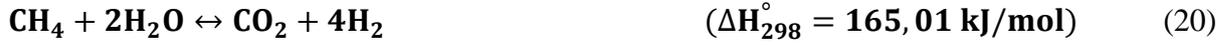
- ✓ O craqueamento da amônia;
- ✓ O craqueamento catalítico do metano;
- ✓ A desidrogenação catalítica;
- ✓ A gaseificação;
- ✓ A carbonização;
- ✓ A eletrólise;
- ✓ Aromatização;
- ✓ Outras.

e tecnologias novas como:

- ✓ Reforma enriquecida pela adição de absorventes;
- ✓ Membranas de transporte iônico;
- ✓ Reformadores a plasma;
- ✓ Conversão fotocatalítica;
- ✓ Dehidrociclicização;
- ✓ Outras.

2.4 CINÉTICA DA REAÇÃO DE 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 (1989a). Nesta abordagem apenas três reações são relevantes na reforma a vapor do metano, como descritas nas Equações 18 a 20.



A reação mostrada na Equação 20 é a soma da reação da Equação 18 e 19, embora somente duas dessas reações sejam independentes, do ponto de vista cinético as três reações são necessárias para representação da reforma a vapor do metano.

A cinética de Xu e Froment (1989a) 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 18, 19 e 20 estão apresentadas a seguir.

Para reação da Equação 18:

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2,5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_1} \right)}{(\text{DEN})^2} \quad (21)$$

Para reação da Equação 19:

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_2} \right)}{(\text{DEN})^2} \quad (22)$$

Para reação da Equação 20:

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{\text{H}_2}^{3,5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_3} \right)}{(\text{DEN})^2} \quad (23)$$

onde

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (24)$$

onde r_1, r_2 e r_3 representam as taxas de reações descrita pelas Equações 21, 22 e 23 respectivamente, k_i é o coeficiente da taxa de reação i ($i =$ Equação 21, 22 e 23) e são descritas pela lei de Arrhenius, K_i representam as constantes de equilíbrio das reações i descrita pela lei

de van't Hoff, K_j são as constantes de adsorção dos componentes j ($j = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{H}_2$) descrita pela lei de van't Hoff e p_j são as pressões parciais dos componentes j .

E as expressões para o coeficiente da taxa de reação, constante de equilíbrio da reação e a constante de adsorção do componente são descritas da seguinte forma.

Coeficiente da taxa de reação, pela equação 25:

$$k_i = A(k_i) \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (25)$$

Constante de equilíbrio da reação, pela equação 26:

$$K_i = A(K_i) \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \quad (26)$$

Constante de adsorção do componente, pela equação 27:

$$K_j = A(K_j) \exp\left(\frac{-\Delta H_j}{RT}\right) \quad (27)$$

onde A é a constante pré-exponencial dos parâmetros k_i , K_i e K_j , E_i a energia de ativação da reação i , ΔH_i a variação da entalpia de reação da reação i , ΔH_j a variação da entalpia de adsorção do componente j , R constante dos gases ideais e T a temperatura do meio reacional.

2.5 DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA MEMBRANA

Conforme demonstrado na Tabela 2 o mecanismo de transporte para membranas de metal denso (neste caso o Paládio) é a solução-difusão, tal mecanismo é detalhado através da Figura 3 no tópico anterior.

Segundo Iulianelli *et al.* (2014), a lei de Sieverts-Fick descreve o fluxo de hidrogênio através para membrana com espessura maior que 5 μm . A expressão que descreve o fluxo é dado pela seguinte equação:

$$J_{\text{H}_2} = P e_{\text{H}_2} \cdot \frac{(p_{\text{H}_2, \text{retido}}^{0,5} - p_{\text{H}_2, \text{permeado}}^{0,5})}{\delta} \quad (28)$$

onde J_{H_2} é o fluxo de hidrogênio através da membrana, $P e_{\text{H}_2}$ é a permeabilidade do hidrogênio, δ é a espessura da membrana, $p_{\text{H}_2, \text{retido}}$ e $p_{\text{H}_2, \text{permeado}}$ são as pressões parciais de hidrogênio no lado retido e permeado, respectivamente.

Além disso, se o termo da permeabilidade do hidrogênio for expresso segundo a equação de Arrhenius, a lei de Sieverts-Fick torna-se a lei de Richardson e assume a seguinte de forma:

$$J_{H_2} = Pe_{H_2}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \frac{(p_{H_2,retido}^{0,5} - p_{H_2,permeado}^{0,5})}{\delta} \quad (29)$$

onde $Pe_{H_2}^0$ é o fator pré-exponencial da permeabilidade do hidrogênio, E_a a energia de ativação da permeabilidade, ambos determinados experimentalmente.

2.8 MODELO DE TURBULÊNCIA

Na engenharia, a maioria dos escoamentos encontrados, na prática, são turbulentos. A turbulência afeta a tensão de cisalhamento da parede, e por isso torna-se importante o seu entendimento. Sendo assim, pode-se definir o escoamento turbulento como um mecanismo complexo dominado por flutuações. É importante comentar que apesar de diversas pesquisas realizadas nessa área, a teoria permanece em grande parte não desenvolvida. Desse modo, experimentos e as correlações empíricas ou semi-empíricas são utilizadas e desenvolvidas em diversas situações.

Segundo Versteeg e Malalasekera (2007) o escoamento turbulento, é caracterizado por flutuações aleatórias e rápidas de regiões em redemoinhos de fluido, chamado de turbilhões, em todo o escoamento como mostra a Figura 6.

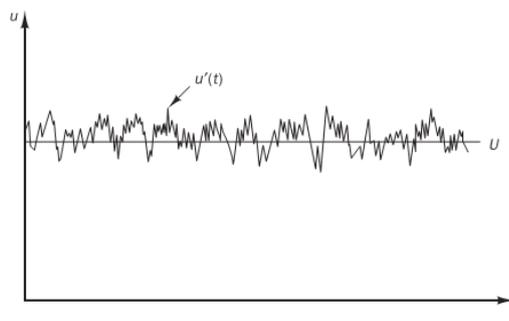


Figura 6 - Flutuações da componente de velocidade u com o tempo em um local especificado no escoamento turbulento.

Fonte: Versteeg e Malalasekera (2007).

Tais flutuações oferecem um mecanismo adicional para a quantidade de movimento e a transferência de energia. No escoamento laminar com as partículas de fluidos escoando de forma ordenada ao longo de linha de trajetória, o momento e a energia são transferidos através das linhas de corrente pela difusão molecular. No escoamento turbulento, os turbilhões transportam massa, momento e energia para outras regiões do escoamento muito mais

rapidamente do que a difusão molecular, aumentando muito a transferência de massa, momento e calor. Como resultado, o escoamento turbulento é associado a valores muito mais altos de coeficientes de atrito, de transferência de calor e massa.

Mesmo quando o escoamento médio é estacionário, os movimentos dos turbilhões no escoamento turbulento causam flutuações significativas nos valores da velocidade, da temperatura, da pressão e até mesmo da densidade (no escoamento compressível). Adicionalmente, observa-se que os valores instantâneos da velocidade flutuam com relação a um valor médio, o que sugere que a velocidade pode ser expressa como a soma de um valor médio \bar{u} e uma componente flutuante u' :

$$u = \bar{u} + u' \quad (30)$$

Para estimar a tensão de cisalhamento turbulenta é conveniente pensar em duas partes: a componente laminar, que contribui para o atrito entre as camadas na direção do escoamento (expresso por $\tau_{lam} = -\mu d\bar{u}/dr$) e a componente turbulenta, que representa o atrito entre as partículas de fluido flutuante e o corpo do fluido (denotado por τ_{turb} e relacionado às componentes de flutuação de velocidade). Assim, a tensão de cisalhamento total no escoamento turbulento pode ser expressa por:

$$\tau_{total} = \tau_{lam} + \tau_{turb} \quad (31)$$

O perfil típico da velocidade média e os valores relativos das componentes laminar e turbulenta da tensão de cisalhamento para o escoamento turbulento de um tubo são apresentados pela Figura 7. Observe que embora o perfil de velocidade seja aproximadamente parabólico no escoamento laminar, ele se torna mais achatado ou “mais cheio” no escoamento turbulento, com uma queda brusca próximo a parede do tubo. Esse perfil fica mais acentuado com o aumento do número de Reynolds e o perfil de velocidade torna-se mais próximo do uniforme, justificando a aproximação usual do perfil de velocidade uniforme no escoamento de tubo turbulento completamente desenvolvido.

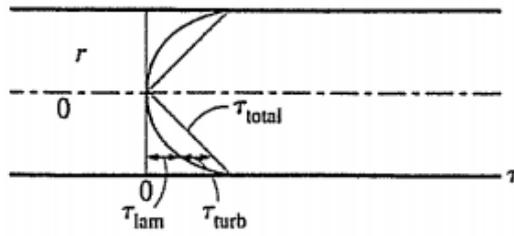


Figura 7 - Perfil de velocidade e variação da tensão de cisalhamento com a distância radial do escoamento turbulento em um tubo.

Considere o escoamento turbulento em um tubo horizontal, e o movimento de turbilhões ascendente das partículas do fluido em uma camada de velocidade mais baixa até uma camada adjacente de velocidade mais alta através de uma área diferencial dA como resultado da flutuação da velocidade v' , exemplificado pela Figura 8.

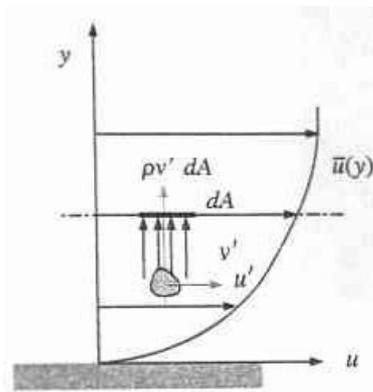


Figura 8 - Partícula de fluido movendo-se na direção ascendente através de uma área diferencial dA como resultado da flutuação da velocidade v' .

A vazão mássica das partículas de um fluido que se elevam através de dA é $\rho v' dA$, e seu efeito total sobre a camada acima de dA é uma redução de sua velocidade de escoamento média por conta da transferência de momento para as partículas de fluido com velocidade de escoamento média mais baixa. Essa transferência de momento faz com que a velocidade horizontal das partículas de fluido aumente em u' e, portanto, de seu momento na direção horizontal aumente a uma taxa de $(\rho v' dA)u'$, que deve ser igual à diminuição do momento na camada de fluido superior. Observando que a força em determinar a direção é igual à taxa de variação do momento naquela direção, a força horizontal que age sobre o elemento de fluido a cima de dA devido à passagem das partículas de fluido através de dA é $\delta F = (\rho v' dA)(-u') = -\rho u' v' dA$. Portanto, a força de cisalhamento por unidade de área devido ao movimento de turbilhões das partículas de fluido $\delta F/dA = -\rho u' v'$ pode ser vista como a tensão de cisalhamento turbulento instantânea. Assim, a tensão de cisalhamento turbulenta pode ser expressa por:

$$\tau_{turb} = -\rho \overline{u'v'} \quad (32)$$

onde $\overline{u'v'}$ é a média temporal do produto das componentes da velocidade de flutuação u' e v' . Observe que $\overline{u'v'} \neq 0$ mesmo que por definição $\overline{u'} = 0$ e $\overline{v'} = 0$ (e assim $\overline{u'}\overline{v'} = 0$), e os resultados experimentais mostram que $\overline{u'v'}$ em geral é uma quantidade negativa. Termos tais como $-\rho \overline{u'v'}$ ou $-\rho \overline{u'^2}$ são chamados de tensões de Reynolds ou tensões turbulentas. Ao todo, são 6 (seis) novos tensores que são adicionados a equação do movimento e o conjunto de tais tensores são conhecidos como equações RANS (*Reynolds-Averaged Navier-Stokes*).

Várias formulações semi-empíricas foram desenvolvidas para modelar a tensão de Reynolds em termos dos gradientes de velocidade média para fornecer fechamento matemático para as equações do movimento. Tais modelos são chamados de modelos de turbulência.

Os modelos turbulência mais comuns são classificadas com base no número de equações de transporte adicionais que precisam de ser resolvidos juntamente com as equações de fluxo RANS para descrever as tensões de turbulência:

Tabela 3 - Modelos de turbulência com as suas respectivas quantidades de equações extras.

Número de equações de transporte extra	Nome do Modelo de Turbulência
Nenhuma	Comprimento de Mistura
Uma	Spalart-Allmaras
Duas	k-ε
	k-ω
	Tensores Algébricos
Sete	Tensores de Reynolds

Estes modelos são a base dos procedimentos de cálculo de turbulência padrão em códigos comerciais disponíveis.

2.7 ASPECTOS GERAIS DA TÉCNICA CFD

Computational Fluid Dynamics (CFD) ou dinâmica de fluidos computacional é a análise de sistemas envolvendo escoamento de fluidos, transferência de calor e massa e fenômenos associados, tais como termo de geração de energia e massa por meio de simulação por computador. A tecnologia é muito eficiente e engloba uma ampla área de aplicação industrial e em áreas acadêmicas. Alguns exemplos são os seguintes listados por Versteeg e Malalasekera (2007):

- ✓ Aerodinâmica de aeronaves e veículos: sustentação e arrasto;
- ✓ Hidrodinâmica de navios;

- ✓ Usina: combustão em motores de combustão interna e turbinas a gás;
- ✓ Turbomáquinas: fluxo interno em rotação, difusores, etc.;
- ✓ Engenharia elétrica e eletrônica: resfriamento de equipamentos, incluindo microcircuitos;
- ✓ Engenharia de processos químicos: misturas, reação e separação, moldagem de polímero;
- ✓ Ambiente externo e interno de edifícios: carga de vento e de aquecimento / ventilação;
- ✓ Engenharia naval: cargas em estruturas off-shore;
- ✓ Engenharia ambiental: a distribuição de poluentes e efluentes;
- ✓ Hidrologia e oceanografia: fluidização em rios, estuários, oceanos;
- ✓ Meteorologia: previsão do tempo;
- ✓ Engenharia Biomédica: o sangue fluindo através das artérias e veias.

A partir da década de 1960 a indústria aeroespacial integrou a técnica de CFD no projeto, pesquisa e desenvolvimento e na fabricação de aeronaves e motores a jato. Recentemente, os métodos foram aplicados para a concepção dos motores de combustão interna, as câmaras de combustão de turbinas a gás e fornos. Além disso, os fabricantes de veículos a motor agora rotineiramente predizem forças de arrasto, fluidodinâmica de reatores nucleares, emissão de gases poluentes de carros no meio ambiente com a técnica de CFD. Cada vez mais a CFD está se tornando um componente vital na concepção de produtos e processos industriais.

Segundo Versteeg e Malalasekera (2007) o objetivo final de desenvolvimentos no campo da CFD é fornecer uma capacidade comparável com outras ferramentas CAE (engenharia auxiliada por computador), tais como códigos de análise de tensões. A principal razão para o uso da técnica de CFD é a enorme complexidade do comportamento subjacente, o que impede uma descrição dos fluxos de fluido que é ao mesmo tempo econômica e suficientemente completa.

A disponibilidade de hardware de computação de alto desempenho a preços acessíveis e com a introdução de interfaces amigáveis levaram a um recente aumento do interesse e a técnica de CFD entrou na comunidade industrial mais ampla desde os anos 1990.

O custo variável de uma simulação aplicando a técnica de CFD, em termos custos pessoa-hora, é proporcional ao número de pontos de dados e o número de configurações testadas. Em contraste, os códigos de CFD podem produzir extremamente grandes volumes de resultados em praticamente nenhuma despesa adicional, e é muito mais barato de realizar estudos paramétricos, por exemplo, para otimizar o desempenho do equipamento.

2.7.1 Estrutura do Código CFD

Códigos CFD são estruturados em torno dos algoritmos numéricos que podem resolver os problemas de fluxo de um determinado fluido. A fim de facilitar o acesso, os pacotes de CFD comerciais incluem interfaces de usuário sofisticadas para entrada de parâmetros do problema e para examinar os resultados. Por isso todos os códigos contêm três elementos principais: (i) um pré-processador, (ii) um solver e (iii) um pós-processador.

i) Pré-processador

Pré-tratamento consiste na entrada de um problema de escoamento com um programa de CFD, por meio de uma interface de fácil utilização e a subsequente transformação da entrada em uma forma apropriada para utilização por um solver. As atividades do usuário na fase de pré-processamento envolvem:

- ✓ Definição da geometria da região de interesse: o domínio computacional;
- ✓ Geração da malha - a subdivisão do domínio em partes menores, não sobrepostos subdomínios: uma grade (ou malha) de células (ou elementos ou volumes de controle);
- ✓ Seleção dos fenômenos físicos e químicos que precisam ser modelados;
- ✓ Definição de propriedades do fluido;
- ✓ Especificação das condições de contorno adequadas, células que coincidem com ou tocam o limite de domínio.

A solução para um problema de escoamento (velocidade, pressão, temperatura, etc.), é definida nos nós de cada vértice dos elementos de controle.

A precisão de uma solução CFD é regulada pelo número de células na malha. Em geral, quanto maior o número de elementos de controle tem-se a melhor solução e precisão do problema. Tanto a precisão de uma solução e o seu custo em termos de hardware de computador e o tempo de cálculo necessário é dependente do tamanho da malha.

Malhas ideais são frequentemente não-uniforme: estruturadas com maior refinamento em áreas onde ocorrem grandes variações de ponto a ponto e menor refinamento em regiões onde há relativamente pouca mudança. Esforços estão sendo feitos para desenvolver códigos CFD com a (auto) capacidade adaptativa articulada. Em última análise, esses programas vão refinar automaticamente a rede em regiões com elevados gradientes.

Uma quantidade substancial de trabalho básico de desenvolvimento ainda precisa ser feita antes que essas técnicas sejam incorporadas nos códigos CFD comerciais. Atualmente, é exigido um senso nas habilidades do usuário CFD para projetar uma malha, que é um compromisso adequado entre precisão e custo solução desejado.

ii) Solucionador (*Solver*, em inglês)

Os pacotes computacionais mais conhecidos utilizam o método de volumes finitos, como exemplos o CFX/ANSYS, PHOENICS e STAR-CD. Em linhas gerais o algoritmo numérico consiste nos seguintes passos:

- ✓ Integração das equações que regem o de fluxo de fluido sobre todos os (finitos) volumes do domínio de controle;
- ✓ Discretização - conversão das equações integrais resultantes em um sistema de equações algébricas;
- ✓ Solução das equações algébricas por um método iterativo.

A integração volume de controle distingue o método de volumes finitos de todas as outras técnicas de CFD. As demonstrações resultantes expressam a conservação de propriedades relevantes para cada célula de tamanho finito. Esta relação clara entre o algoritmo numérico e o princípio da conservação física subjacente constitui uma das principais atrações do método de volumes finitos e faz seus conceitos muito mais simples de entender por engenheiros do que o elemento finito e métodos espectrais. A conservação de uma variável de fluxo geral, ϕ , por exemplo, um componente de velocidade ou de entalpia, dentro de um volume finito de controle pode ser expressa como um equilíbrio entre os vários processos que tendem a aumentar ou diminuir. De forma geral, temos:

$$\begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{variação de } \phi \\ \text{por tempo} \\ \text{no volume de} \\ \text{controle} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{acrécimo de } \phi \\ \text{por convecção} \\ \text{no volume de} \\ \text{controle} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{acrécimo de } \phi \\ \text{por difusão} \\ \text{no volume de} \\ \text{controle} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{geração de } \phi \\ \text{dentro do} \\ \text{volume de} \\ \text{controle} \end{bmatrix}$$

Códigos CFD contem técnicas de discretização adequadas para o tratamento dos fenômenos de transporte, convecção e difusão, bem como para os termos de geração (associado com a criação ou consumo de ϕ) e a taxa de variação em relação ao tempo.

Os fenômenos físicos subjacentes são complexos e não-lineares assim é necessária uma abordagem solução iterativa. Os procedimentos de solução mais populares são pela aplicação do TDMA (*Tri-Diagonal Matrix Algorithm*) que soluciona linha por linha das equações algébricas. Códigos comerciais podem também dar ao usuário uma seleção de outras, e recentes, técnicas como Gauss-Seidel, aceleradores multigrid e métodos de gradiente conjugado.

iii) Pós-processador

Devido ao aumento da popularidade de estações de trabalho de engenharia, muitos dos quais têm recursos gráficos excelentes, os principais pacotes de CFD estão agora equipados com ferramentas de visualização de dados versáteis. Estes incluem:

- ✓ Geometria do domínio e exibição de malhas;
- ✓ Trajetória dos vetores;
- ✓ Linha e gráficos de contorno sombreado;
- ✓ Gráficos 2D e 3D;
- ✓ Acompanhamento de Partículas;
- ✓ Ver manipulação (translação, rotação, escala, etc.).

Estes equipamentos também podem incluir animação para exibições de resultados dinâmicos, e, além de todos os códigos gráficos produzir saída alfanumérica de confiança e têm instalações de exportação de dados para posterior manipulação externa ao código.

2.8 ANÁLISE DE CONVERGÊNCIA DE MALHA

A resolução numérica das equações da continuidade, movimento e energia via códigos CFD envolvem erros relacionados aos métodos de discretização destas equações em malhas uni, bi ou tridimensionais. Portanto, o refinamento da malha gerada é de fundamental importância para obter resultados confiáveis e precisos. Por outro lado, deve-se avaliar o quanto podemos refinar a malha em estudo para que não aumente em excesso o esforço computacional e o tempo de resolução do problema.

Segundo Wahba (2013) a verificação de simulações de fluxo de fluido é geralmente realizada por meio de estudos de convergência de malha, no qual o refinamento simultâneo ou independente de coordenadas é aplicado. Para o refinamento simultâneo, a malha é refinada sucessivamente usando a mesma proporção para todas as coordenadas. Para o refinamento independente de coordenadas, a malha é refinada sucessivamente em uma única direção. Um

terceiro procedimento e mais generalizado para o refinamento de malha foi proposto, o que permite a flexibilidade de diferentes proporções de refinamento para cada coordenada. O novo procedimento poderia mesmo acomodar malhas do mesmo tamanho médio de malha, mas com diferentes proporções.

Diversos autores estudaram a influência no refinamento de malha em modelagem via CFD. Cooke *et al.* (2014) avaliaram o efeito do refinamento da malha na modelagem um fluxo gás-líquido sobre uma placa-plana inclinada. Boz *et al.* (2014) analisaram a influência do refinamento de malha, esquema numérico de solução e tempo espacial na modelagem do resfriamento de um tubo d'água por convecção natural.

Li *et al.* (2014) realizaram um estudo detalhado sobre refinamento de malha por dois sistemas bem documentados de leito fluidizado circulante, com o foco na convergência de malha de simulações numéricas bidimensionais. Foi demonstrado que a convergência das simulações numéricas depende do campo de fluxo da variável escolhida para a verificação. Para os gradientes de pressão axial, este estudo mostrou que não há uma regra geral para o tamanho da malha e a garantia dos resultados da malha. Além disso, as condições de contorno utilizadas nas simulações mostraram um impacto significativo sobre a convergência do sistema modelado. Um estudo tridimensional também foi apresentado com a intenção de investigar as diferenças entre as simulações numéricas em 2D e 3D. Para o caso considerado no estudo, a simulação 3D demonstrou melhor convergência quando comparada com a simulação 2D com tamanhos de malha semelhantes.

Com o objetivo de investigar o efeito do tamanho da malha, Sande e Ray (2014) realizaram simulações em CFD de um leito fluidizado gás-sólido em escala laboratorial usando o modelo bifásico. Neste estudo os perfis de leitos porosos transitórios foram analisados em detalhe. Foi verificado que o tamanho da malha tem um efeito drástico sobre velocidade mínima borbulhante. Com a malha refinada, a velocidade de borbulhamento mínimo observada se aproximou de seu valor experimental. A simulação com a malha refinada revelou estruturas vazias que podem prever a transição borbulhamento. A verificação de diversas simulações em todos os tamanhos de malha estudada revelou a presença de regiões diluídas, sendo desencadeada velocidade mínima borbulhando condizente com os dados experimentais.

Desta forma, existem na literatura vários métodos que avaliam o erro de discretização e incertezas das malhas geradas em CFD. Roache (1994) foi pioneiro neste tipo de análise, no qual, introduziu o conceito do *Grid Convergence Index* (GCI) que executa a avaliação das

incertezas da convergência de malha e os erros de discretização. Esta metodologia foi desenvolvida com base na teoria de Extrapolação de Richardson Generalizada (ERG).

2.8.1 Extrapolação de Richardson Generalizada

Com a extrapolação Richardson generalizada o erro de discretização, δ_i , de qualquer parâmetro local ou integral da malha i pode ser aproximado como:

$$\delta_i = f_i - f_{ex} \approx \alpha h_i^p \quad (33)$$

truncando no primeiro termo na expansão em série de potências. Onde, f_i é a solução computadorizada da malha em i e h_i o espaçamento da malha característica. Há três incógnitas na Equação 34, a solução exata, f_{ex} , a ordem observada ou aparente de precisão, p , e a constante α , todos podem ser calculados com o auxílio de soluções de mais duas malhas. Com base na relação entre as mudanças de solução, $R_f = (f_2 - f_1)/(f_3 - f_2)$, em que o índice 1 refere-se a malha refinada, o índice 2 para a intermediária e o índice 3 para a menos refinada, as malhas computacionais são classificadas da seguinte forma por Roache (1994):

- ✓ $0 < R_f < 1$, convergência monotônica;
- ✓ $-1 < R_f < 0$, convergência oscilatória;
- ✓ $R_f < -1$, divergência oscilatória;
- ✓ $R_f < -1$, divergência monotônica.

Para malhas com convergência monotônica p é calculado de forma iterativa pela seguinte relação:

$$p = \frac{\ln\left(\frac{1}{R_f}\right) - \ln\left(\frac{r_{32}^p - 1}{r_{32}^p - 1}\right)}{\ln r_{21}} \quad (34)$$

com razões de refinamento $r_{21} = h_2/h_1$ e $r_{32} = h_3/h_2$.

Se a ordem de precisão, p , é maior do que a ordem teórica, que é entre um e dois, a seguinte relação para a estimativa do erro, δ'_i é resolvido com três malhas truncando a série no segundo termo.

$$\delta'_i = f_i - f_{ex} \approx \alpha_1 h_i + \alpha_2 h_i^2 \quad (35)$$

A faixa de erro numérico, U_i , na melhor malha é estimada com o índice convergência de malha (GCI) proposto por Roache (1994). No caso de convergência monotônica da estimativa depende da ordem observada de precisão p .

Para $0,5 < p \leq 2$

$$U_i = 1,25 |\delta_i| \quad (36)$$

Para $2 < p \leq 3$

$$U_i = 1,25 \max(|\delta_i|, |\delta'_i|) \quad (37)$$

Para $p \leq 0,5$ ou $p > 3$

$$U_i = 3 \max(|f_3 - f_2|, |f_2 - f_1|) \quad (38)$$

Eça e Hoekstra (2014) desenvolveram um procedimento para estimar incertezas numéricas em cálculos CFD baseado no estudo de refinamento de malha. O erro é calculado utilizando expansões em série de potência como uma função do tamanho da malha. Essas expansões, nas quais são utilizados quatro tipos, são ajustadas aos dados através de mínimos quadrados. A seleção da melhor estimativa de erro é baseada no desvio padrão, que é convertida em uma incerteza com um fator de segurança que depende da ordem observada de convergência da malha e do desvio padrão do ajuste.

Guzik *et al.* (2014) apresentaram um método de lattice-Boltzmann para resolver as equações de Navier-Stokes, adaptado para malhas refinadas. O método para a transferência de informações através das interfaces entre diferentes soluções da malha foi desenvolvido seguindo técnicas estabelecidas para as representações de volumes finitos. Esta nova abordagem baseia-se em uma interpolação espaço-tempo e resolve o problema através de mínimos quadrados. A eficácia deste método é manter a segunda ordem de precisão.

Contudo, o GCI é um método simples para estimar os erros de discretização e incertezas da malha e com um número pequeno de iterações numéricas já obtêm uma convergência de malha satisfatória.

2.9 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

Otimizar no contexto de um processo é a forma de buscar as melhores condições de operação, o melhor dimensionamento de equipamentos, realizar um novo projeto com maior eficiência. Os problemas de otimização são definidos por maximizar ou minimizar uma função

numérica contendo diversas variáveis com as suas respectivas restrições e que seja representativa do sistema em questão, denominada de função objetivo. Essas funções e restrições são dependentes dos valores assumidos pelas variáveis de processo ao longo do procedimento de otimização.

Um dos principais benefícios da otimização é a diminuição do tempo que se dedica ao projeto, possibilitando uma análise mais ampla e simultânea de problemas de grande complexidade, que envolvem grande quantidade de variáveis e restrições de difícil interpretação, possibilitando uma melhoria global, soluções não comuns e redução dos custos. Algumas delimitações podem ocorrer devido ao aumento do número das variáveis de projeto envolvidas no problema, podendo surgir funções descontínuas que apresentam convergência lenta, funções que apresentam muitos mínimos ou máximos locais, onde os valores globais são dificilmente obtidos (RANGAIAH, 2009).

Os métodos de otimização podem ser classificados de forma geral em dois tipos: determinísticos e estocásticos. Os métodos determinísticos são caracterizados por permitir determinar o comportamento de uma função objetivo, bastando apenas conhecer os seus parâmetros iniciais, conduzindo sempre a mesma resposta quando iniciado das mesmas condições. Enquanto os métodos estocásticos, também conhecidos como heurísticos são caracterizados por encontrar de forma aleatória o ponto ótimo de uma função objetivo, ou seja, nestes métodos, como as escolhas são realizadas baseada em parâmetros escolhidos em função de uma característica pré-definida que depende de cada algoritmo escolhido. Iniciando de um mesmo ponto, cada algoritmo irá desenvolver o seu próprio curso e o resultado estimado poderá ser diferente.

Os métodos de otimização são divulgados desde o século XIX, sendo utilizados em problemas no campo da física e matemática, servindo-se de ferramentas associadas às equações diferenciais ao cálculo variacional. Como o progresso das tecnologias computacionais, nas últimas décadas houve um enorme fomento para o desenvolvimento dos métodos de otimização. Outros estudos e métodos referentes aos métodos heurísticos, com busca controlada por critérios probabilísticos surgiram com uma forte tendência e auxílio dos avanços dos recursos computacionais, pois o fato limitante desses métodos é a necessidade de um número elevado de avaliações da função objetivo (WAH, 2009).

De acordo Biscaia *et al.* (2006) os métodos heurísticos, são divididos em: métodos de otimização global; métodos de otimização combinatória; e métodos de otimização natural. E os definem sucintamente da seguinte forma.

Os métodos de otimização global embasam-se em determinar um resultado ótimo que minimize a função objetivo entre todos os resultados possíveis. Contudo, para a maioria das aplicações de mínimos locais já são bons o suficiente, particularmente quando o usuário pode usar sua experiência para delimitar a região de busca ou fornecer um bom ponto de partida para o algoritmo.

A otimização combinatória é caracterizada por um conjunto de variáveis discretas (por exemplo, características de um produto, variáveis de um processo, etc.). Este conjunto pode ser finito ou apenas enumerável. Qualquer problema discreto pode ser visto como um problema combinatorial. Um dos problemas mais conhecido de otimização combinatória é o do “Caixeiro Viajante”, que consiste em determinar a melhor rota a ser seguida por um vendedor através de uma análise combinatorial.

Por fim, métodos de otimização natural que consistem em um algoritmo que tenta simular os fenômenos da natureza, como o Recozimento Simulado (*Simulated Annealing*), as técnicas de Otimização por Colônia de Formigas (*Ant Colony Optimization*), os Algoritmos Genéticos (AG) e as técnicas de Otimização por Enxame de Partículas (*Particle Swarm Algorithms - PSO*).

No presente trabalho será utilizada a otimização através do PSO. Por esta razão, a seguir será dada um enfoque nos métodos heurísticos e será descrito detalhadamente os meandros do método de otimização por Enxame de Partícula.

2.9.1 Recozimento Simulado (*Simulated Annealing*)

De acordo com Rangaiah (2009) a técnica de otimização Recozimento Simulado (RS) é inspirada na solidificação de metais fundidos através de recozimento seguida de um resfriamento lento. A taxa de arrefecimento é extremamente importante para o processo de recozimento. Em temperaturas mais altas, os átomos ou moléculas em um sistema têm grandes energias e assim alguns átomos/moléculas podem se unir e formar núcleos. Em temperaturas mais baixas, os átomos ou moléculas são menos energético, e apenas pequenas interações em torno dos núcleos acontecem. Isto ajuda no crescimento dos núcleos. Estes fenômenos físicos são imitados no algoritmo RS. A formulação matemática deste é dada da seguinte forma.

Um único ponto viável é selecionado inicialmente e a correspondente função objetivo, F_{obj} , é avaliada. Um novo ponto é gerado aleatoriamente. A função objetivo é avaliada em novo ponto. A mudança no objetivo, $\Delta F_{obj} = F_{obj}^{novo} - F_{obj}^{velho}$, é calculado. Para um problema de minimização, se ΔF_{obj} é negativo, o novo ponto é melhor do que o anterior, e é aceito com uma

probabilidade igual a 1. No entanto, se ΔF_{obj} é positivo (o novo ponto é pior do que o anterior), o novo ponto pode ser aceito, mas com uma probabilidade igual a $\exp(-\Delta F_{obj}/T)$. Isso permite que alguns pontos inferiores sejam aceitos, levando a diversidade na pesquisa. Aqui, T é um parâmetro computacional, referida como a temperatura. A probabilidade de aceitação de um ponto inferior, $\exp(-\Delta F_{obj}/T)$. Inicialmente, o valor de T é mantido grande. Isso permite que mais pontos possam ser aceitos e leva a exploração extensiva do espaço de busca (semelhante à etapa de nucleação na solidificação). À medida que o número de iterações aumenta, T é reduzido de uma maneira programada. Isto leva a exploração em torno das soluções anteriores (de crescimento de núcleos). A Figura 9 mostra como a probabilidade de aceitação das soluções é inferior a baixos valores de T . É claro que, as melhores soluções são aceitas sempre com uma probabilidade igual a 1.

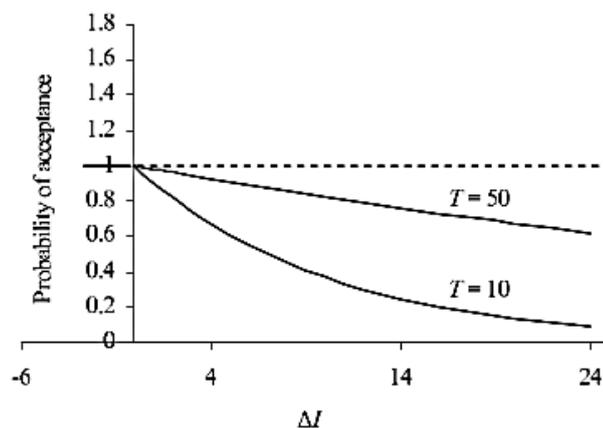


Figura 9 - Probabilidade de aceitação de qualquer solução em RS.
Fonte: Rangaiah (2009).

2.9.2 Colônia de Formigas (*Ant Colony Optimization*)

O método de otimização por colônia de formigas (em inglês, *Ant Colony Optimization* – ACO) é uma metaheurística para resolver problemas de otimização combinatória complexa. A fonte inspiradora do ACO é baseada no comportamento de muitas espécies de formigas. As formigas individuais poderão depositar um feromônio no chão durante a sua caminhada. Ao depositar o feromônio, elas criam um rastro que é utilizado, por exemplo, para marcar o caminho do ninho para as fontes de alimentos. Várias espécies de formigas são capazes de explorar caminhos de feromônios para determinar o mais curto entre os caminhos principais disponíveis para a comida. Em analogia com o exemplo biológico, ACO é baseado em comunicação indireta dentro de uma colônia de agentes simples, chamado de formigas (artificiais), mediados por trilhas de feromônio (artificiais). As trilhas no ACO servem como

uma informação numérica, que as formigas usam para construir probabilisticamente soluções para o problema que está sendo resolvido e que são utilizadas para se adaptar durante a execução do algoritmo para refletir sua experiência de pesquisa (DORIGO e STÜTZLE, 2010).

2.9.3 Algoritmos Genéticos (*Genetic Algorithm*)

O termo Algoritmo Genético, AG, (em inglês, *Genetic Algorithm*), quase universalmente abreviado hoje em dia para GA, foi primeiro utilizado por John Holland, cujo livro *Adaptation in Natural and Artificial Systems* em 1975 foi fundamental na criação do que é atualmente um crescente campo de pesquisa e aplicação. Muitos cientistas utilizam atualmente o termo *computação evolutiva* ou *algoritmos evolutivos*, a fim de cobrir os desenvolvimentos dos últimos 15 anos.

Os algoritmos genéticos são baseados na teoria da evolução das espécies de Darwin, através do processo de seleção natural. Conforme esta teoria, os indivíduos que se adaptam melhor ao meio ambiente, terão maiores chances de sobreviver e de passar seus genes para as próximas gerações, assegurando a evolução contínua da espécie. Além disso, a ocorrência de mutações permite a ocorrência de saltos na evolução das espécies (REEVES, 2010).

As etapas do processo evolutivo podem então ser resumidas em:

- I. os indivíduos possuem genes que transmitem suas características às gerações futuras;
- II. a população de uma geração se constitui dos indivíduos gerados a partir da combinação dos genes dos indivíduos mais aptos da geração anterior;
- III. em uma geração ocorrem mutações de maneira aleatória que podem alterar para melhor ou pior a adaptabilidade dos indivíduos desta geração;
- IV. todos os indivíduos de uma geração têm a mesma probabilidade de sofrer uma mutação;
- V. os indivíduos mais aptos de uma geração têm maior probabilidade de efetuar cruzamentos e deixar descendentes para a próxima geração.

Na publicação de Holland (1975), a principal referência no campo dos algoritmos genéticos, demonstra em analogia com a teoria da evolução, que os algoritmos genéticos possuem como características:

- I. os genes representam as variáveis de decisão e os cromossomos são conjuntos de genes;
- II. cada indivíduo da população é representado por um cromossomo, que apresenta uma possível solução;

- III. a aptidão do indivíduo é representada pelo valor da função objetivo associada ao seu cromossomo;
- IV. as mutações alteram o valor das variáveis de decisão, alterando o valor da função objetivo;
- V. os indivíduos mais aptos, que têm melhores valores da função objetivo, possuem maior probabilidade de transmitir seus genes à próxima geração.

A Figura 10 apresenta as etapas da operação do algoritmo genético.

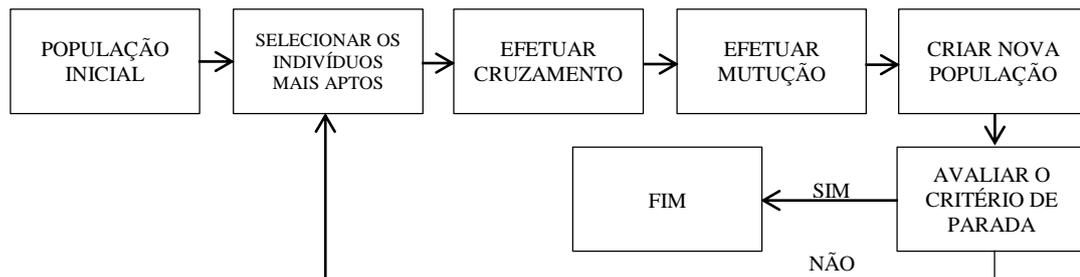


Figura 10 - Etapas de um algoritmo genético (REEVES, 2010).

Da etapa de seleção dos indivíduos mais aptos até a criação da nova população são continuamente repetidos até que um critério de parada seja satisfeito. Estes critérios são dependentes do problema, mas geralmente correspondem a ter sido encontrada uma resposta suficientemente boa para o problema ou ter sido executado um certo número de iterações do algoritmo (gerações).

2.9.4 Técnicas de Enxame (*Swarm Algorithms*)

Conforme Ali e Kaelo (2008) a técnica de otimização Enxame de Partículas (em inglês, *Particle Swarm Optimization* – PSO) foi sugerido por Kennedy e Eberhart em 1995. Ela foi desenvolvido com base nas observações do comportamento social dos animais, como aves, cardumes de peixes e enxame de abelhas. Como todos os métodos baseados em um conjunto de população, o PSO utiliza uma população de soluções candidatas, chamado partículas, com as suas respectivas posições iniciais dadas aleatoriamente a partir de um espaço de busca Ω . A cada iteração, cada partícula é atribuída com uma velocidade, também inicializados de forma aleatória em Ω , de acordo com as suas próprias experiências e as de seus companheiros, ou seja, os outros membros do conjunto da população. A velocidade de cada partícula é atualizada utilizando a melhor posição que visitou até agora e a melhor posição global visitada por seus companheiros. Em seguida, a posição de cada partícula é atualizada usando sua velocidade

atualizada por iteração. PSO ganhou popularidade ultimamente e tem sido aplicada largamente em diferentes campos.

2.9.4.1 Tradução Matemática do PSO

Uma forma matemática a técnica de Otimização por Enxame de Partículas é exposta neste item, derivando desta forma, uma nova formulação uma versão modificada do algoritmo originalmente proposto.

Biscaia *et al.* (2006) demonstra que a ideia base do algoritmo é o estabelecimento, em cada iteração, do movimento de cada uma das partículas do grupo composto por n partículas. Este movimento é direcionado baseado na melhor posição (melhor valor da função objetivo) no espaço que a partícula já encontrou em seu movimento e no conhecimento da melhor posição já encontrada por todo o grupo. Para assegurar a existência de uma certa personalidade em cada indivíduo se dota cada indivíduo do grupo de um comportamento distinto e aleatório em que a ponderação destas duas informações é sorteada ao longo do processo, assumindo assim um valor diferente para cada uma das partículas e variando este valor ao longo do processo iterativo. Assim, considerando o movimento da partícula em um plano ou em um espaço bi-dimensional e sua localização neste espaço caracterizada por suas coordenadas:

Posição da partícula k no plano xy no passo ou iteração i : $(x_k^{(i)}, y_k^{(i)})$ onde $k = 1, 2, 3, \dots, n$ (número total de partículas no exame) e $i = 1, 2, 3, \dots, m$ (número total de passos); melhor posição da partícula k : $(x_k^{melhor}, y_k^{melhor})$ e a melhor posição já encontrada pelo enxame (todas as partículas) $(\hat{x}_{global}, \hat{y}_{global})$. A *Força Motriz* que movimentará cada uma das partículas será proporcional à distância entre a posição atual da partícula e o ponto resultante da média ponderada entre a melhor posição individual da partícula e a melhor posição do enxame, isto é:

$$\mathbf{X}_k^{(i)} = \begin{pmatrix} X_k^{(i)} \\ Y_k^{(i)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda \cdot x_k^{melhor} + (1 - \lambda) \cdot \hat{x}_{global} \\ \mu \cdot y_k^{melhor} + (1 - \mu) \cdot \hat{y}_{global} \end{pmatrix} \text{ onde } \lambda \text{ e } \mu \text{ são números aleatórios } \in [0,1].$$

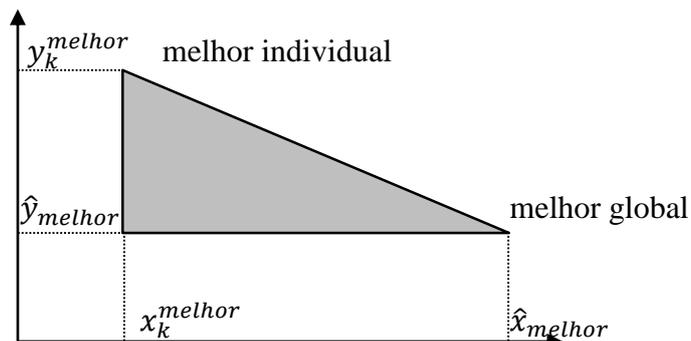


Figura 11 - Região no plano xy de todos os $\mathbf{X}_k^{(i)}$.

O triângulo sombreado na figura acima representa a região no plano xy de todos os $X_k^{(i)}$.

Considerando o movimento de cada partícula análogo ao do movimento do sistema mecânico carrinho-mola-amortecedor resulta no balanço de forças na forma adimensionalizada, temos as seguintes expressões para a direção x e y , respectivamente:

$$\frac{d^2 x_k(t)}{dt^2} = -2 \cdot \xi_k \cdot \frac{dx_k(t)}{dt} - K \cdot [x_k(t) - X_k^{(i)}]$$

$$\frac{d^2 y_k(t)}{dt^2} = -2 \cdot \varsigma_k \cdot \frac{dy_k(t)}{dt} - K \cdot [y_k(t) - Y_k^{(i)}]$$

estas duas equações diferenciais são resolvidas no intervalo de tempo (tempo adimensional, que na realidade mede as iterações do processo): $t_i = i \cdot \Delta t < t \leq (i + 1) \cdot \Delta t = t_{i+1}$. No início do intervalo se tem: $x_k(t) = x_k^{(i)}$; $y_k(t) = y_k^{(i)}$; $\left. \frac{dx_k(t)}{dt} \right|_{t_i} = v_k^{(i)}$ e $\left. \frac{dy_k(t)}{dt} \right|_{t_i} = v_k^{(i)}$ (que são dois componentes do vetor velocidade da partícula no início do intervalo). Os parâmetros ξ_k e ς_k são números aleatórios adimensionais $\in [0,1]$ e a constante K é um valor qualquer ≥ 1 .

Reescrevendo as duas equações diferenciais em termos dos dois componentes do vetor velocidade resulta no sistema de equações diferenciais de primeira ordem:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dv_k(t)}{dt^2} = -2 \cdot \xi_k \cdot v_k(t) - K \cdot [x_k(t) - X_k^{(i)}] \\ \left. \frac{dx_k(t)}{dt} \right|_{t_i} = v_k^{(i)} \\ \frac{dv_k(t)}{dt^2} = -2 \cdot \varsigma_k \cdot v_k(t) - K \cdot [y_k(t) - Y_k^{(i)}] \\ \left. \frac{dy_k(t)}{dt} \right|_{t_i} = v_k^{(i)} \end{array} \right.$$

Resolvendo numericamente estas equações pelo método de Euler explícito, resulta no final do intervalo:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_k^{(i+1)} = v_k^{(i)} - 2 \cdot \xi_k \cdot \Delta t \cdot v_k^{(i)} - K \cdot \Delta t \cdot [x_k^{(i)} - X_k^{(i)}] \\ x_k^{(i+1)} = x_k^{(i)} + \Delta t \cdot v_k^{(i)} \\ v_k^{(i+1)} = v_k^{(i)} - 2 \cdot \varsigma_k \cdot \Delta t \cdot v_k^{(i)} - K \cdot \Delta t \cdot [y_k^{(i)} - Y_k^{(i)}] \\ y_k^{(i+1)} = y_k^{(i)} + \Delta t \cdot v_k^{(i)} \end{array} \right.$$

Definindo as variáveis $V_x = \Delta t \cdot v$ e $V_y = \Delta t \cdot v$ o sistema acima resulta em:

$$\begin{cases} V_{x,k}^{(i+1)} = V_{x,k}^{(i)} - 2 \cdot \xi_k \cdot \Delta t \cdot V_{x,k}^{(i)} - K \cdot \Delta t^2 \cdot [x_k^{(i)} - X_k^{(i)}] \\ x_k^{(i+1)} = x_k^{(i)} + V_{x,k}^{(i)} \\ V_{y,k}^{(i+1)} = V_{y,k}^{(i)} - 2 \cdot \zeta_k \cdot \Delta t \cdot V_{y,k}^{(i)} - K \cdot \Delta t^2 \cdot [y_k^{(i)} - Y_k^{(i)}] \\ y_k^{(i+1)} = y_k^{(i)} + V_{y,k}^{(i)} \end{cases}$$

Agrupando os parâmetros das expressões acima chega-se à forma iterativa do método conforme sugerida por Eberhart e Kennedy (1995):

$$\begin{cases} V_{x,k}^{(i+1)} = \omega^{(i)} \cdot V_{x,k}^{(i)} + c_1 \cdot \lambda \cdot [x_k^{melhor} - x_k^{(i)}] + c_2 \cdot \gamma \cdot [\hat{x}_{global} - x_k^{(i)}] \\ x_k^{(i+1)} = x_k^{(i)} + V_{x,k}^{(i)} \\ V_{y,k}^{(i+1)} = \omega^{(i)} \cdot V_{y,k}^{(i)} + c_1 \cdot \eta \cdot [y_k^{melhor} - y_k^{(i)}] + c_2 \cdot \zeta \cdot [\hat{y}_{global} - y_k^{(i)}] \\ y_k^{(i+1)} = y_k^{(i)} + V_{y,k}^{(i)} \end{cases}$$

para $i = 0, 1, 2, \dots, m-1$; sugere-se adotar a ponderação $\omega^{(i)}$ decrescente com i de forma linear segundo a expressão: $\omega^{(i)} = \omega_{inicial} + (\omega_{final} - \omega_{inicial}) \cdot \left(\frac{i}{m-1}\right)$ com $\omega_{final} < \omega_{inicial}$; as constantes c_1 e c_2 são valores reais positivos escolhidos pelo usuário e os parâmetros λ, γ, η e ζ são valores randômicos ou aleatórios sorteados em cada passo do processo iterativo. As posições e velocidades iniciais das partículas podem ser definidas pelo usuário ou então geradas aleatoriamente pelo computador.

Alguns trabalhos na literatura aplicaram o algoritmo genético para otimizar especificamente um reator com membrana, entre eles estão o de Rahimpour e Behjati (2009) e Farsi *et al.* (2014), ambos realizando a otimização de parâmetros operacionais como a pressão, temperatura e vazões de operação. Entretanto, até o presente momento, não foi encontrado na literatura trabalhos específicos sobre a otimização de reator com membrana para produção de hidrogênio utilizando técnicas de enxame de partículas, apesar de ter inúmeros trabalhos que utilizam tais técnicas para otimização em outros processos químicos como os trabalhos de Santos (2009), Santos *et al.* (2010), Santos *et al.* (2012).

3. METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentado a metodologia desta dissertação expondo a modelagem matemática, na qual é demonstrado as equações de massa, movimento e energia utilizado pelo pacote computacional *ANSYS/CFX*[®] assim como o modelo de turbulência que será utilizado com as devidas simplificações, as taxas de reação para cada espécie, cálculo da permeabilidade na membrana, configuração do reator a ser modelado no *CFX*[®] com os respectivos parâmetros e condições iniciais e de contorno, a metodologia para os cálculos de convergência de malha, o algoritmo base para o método de otimização por enxame de partícula e o esquema de integração entre o software *ANSYS/CFX*[®] e a linguagem de programação Fortran.

3.1 MODELO PROPOSTO

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 permeselividade do hidrogênio. O reator proposto contém 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 12 mostra o esquema de reator modelado.

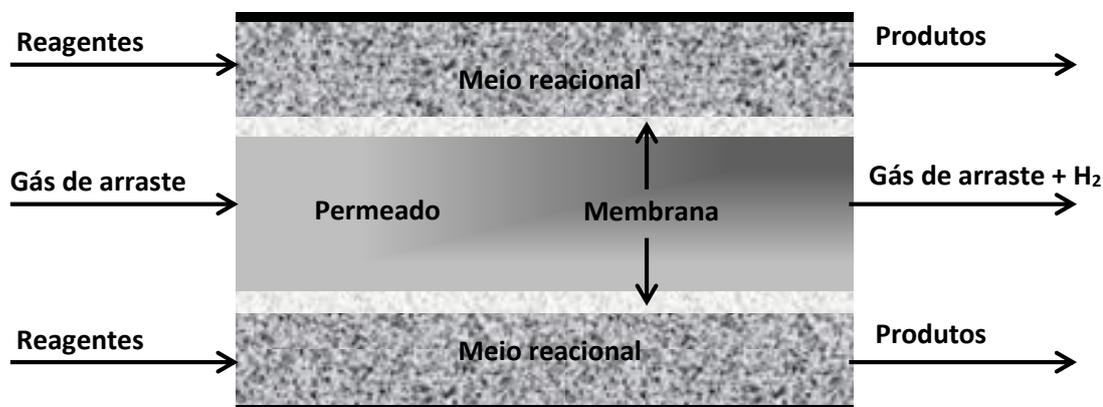


Figura 12 - Esquema do reator com membrana utilizado na modelagem.

3.2 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.

3.2.1 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 39.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad (39)$$

3.2.2 Balanço de Quantidade de Movimento

A conservação de momento em um referencial inercial é descrita na forma vetorial pela Equação 40.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla : (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (40)$$

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 aqui dado pela Equação 41.

$$\bar{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] \quad (41)$$

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

3.2.3 Modelo de Turbulência

Escoamentos turbulentos são caracterizados por velocidade, temperaturas, pressões e outros campos flutuantes. No estudo de tais escoamentos, as grandezas de interesse prático correspondem à média temporal dos valores flutuantes. Para obtenção dessa média, as equações de escoamento laminar transiente são convertidas em equações médias temporais para escoamento turbulento através de uma operação matemática que tem como pressuposto flutuações rápidas e aleatórias dos valores a cada instante em torno de um valor médio (PATANKAR, 1980).

As equações modificadas contêm novas variáveis de valor desconhecido e para sua determinação são necessários modelos de turbulência.

Descrição do modelo Tensores de Reynolds SSG (*SSG Reynolds Stress model*)

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 tensão de 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.

Três variedades do Modelo dos Tensores de Reynolds estão disponíveis, que usam diferentes constantes do modelo:

Reynolds Stress Model (LRR-IP)

QI Reynolds Stress Model (LRR-QI)

SSG Reynolds Stress Model (SSG)

Em geral, o modelo SSG, que recebe o nome das iniciais dos seus desenvolvedores Speziale, Sarkar e Gatski, é mais preciso do que as versões LRR 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.

O modelo padrão dos Tensores de Reynolds no ANSYS/CFX baseia-se na equação ε . O CFX-Solver resolve as seguintes equações para o transporte dos Tensores de Reynolds:

$$\frac{\partial \rho \overline{u_i u_j}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (U_k \rho \overline{u_i u_j}) - \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\left(\mu + \frac{2}{3} C_s \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \overline{u_i u_j}}{\partial x_k} \right) = P_{ij} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \rho \varepsilon + \Phi_{ij} + P_{ij,b} \quad (42)$$

onde Φ_{ij} é a correlação de pressão-deformação, e P_{ij} , o termo de pressão exata, é dada por:

$$P_{ij} = -\rho \overline{u_i u_k} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} - \rho \overline{u_i u_k} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \quad (43)$$

A pressão devido a flutuabilidade é dada por:

$$P_{ij,b} = B_{ij} - C_{\mu RS} \left(B_{ij} - \frac{1}{3} B_{kk} \delta_{ij} \right) \quad (44)$$

em que o segundo termo representa a contribuição flutuabilidade do termo de pressão-deformação, e B_{ij} é dada pela seguinte expressão:

$$B_{ij} = g_i b_j + g_j b_i \quad (45)$$

Se o modelo de flutuabilidade Boussinesq é usado, então b_i é modelado como:

$$b_i = \frac{\mu_t}{\sigma_p} \beta \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (46)$$

onde β é o coeficiente de expansão térmica, μ_t é a viscosidade aparente e o parâmetro de Lennard-Jones, σ_p é igual a 2/3 para o modelo dos Tensores de Reynolds - SSG. Caso contrário, é modelado conforme a expressão (modelo flutuabilidade completo com base em diferenças de densidade):

$$b_i = -\frac{\mu_t}{\rho \sigma_p} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \quad (47)$$

À medida que a dissipação da turbulência aparece nas equações de tensão individuais, uma equação para ε ainda é necessário. Este agora tem a forma:

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho U_k \varepsilon) = \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon + C_{\varepsilon 1} P_{\varepsilon b}) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\varepsilon RS}} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right) \quad (48)$$

Nestas equações, os coeficientes de difusão anisotrópica dos modelos originais foram substituídos por uma formulação isotrópico, o que aumenta a robustez do modelo dos Tensores de Reynolds.

Um dos termos mais importantes modelos dos Tensores de Reynolds é a correlação de pressão-deformação, Φ_{ij} . Ele atua para dirigir em direção a um estado de turbulência isotrópica redistribuindo as tensões de Reynolds. O termo pressão-deformação inicialmente pode ser dividido em duas partes:

$$\Phi_{ij} = \Phi_{ij,1} + \Phi_{ij,2} \quad (49)$$

O modelo SSG foi desenvolvido por Speziale *et al.* (1991) e usa uma relação quadrática para a correlação de pressão de tensão. A fim de comparar as correlações pressão-deformação para os três modelos, uma forma geral pode ser determinada com base no tensor anisotrópico, a_{ij} e o tensor taxa de deformação média e tensor de vorticidade médio, S_{ij} e Ω_{ij} , respectivamente. As formas gerais são expressas pelas Equações 50 e 51:

$$\Phi_{ij,1} = -\rho \varepsilon \left[C_{s1} a_{ij} + C_{s2} \left(a_{ik} a_{kj} - \frac{1}{3} a_{mn} a_{mn} \delta_{ij} \right) \right] \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{ij,2} = & -C_{r1} P a_{ij} + C_{r2} \rho k S_{ij} - C_{r3} \rho k S_{ij} \sqrt{a_{mn} a_{mn}} \\ & + C_{r4} \rho k \left(a_{ik} S_{jk} + a_{jk} S_{ik} - \frac{2}{3} a_{kj} S_{kj} \delta_{ij} \right) + C_{r5} \rho k (a_{ik} \Omega_{jk} + a_{jk} \Omega_{ik}) \end{aligned} \quad (51)$$

onde

$$a_{ij} = \frac{\overline{u_i u_j}}{k} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \quad (52)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \quad (53)$$

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \quad (54)$$

Esta forma geral, pode ser utilizado para modelar as correlações lineares e quadráticas, utilizando valores apropriados para as constantes. As constantes são listadas na Tabela 4 para o modelo dos Tensores de Reynolds SSG:

Tabela 4 - Valores dos coeficientes para o modelo de turbulência dos Tensores de Reynolds - SSG.

Coefficiente	$C_{\mu RS}$	$\sigma_{\epsilon RS}$	C_s	$C_{\epsilon 1}$	$C_{\epsilon 2}$	C_{s1}
Valor	0,1	1,36	0,22	1,45	1,83	1,7
Coefficiente	C_{s2}	C_{r1}	C_{r2}	C_{r3}	C_{r4}	C_{r5}
Valor	-1,07	0,9	0,8	0,65	0,625	0,2

3.2.4 Taxas de reação das espécies

As equações das taxas de reação para cada espécie no reator com membrana são dadas através das Equações 55, 56, 57, 58 e 59, com base nas expressões de taxa de reação das duas reações de reforma a vapor (Equações 21 e 22) e a na reação de gás-shift (Equação 23).

$$r_{CH_4} = -(r_1 + r_3) \quad (55)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (56)$$

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (57)$$

$$r_{H_2O} = -(r_1 + r_2 + 2r_3) \quad (58)$$

$$r_{H_2} = 3r_1 + r_2 + 4r_3 \quad (59)$$

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

3.2.5 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 28.

$$J_{H_2} = Pe_{H_2} \cdot \frac{(p_{H_2,retido}^{0,5} - p_{H_2,permeado}^{0,5})}{\delta} \quad (28)$$

A expressão da permeabilidade foi obtida por Shu *et al.* (1994) através de dados experimentais, apresentada na Equação 60.

$$Pe = Pe_{H_2}^0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (60)$$

Os valores dos parâmetros, $Pe_{H_2}^0$ e E , estimados por Shu *et al.* (1994) apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros da permeabilidade.

$Pe_{H_2}^0$ (mol/m s Pa ^{0,5})	E (J/mol)
$2,19 \cdot 10^{-5}$	-29730

3.2.5 Porosidade do leito catalítico

A porosidade do leito catalítico foi calculada através da expressão desenvolvida por Reichelt e Blaszc (1971) e apresenta a seguinte forma.

$$\varepsilon_B = 0,38 + 0,073 \cdot \left[1 + \frac{\left(\frac{D_r}{d_p} - 2\right)^2}{\left(\frac{D_r}{d_p}\right)^2} \right] \quad (61)$$

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.

3.2.6 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 62 e 63, respectivamente.

$$X_{CH_4} = \frac{x_{CH_4}^{inicial} - x_{CH_4}^{final}}{x_{CH_4}^{inicial}} \quad (62)$$

$$Y_{H_2} = \frac{x_{H_2}^{permeado}}{x_{H_2}^{permeado} + x_{H_2}^{retido} - x_{H_2}^{inicial na reação}} \quad (63)$$

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

3.3 CONFIGURAÇÕES DO REATOR COM MEMBRANA NO ANSYS/CFX®

Nesta etapa será apresentada a configuração do problema do reator com membrana no pacote computacional ANSYS/CFX®. A Figura 13 exibe o bloco com os sub-pacotes do CFX, sendo os seguintes: *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 o modelo 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 aproveitado 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 14.

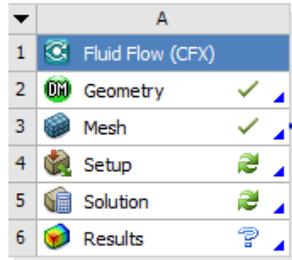


Figura 13 - Sub-pacotes do CFX.

A geometria foi elaborada de maneira análoga ao reator apresentado por Shu *et al.* (1994), na qual a região anular corresponde ao retentato, a região central ao permeado e a membrana na interface entre ambas as regiões, como mostrada na Figura 14.

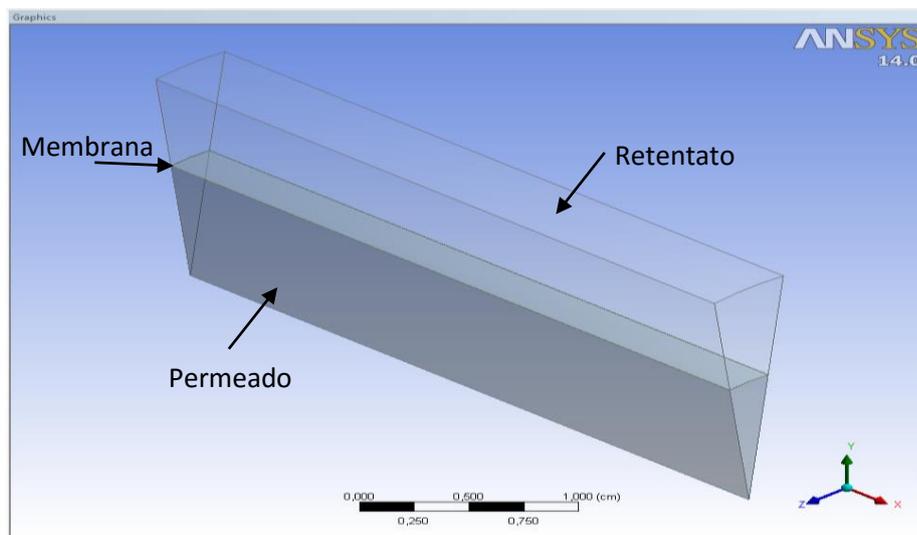


Figura 14 - Geometria do reator com membrana pelo *DesignerModeler/CFX*.

O reator possui as seguintes dimensões listadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Dimensões do reator com membrana Shu *et al.* (1994).

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

Em seguida foi gerada a malha a partir da geometria elaborada através do sub-pacote do CFX, *Meshing*, como mostra a Figura 15.

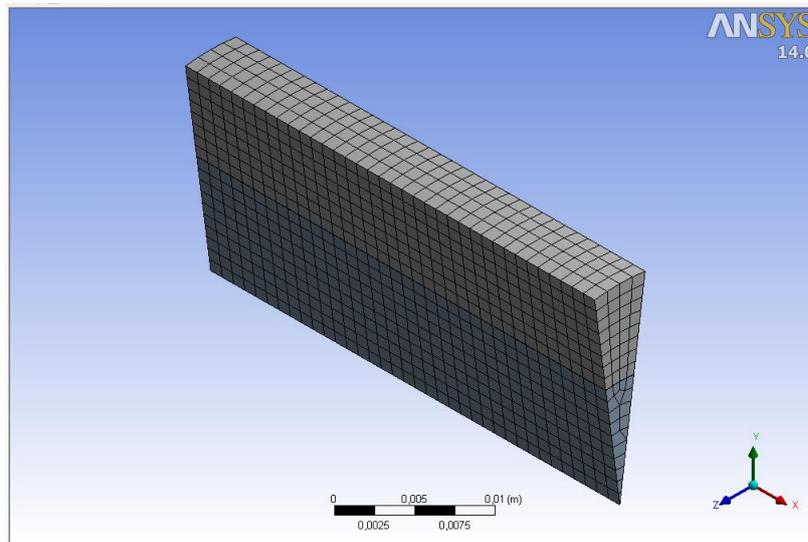


Figura 15 - Estrutura da malha para o reator com membrana.

A malha ilustrada apresenta 1944 elementos e um total de 2775 nós discretizados, com distâncias entre os nós variando entre 0,0005 e 0,0015 m.

No *Setup* foram configuradas 3 regiões (domínios), referentes ao meio reacional, membrana e zona de arraste. O meio reacional é tratado como um leito fixo catalítico, sendo modelado como um meio poroso. A membrana também é tratada como um meio poroso por onde irá permear somente o hidrogênio, realizando a função de uma membrana permeseletiva. Já a zona de arraste é tratada como um escoamento de uma mistura gasosa, contendo apenas N₂ (gás de arraste) e H₂ (componente permeado) neste sistema. A Tabela 7 mostra os valores dos parâmetros para o reator com membrana baseados no trabalho de Shu *et al.* (1994).

Tabela 7 - Valores dos parâmetros do reator com membrana.

Descrição	Dados	Unidades
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).

Os parâmetros cinéticos (*i.e.*, taxas de reações, coeficientes da taxa de reação, constantes de equilíbrio da reação e constantes de adsorção de cada componente) são adicionadas como expressão no *Setup* e configurados como termo de geração/consumo, S_m , no balanço de massa. Os valores das constantes pré-exponenciais, energias de ativação e variação de entalpias de adsorção relacionados as Equações 26, 27 e 28 são apresentados na Tabela 8 conforme Shu (1994).

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos usados para o cálculo das taxas de reações.

Parâmetros	Fatores pré-exponencial	Unidades dos Fatores pré-exponenciais	E e ΔH (kJ/mol)
k_1	$1,336 \cdot 10^{15}$	$\text{mol} \cdot \text{MPa}^{0,5} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$	240,10
k_2	$1,955 \cdot 10^7$	$\text{mol} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$	67,13
k_3	$3,226 \cdot 10^{14}$	$\text{mol} \cdot \text{MPa}^{0,5} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$	243,90
K_1	$8,06 \cdot 10^{22}$	Pa^2	220,2
K_2	$1,412 \cdot 10^{-2}$	-	-37,72
K_3	$1,14 \cdot 10^{21}$	Pa^2	182,4
K_{CH_4}	$6,65 \cdot 10^{-3}$	MPa^{-1}	-38,28
K_{CO}	$8,23 \cdot 10^{-4}$	MPa^{-1}	-70,65
K_{H_2O}	$1,77 \cdot 10^5$	-	88,68
K_{H_2}	$6,12 \cdot 10^{-8}$	MPa^{-1}	-82,90

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

Para cada domínio é configurado os seguintes aspectos: tipo de domínio (fluido, sólido ou poroso); os fluidos; sistema de coordenadas adotadas; modelo do balanço de energia; método de turbulência; método de resolução da malha; e os critérios de convergência.

O termo de permeação através da membrana foi adicionado como termo fonte em ambos os domínios. No domínio da reação foi adicionado com termo de consumo, simulando dessa forma a permeação na interface do meio reacional para a membrana, e no domínio do gás de arraste foi adicionado como termo de formação simulando a permeação na interface membrana para o meio de arraste. O termo de permeação do hidrogênio que é expresso em fluxo molar foi convertido para taxa de massa, devido a configuração do ANSYS/CFX que adiciona esse termo ao termo de fonte no balanço de massa em cada domínio.

Enfim, o *CFX-Solver Manager* é executado e os resultados são apresentados no *CFD-Post*.

3.4 TESTE DE CONVERGÊNCIA DE MALHA

Com o intuito de analisar a precisão dos resultados obtidos pela malha gerada, foi realizado o teste de convergência de malha. Tal teste consiste em observar qual o grau de

refinamento da malha para que não ocorra variações nas soluções das equações de massa, movimento e energia envolvidas, quando comparada malhas com diferentes refinamentos. O teste é realizado quantificando a invariabilidade da malha que é chamado de Índice de Convergência de Malha (em inglês, *Grid Convergence Index*, GCI).

Para avaliar a influência da malha é necessário comparar no mínimo 3 (três) malhas com diferentes refinamentos, necessárias para estimar os parâmetros integrantes no cálculo do GCI. No problema do reator com membrana serão geradas 5 (cinco) malhas de diferentes refinamentos.

A metodologia utilizada para os diferentes refinamentos das malhas é descrita pelos seguintes passos de acordo com a *American Society of Mechanical Engineers* (ASME, 2008):

1º: Definir uma célula representativa para cálculos tridimensionais a partir da Equação 64.

$$h = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (V_i) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (64)$$

sendo, V_i o volume de cada elemento da malha analisada e N o número total de elementos usadas para os cálculos.

2º: Selecionar diferentes refinamentos de malha e estimar a razão entre os refinamentos $r_{ji} = h_j/h_i > 1,3$, onde o valor da razão maior que 1,3 é empírico, os índices i e j são relativos as malhas mais refinada e menos refinada, respectivamente.

3º: A sequência de refinamento deve ser da seguinte forma que $h_1 < h_2 < h_3$. Em seguida calcular os parâmetros de ordem de precisão p utilizando as Equações 65a, 65b e 65c. Abaixo são apresentadas as equações considerando o refinamento apresentado pelas malhas 1, 2 e 3.

$$p = \frac{1}{\ln(r_{21})} |\ln|e_{32}/e_{21}| + q(p)| \quad (65a)$$

$$q(p) = \ln \left(\frac{r_{21}^p - s}{r_{32}^p - s} \right) \quad (65b)$$

$$s = 1. \operatorname{sgn} \left(\frac{e_{32}}{e_{21}} \right) \quad (65c)$$

sendo, $e_{32} = f_3 - f_2$, $e_{21} = f_2 - f_1$ o erro e f_i o valor do parâmetro em um ponto no volume de controle no qual ocorre uma maior variação da variável sob análise.

4º: Calcular os valores extrapolados a partir da Equação 66.

$$f_{ext}^{ji} = (r_{ji}^p f_i - f_j) / (r_{ji}^p - 1) \quad (66)$$

5º: Calcular a estimativa de erro para cada mudança de refino da malha a partir dos seguintes parâmetros.

Erro aproximado, pela Equação 67:

$$e_a^{ji} = \left| \frac{\phi_i - \phi_j}{\phi_i} \right| \quad (67)$$

Erro extrapolado, pela Equação 68:

$$e_{ext}^{ji} = \left| \frac{\phi_{ext}^{ji} - \phi_i}{\phi_{ext}^{ji}} \right| \quad (68)$$

Índice de convergência da malha, pela Equação 69:

$$GCI_{ji} = \frac{1,25 \cdot e_a^{ji}}{r_{ji}^p - 1} \quad (69)$$

3.5 ALGORITMO DO MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO POR ENXAME DE PARTÍCULAS

Segundo Biscaia *et al.* (2006) o algoritmo PSO-clássico para a busca do máximo de uma função objetivo $f(x,y)$ pode assim ser sumarizado pelo pseudo-código a seguir:

Etapa Inicial (Iteração zero):

Entre com n (o número de partículas do enxame), m (o número de iterações), especifique os valores de ω_{final} , $\omega_{inicial}$, c_1 , c_2 e os valores mínimos e máximos de x e de y . Gere as condições iniciais segundo o procedimento abaixo:

para $k = 1, 2, \dots, n$ faça

$$\lambda \leftarrow \text{rnd}(1); \quad x_k \leftarrow x_{min} + \lambda \cdot (x_{max} - x_{min}); \quad x_k^{melhor} \leftarrow x_k$$

$$\gamma \leftarrow \text{rnd}(1); \quad y_k \leftarrow y_{min} + \gamma \cdot (y_{max} - y_{min}); \quad y_k^{melhor} \leftarrow y_k$$

$$V_{x,k} \leftarrow 0; \quad V_{y,k} \leftarrow 0 \quad (\text{optou-se neste caso para partir com as partículas em repouso})$$

faça $\hat{x}^{melhor} \leftarrow x_1$; $\hat{y}^{melhor} \leftarrow y_1$; $f_1^{melhor} \leftarrow f(x_1, y_1)$; $\hat{f}^{global} \leftarrow f_1^{melhor}$;

Etapa a para $i = 2, \dots, n$ faça $f_i^{melhor} \leftarrow f(x_1, y_1)$

se $(f_i^{melhor} > \hat{f}^{global})$ então faça

$\hat{x}^{melhor} \leftarrow x_i$;

$\hat{y}^{melhor} \leftarrow y_i$;

$\hat{f}^{global} \leftarrow f_i^{melhor}$ - Volte para o início da Etapa a com o próximo i .

senão $(f_i^{melhor} \leq \hat{f}^{global})$ - Volte para o início da Etapa a com o próximo i .

Etapa 1 (Iteração i)

para $i = 1, \dots, m$ faça $\omega \leftarrow \omega_{inicial} + (\omega_{final} - \omega_{inicial}) \cdot \left(\frac{i-1}{m-1}\right)$

Etapa 1-a

para $k=1, \dots, n$ faça: $\lambda \leftarrow \text{rnd}(1)$; $\gamma \leftarrow \text{rnd}(1)$; $\varsigma \leftarrow \text{rnd}(1)$; $\xi \leftarrow \text{rnd}(1)$

$V_{x,k} \leftarrow \omega \cdot V_{x,k} + c_1 \cdot \lambda \cdot (x_k^{melhor} - x_k) + c_2 \cdot \gamma \cdot (\hat{x}^{global} - x_k)$

$V_{y,k} \leftarrow \omega \cdot V_{y,k} + c_1 \cdot \varsigma \cdot (y_k^{melhor} - y_k) + c_2 \cdot \xi \cdot (\hat{y}^{global} - y_k)$

$x_k \leftarrow x_k + V_{x,k}$; $y_k \leftarrow y_k + V_{y,k}$

se $(x_k > x_{max})$ faça $x_k \leftarrow x_{max}$; $V_{x,k} \leftarrow 0$;

se $(x_k < x_{min})$ faça $x_k \leftarrow x_{min}$; $V_{x,k} \leftarrow 0$;

se $(y_k > y_{max})$ faça $y_k \leftarrow y_{max}$; $V_{y,k} \leftarrow 0$;

se $(y_k < y_{min})$ faça $y_k \leftarrow y_{min}$; $V_{y,k} \leftarrow 0$;

calcule $f_{atual} \leftarrow f(x_k, y_k)$

se $(f_{atual} > f_k^{melhor})$ faça $f_k^{melhor} \leftarrow f_{atual}$; $x_k^{melhor} \leftarrow x_k$; $y_k^{melhor} \leftarrow y_k$

se $(f_{atual} > \hat{f}^{global})$ faça $\hat{f}^{global} \leftarrow f_{atual}$; $\hat{x}^{global} \leftarrow x_k$; $\hat{y}^{global} \leftarrow y_k$

caso $(f_{atual} \leq \hat{f}^{global})$ - volte ao início da Etapa 1-a com o próximo k se $k < n$, caso contrário ($k \geq n$) vá para o início da Etapa 1 com o próximo i se $i < m$, caso contrário [$i \geq m$] vá para a Etapa 2

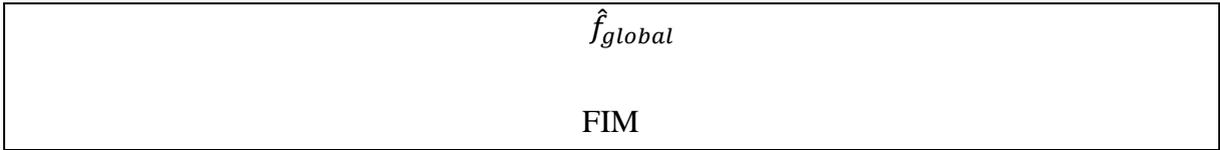
Etapa 2

O processo iterativo terminou os melhores valores de x e y são:

\hat{x}^{global}

\hat{y}^{global}

Neste ponto o melhor valor da função objetivo é:



A ideia deste algoritmo foi implementada na linguagem de programação Fortran. Adaptado de tal forma que o Fortran irá modificar o arquivo definição no software ANSYS/CFX[®] e executar o mesmo para gerar novos resultados utilizando os valores estimados pelo algoritmo de PSO. Em seguida, acessa o arquivo de saída do CFX e analisa os dados gerados para calcular a função objetivo do problema. Dessa forma, a cada iteração é verificado se os parâmetros operacionais calculados pelo algoritmo de PSO são realmente os melhores valores para o problema em questão. A Figura 16 ilustra o esquema da estratégia de otimização que integra o ANSYS/CFX[®] e a linguagem de programação Fortran.

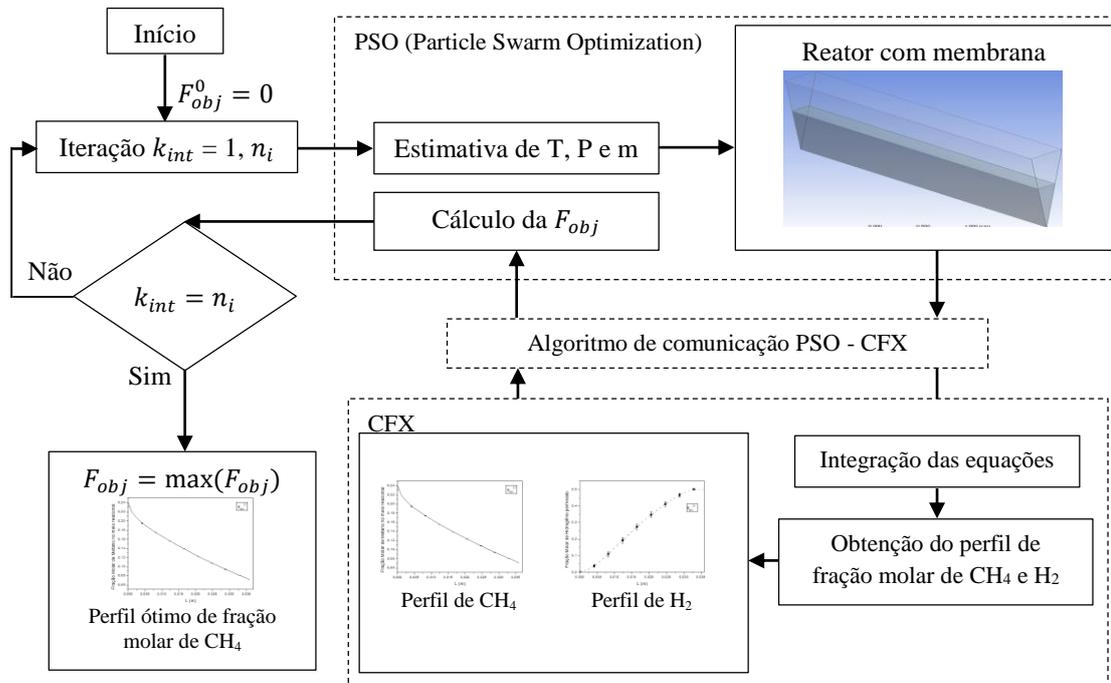


Figura 16 – Esquema da interface de comunicação Fortran/CFX[®].
 Adaptado: Santos (2009).

3.6 FUNÇÕES OBJETIVO

Como o principal objetivo é otimizar as condições operacionais do reator com membrana modelado, inicialmente neste 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 e; c) maximização da recuperação de

hidrogênio. Os códigos utilizados para cada função objetivo encontra-se no apêndice deste trabalho.

Contudo, após ser apresentada a metodologia que será aplicada nesta dissertação, o Capítulo a seguir discorrerá sobre os resultados obtidos neste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados deste trabalho. Após a modelagem do reator com membrana foi realizado o estudo de convergência de malha para identificar qual refinamento de malha apresenta melhor precisão, em seguida, foram simuladas todas as condições experimentais apresentadas por Shu *et al.* (1994) para dessa forma validar o problema modelado. Um estudo paramétrico com diversas condições operacionais foi realizado e, por fim, o estudo de otimização através do método de otimização por enxame de partícula é exposto com as melhores condições operacionais estimadas pelo método. Todos os dados foram executados em uma estação de trabalho IBM com processador Intel Xeon® E5-2620 2 GHz e 8 GB de memória RAM.

4.1 ANÁLISE DE CONVERGÊNCIA DE MALHA

A metodologia proposta pela ASME (2008) foi utilizada para construir os diferentes refinamentos de malha para o reator com membrana, considerando a concentração molar do hidrogênio na zona de arraste e a concentração molar do metano no meio reacional como variáveis a serem monitoradas no estudo de convergência de malha para os respectivos domínios. O método proposto pela ASME (2008) sugere que se faça a análise do estudo de malha com no mínimo 3 (três) malhas com refinamentos distintos. Neste trabalho para avaliar melhor a variabilidade da malha foi realizado o estudo de convergência com 5 (cinco) malhas. Portanto, foram geradas malhas com 1944, 980, 480, 209 e 104 elementos discretizados para a geometria modelada, chamadas de N1, N2, N3, N4 e N5 respectivamente. As Figuras 17 e 18 mostram a visão frontal e lateral, respectivamente, das malhas geradas.

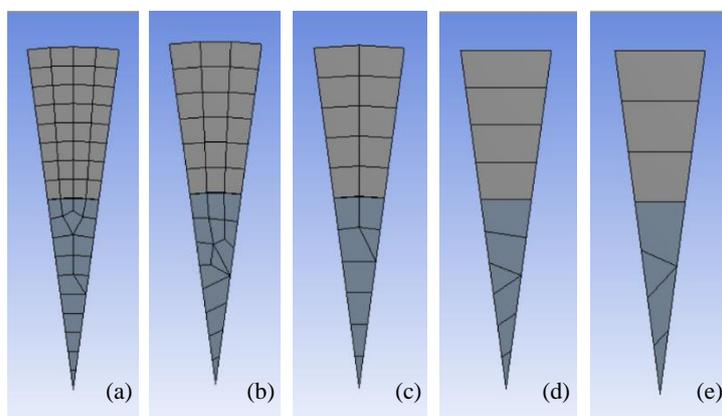


Figura 17 - Visão frontal das malhas geradas: a – N1; b – N2; c – N3; d – N4; e – N5 elementos.

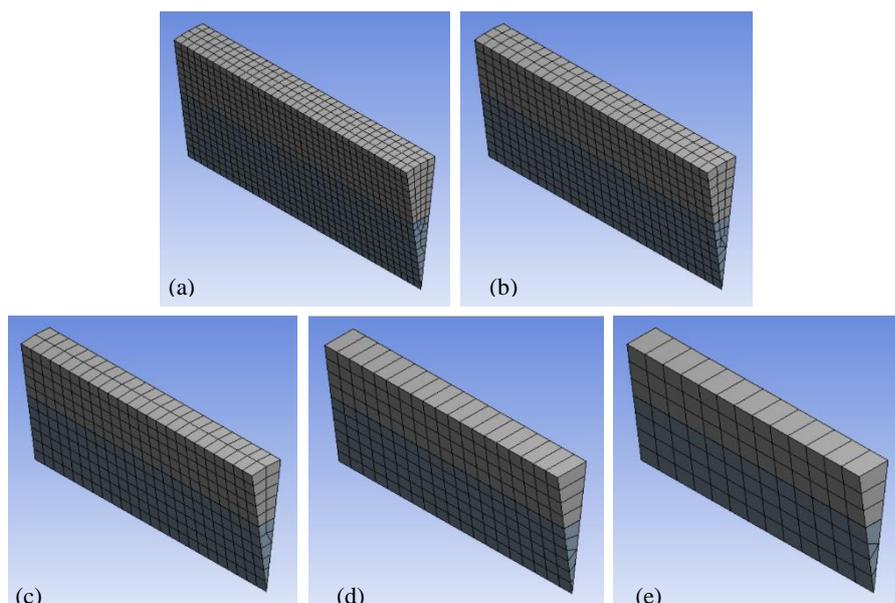


Figura 18 - Visão lateral das malhas geradas: a – N1; b – N2; c – N3; d – N4; e – N5 elementos.

Afim de verificar a incerteza ao longo do comprimento do reator, foi realizado o estudo da convergência de malha em 36 pontos ao longo dos 0,36 cm da zona de arraste e do meio reacional. A Figura 19 apresenta os perfis de concentração molar do H_2 ao longo da zona de arraste, mostrando os resultados das 5 (cinco) malhas (N1, N2, N3, N4 e N5).

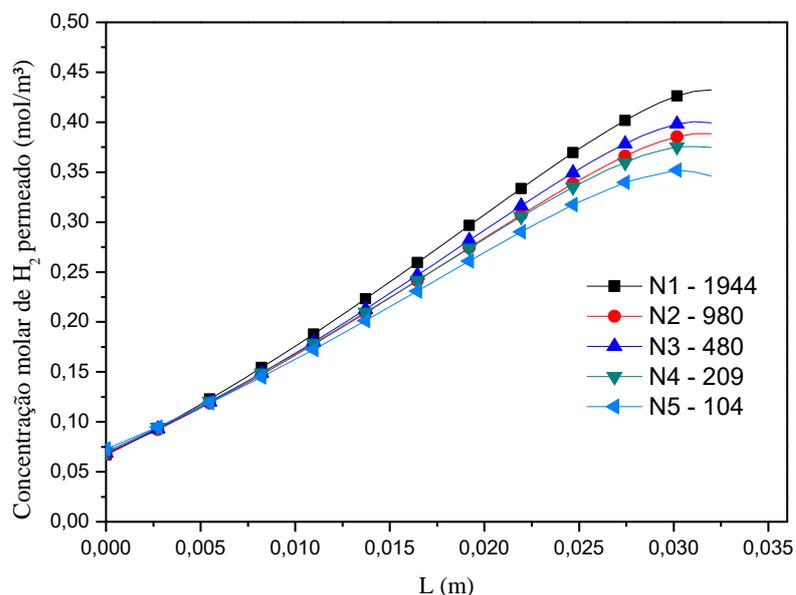


Figura 19 - Perfis de concentração molar de H_2 permeado.

A Figura 20 mostra o perfil da concentração molar do H_2 extrapolado entre as malhas N1 e N2. Os valores das ordens de precisão, p , foram calculados para cada ponto, variando entre 7,4354 e 19,7574 e apresentando um valor médio, $p_{médio} = 16,3398$. Os valores dos GCI,

foram estimados com $p_{m\u00e9dio}$ e plotados como barras de erros juntamente com o valor extrapolado entre as malhas.

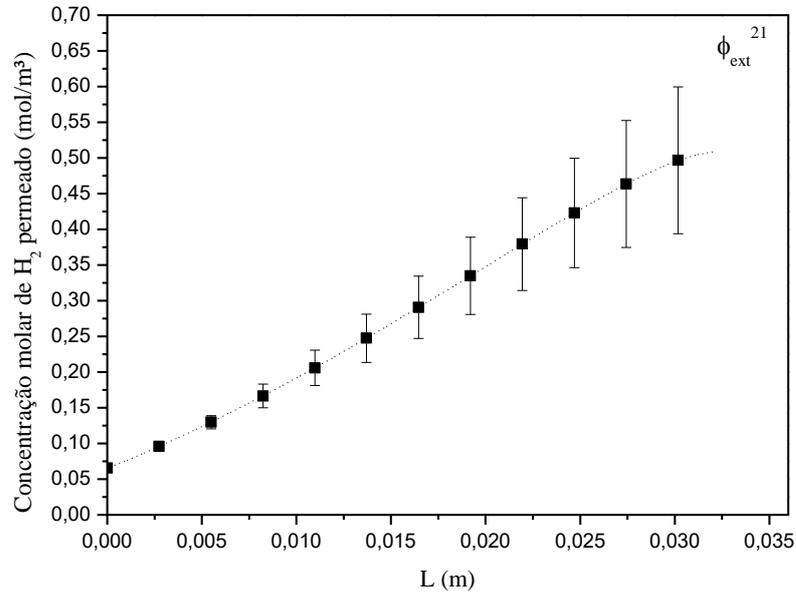


Figura 20 - Perfil de H₂ extrapolado entre as malhas N1 e N2 com barras de erro no arraste.

A Figura 21 expõe o perfil da concentração molar do H₂ extrapolado entre as malhas N2 e N3. Os valores das ordens de precisão variaram entre 1,3254 e 13,8470 e apresentou um valor médio, $p_{m\u00e9dio} = 4,9851$.

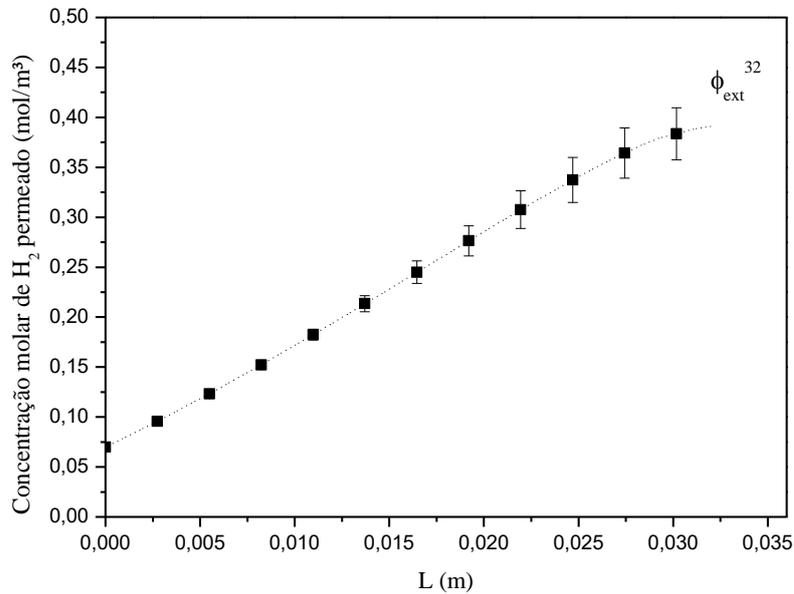


Figura 21 - Perfil de H₂ extrapolado entre as malhas N2 e N3 com barras de erro no arraste.

A Figura 22 apresenta o perfil da concentração molar do H₂ extrapolado entre as malhas N3 e N4. Os valores das ordens de precisão variaram entre 0,5474 e 7,9384 e apresentou um valor médio, $p_{m\u00e9dio} = 2,5874$.

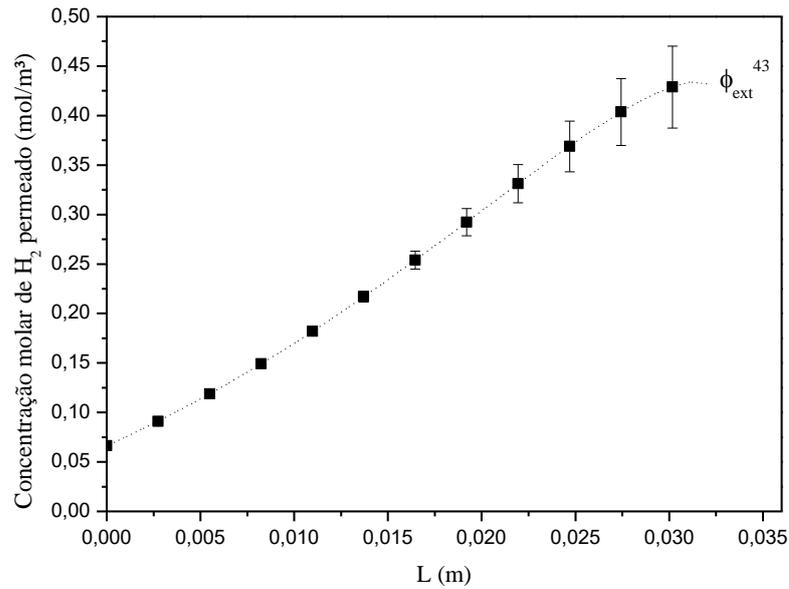


Figura 22 - Perfil de H₂ extrapolado entre as malhas N3 e N4 com barras de erro no arraste.

A Figura 23 representa o perfil da concentração molar do H₂ extrapolado entre as malhas N4 e N5. Os valores das ordens de precisão variaram entre 1,4539 e 9,0798 e apresentou um valor médio, $p_{m\u00e9dio} = 2,5675$.

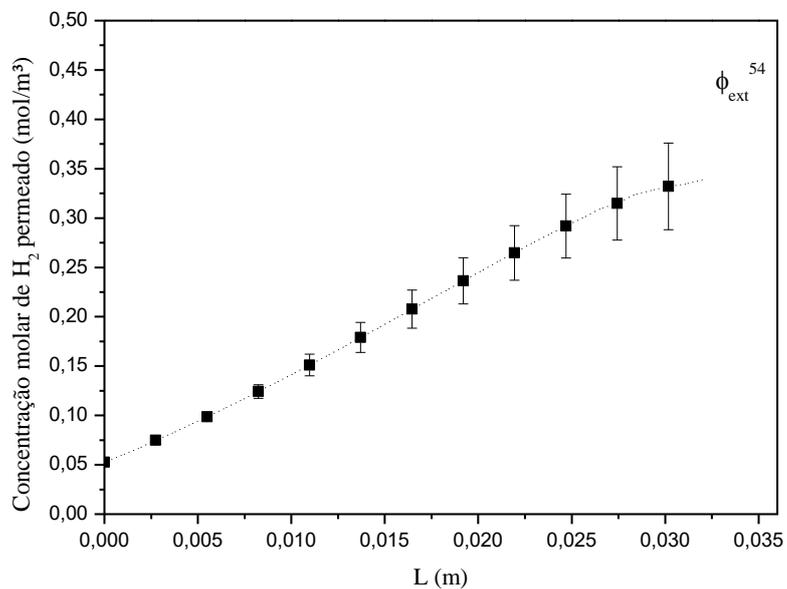


Figura 23 - Perfil de H₂ extrapolado entre as malhas N4 e N5 com barras de erro no arraste.

Para complementar a análise dos erros obtidos no estudo de convergência de malha é exposto na Tabela 9 os valores dos índices de convergência de malha, GCI, mínimos, máximos e médios relativos a comparação entre os pares de malhas, neste caso, comparando as malhas N1 e N2 resultando o GCI_{21} , N2 e N3, GCI_{32} e assim consecutivamente entre as demais malhas. Dessa forma, podemos observar que o erro entre as malhas N2 e N3 é a que apresenta o menor

erro médio igual a 4,36% e, o menor erro máximo igual a 6,91% quando comparadas todas as malhas, sendo analisado como variável a concentração molar do hidrogênio na zona de arraste do reator.

Tabela 9 - Valores absolutos de GCI mínimos, máximos e médios entre as malhas para o arraste.

	GCI_{21}	GCI_{32}	GCI_{43}	GCI_{54}
mínimo	0,0059	0,0160	0,0014	0,0017
máximo	0,2192	0,0691	0,1047	0,1618
médio	0,1336	0,0436	0,0440	0,0845

De forma análoga foram realizados os cálculos para a zona de reação. A Figura 24 dispõe da comparação entre as concentrações molares de CH_4 das 5 (cinco) malhas.

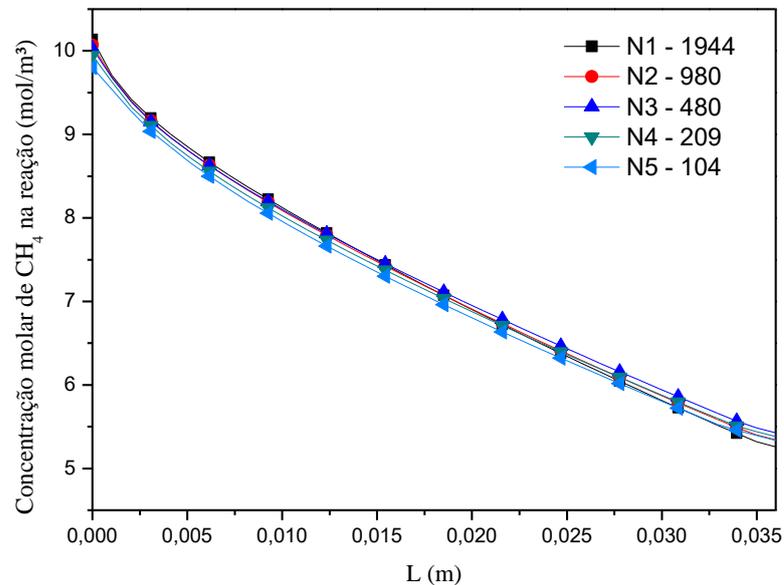


Figura 24 - Perfis de concentração molar do CH_4 no meio reacional.

E os valores das ordens de precisão, p , para o meio reacional comparando as malhas N1 e N2, variaram entre 1,0654 e 4,5897 e apresentou um valor médio, $p_{médio} = 2,8710$. A Figura 25 expõe o perfil concentração molar de CH_4 extrapolado entre as malhas N1 e N2 com os valores de GCI em forma de barras de erro.

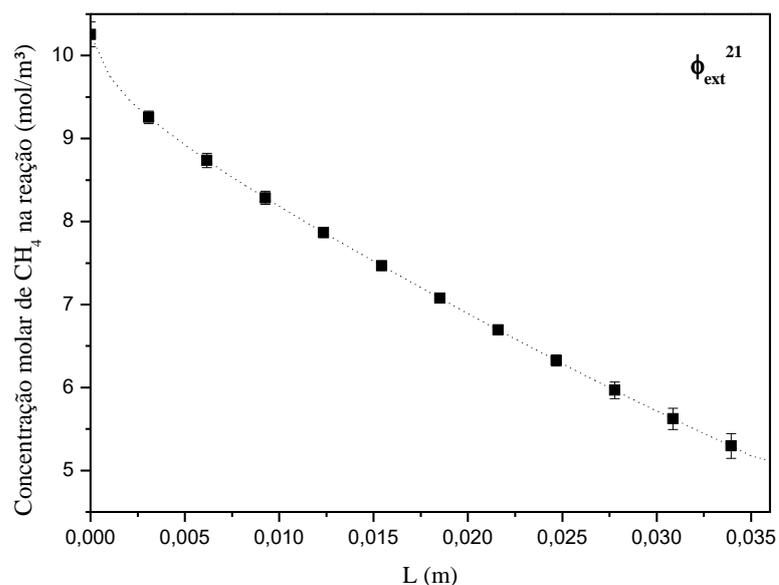


Figura 25 - Perfil de concentração molar do CH₄ extrapolado entre as malhas N1 e N2 com barras de erro no meio reacional.

Enquanto os valores das ordens de precisão, p , para o meio reacional comparando as malhas N2 e N3, variaram entre 1,278 e 4,7554 e apresentando um valor médio, $p_{médio} = 2,7585$. A Figura 26 mostra o perfil concentração molar de CH₄ extrapolado entre as malhas N2 e N3 com os valores de GCI em forma de barras de erro.

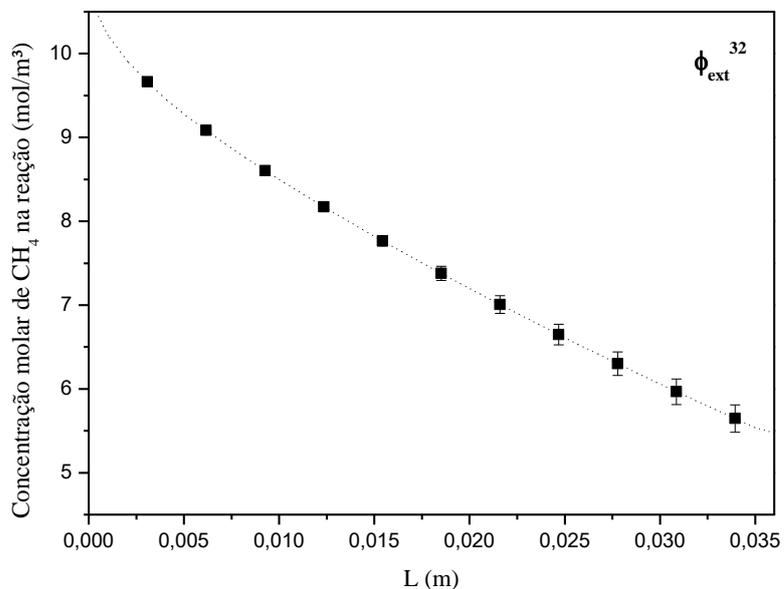


Figura 26 - Perfil de concentração molar do CH₄ extrapolado entre as malhas N2 e N3 com barras de erro no meio reacional.

A Figura 27 apresenta o perfil da concentração molar do CH₄ extrapolado entre as malhas N3 e N4. Os valores das ordens de precisão variaram entre 1,7544 e 4,3894 e apresentou um valor médio, $p_{m\u00e9dio} = 2,4497$.

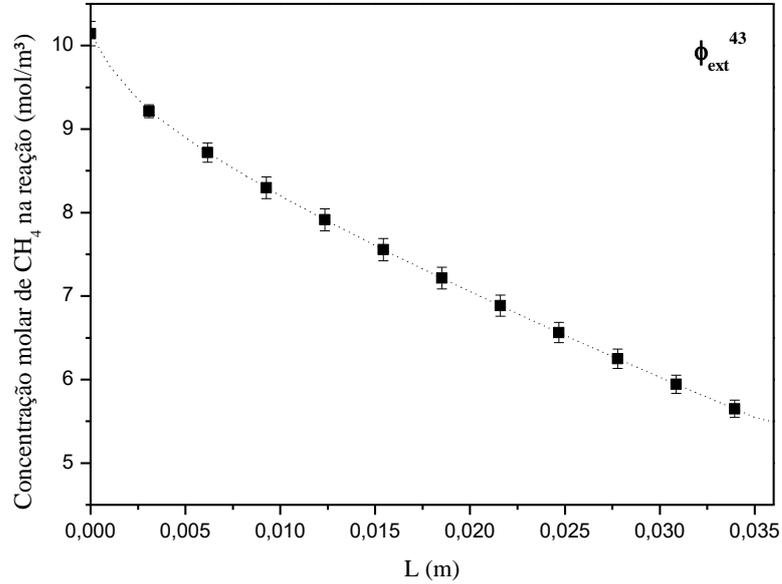


Figura 27 - Perfil de concentração molar do CH₄ extrapolado entre as malhas N3 e N4 com barras de erro no meio reacional.

A Figura 28 dispõe o perfil da concentração molar do CH₄ extrapolado entre as malhas N4 e N5. Com valores das ordens de precisão entre 2,5734 e 6,8932 e $p_{m\u00e9dio} = 2,9744$.

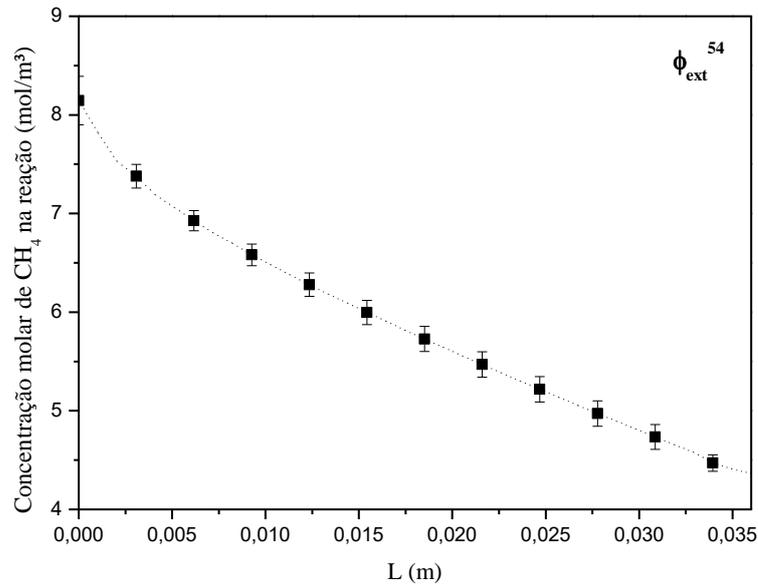


Figura 28 - Perfil de concentração molar do CH₄ extrapolado entre as malhas N4 e N5 com barras de erro no meio reacional.

Da mesma forma explanada na Tabela 9, a Tabela 10 demonstra os valores dos índices de convergência de malha, GCI, mínimos, máximos e médios analisando a concentração molar

de metano na zona de reação. Observando que o erro entre as malhas N1 e N2 é a que apresenta o menor erro médio igual a 1,19% e entre as malhas N3 e N4 há o menor erro máximo igual a 1,86% quando comparadas todas as malhas.

Tabela 10 - Valores absolutos de GCI mínimos, máximos e médios entre as malhas para a zona de reação.

	GCI₂₁	GCI₃₂	GCI₄₃	GCI₅₄
mínimo	0,0004	0,0000	0,0084	0,0115
máximo	0,0344	0,0328	0,0186	0,0301
médio	0,0119	0,0128	0,0162	0,0209

Afim de analisar qual a melhor malha a ser utilizada na modelagem e otimização do problema proposto também foram avaliados outros fatores inerente ao software ANSYS/CFX®, sendo estes o número de iterações (#iter) realizadas por cada malha para solucionar o problema, com critério de convergência RMS (*Root Mean Square*) para as equações de massa, movimento e turbulência menor que $1 \cdot 10^{-5}$ e o tempo real de solução do problema. A Tabela 11 demonstra os respectivos valores para cada malha estudada.

Tabela 11 - Número de iterações e tempo de solução para cada malha.

	N1	N2	N3	N4	N5
# elementos	1944	980	480	209	104
# iterações	719	236	211	779	1097
tempo (hh:mm:ss)	00:04:45	00:01:33	00:01:15	00:05:18	00:08:09

Enfim, para a zona de arraste foi estimado um valor médio de $GCI = 4,36\%$ e para o meio reacional $GCI = 1,28\%$ entre as malhas N2 e N3, indicando uma boa convergência ao longo do reator para os refinamentos das malhas. Percebe-se que na Figura 19 que os perfis de concentração molar de hidrogênio permeado divergem suavemente da malha mais refinada (N1) comparando com as outras malhas, sendo que a malha N3 é a que mais se aproxima do perfil da malha N1 e, a Figura 24 mostra que os perfis de concentrações molares não divergem significativamente quando comparadas às 5 (cinco) malhas, portanto, vale ressaltar a importância de analisar as variáveis contidas na Tabela 11, observando que a malha N3 apresentou o menor número de iteração para solucionar o problema e conseqüentemente o menor tempo de resolução. Por estes motivos, podemos confirmar o uso da malha N3 com 480 elementos como a melhor malha para a simulação do reator com membrana por ser representativa e apresentar menor esforço computacional.

4.2 VALIDAÇÃO DO MODELO

A validação do modelo proposto foi realizada utilizando dados experimentais apresentados por Shu *et al.* (1994).

Os objetivos do trabalho de Shu *et al.* (1994) foram os seguintes: preparação da membrana de liga de paládio e prata suportada em aço inoxidável e realização de alguns testes de reação, como, por exemplo, o estudo de efeitos de algumas variáveis como: temperatura do reator, pressão do reator e razão de alimentação entre vapor d'água e metano na conversão do reator. O reator utilizado no trabalho de Shu *et al.* (1994) é esquematizado pela Figura 29.

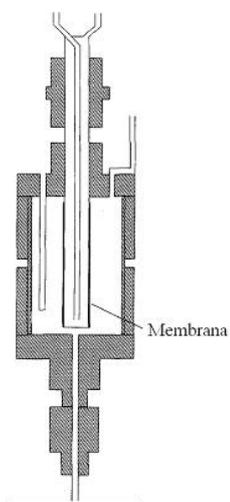


Figura 29 - Esquema do reator utilizado por Shu *et al.* (1994).

A reação de reforma a vapor do metano foi conduzida entre as temperaturas de 300-500 °C, a pressão típica de 136 kPa. A mistura metano e hélio, a uma vazão de 42 cm³/min. Os dados de conversão de metano em função das outras variáveis foram retirados de Shu *et al.* (1994), com o auxílio do software *ScanIt*.

Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 30, 31 e 32. A Figura 30 demonstra a conversão de metano em função da pressão de operação, variando a pressão entre a faixa de 149 a 202 kPa, mantendo a temperatura de operação, $T_r = 500^\circ\text{C}$, pressão na zona de arraste, $P_p = 101,325$ kPa, razão molar de alimentação vapor d'água-metano, $RVM = 3$ e vazão volumétrica do gás de arraste, $F_{\text{He}} = 40$ cm³/min.

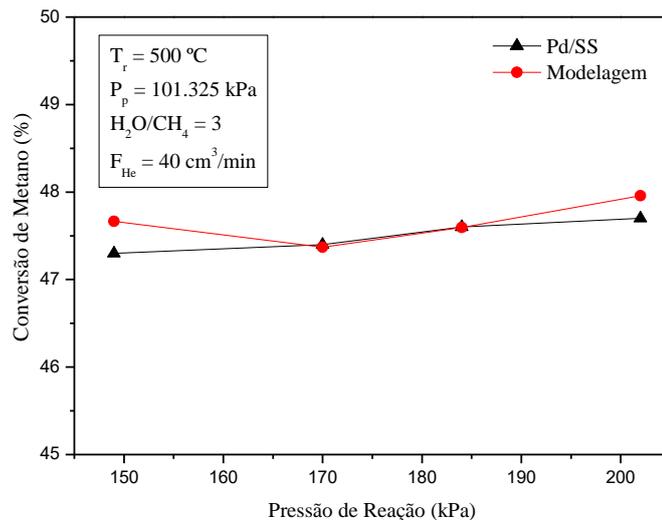


Figura 30 - Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu *et al.* (1994), a diferentes pressões.

Na Figura 30 é mostrada a conversão de metano obtida neste trabalho e a conversão experimental obtida por Shu *et al.* (1994). Observa-se que as conversões são mais próximas (simulada e experimentalmente) para valores intermediários de pressão e com aumento da pressão os valores simulados apresentam um ligeiro aumento, ao passo que os valores experimentais apresentam uma pequena redução.

A Figura 31 demonstra a conversão de metano em função da temperatura de operação, variando entre 300 e 500°C, mantendo a pressão de operação, $P_r = 136$ kPa, pressão na zona de arraste, $P_p = 101,325$ kPa, razão (vapor d'água)/(metano), RVM = 3 e vazão volumétrica do gás de arraste, $F_{He} = 40$ cm³/min.

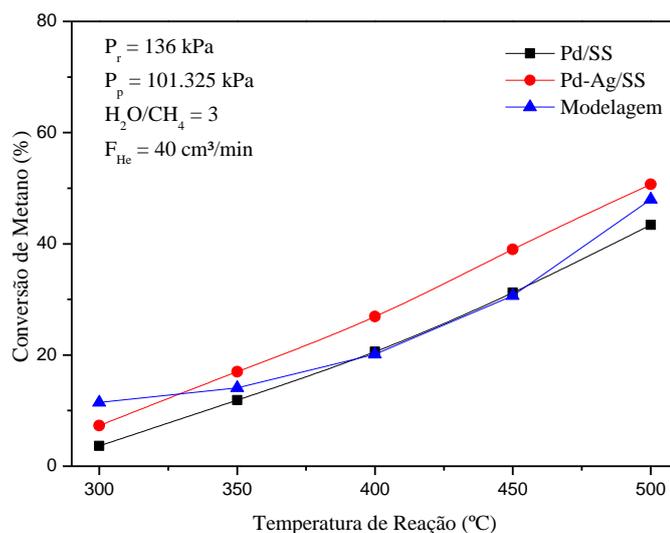


Figura 31 - Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu *et al.* (1994), a diferentes temperaturas.

Na Figura 31 os valores experimentais reportados por Shu *et al.* (1994) foram obtidos em dois tipos de reatores, o primeiro reator utilizava uma membrana de paládio e o segundo utilizava uma membrana de liga de paládio e prata. Segundo Iulianelli *et al.* (2014), as membranas de liga de paládio e prata apresentam uma maior permeabilidade para o hidrogênio, o que pode ser notado na maior conversão de metano obtida para o reator com membrana de liga de paládio e prata. Os valores de conversão de metano obtidos pela simulação ficaram intermediários aos valores obtidos experimentalmente nos reatores com os dois tipos diferentes de membrana. A cinética implementada no modelo levou a valores próximos a membrana de Pd-Pt nas temperaturas de 300 e 500 °C e bastante próximos a membrana de Pd nas temperaturas intermediárias.

A Figura 32 expõe a conversão de metano em função da razão (vapor d'água)/(metano), variando entre 2 e 4, mantendo a temperatura de operação, $T_r = 500$ °C, a pressão de operação, $P_r = 136$ kPa, pressão na zona de arraste, $P_p = 101,325$ kPa e vazão volumétrica do gás de arraste, $F_{He} = 40$ cm³/min.

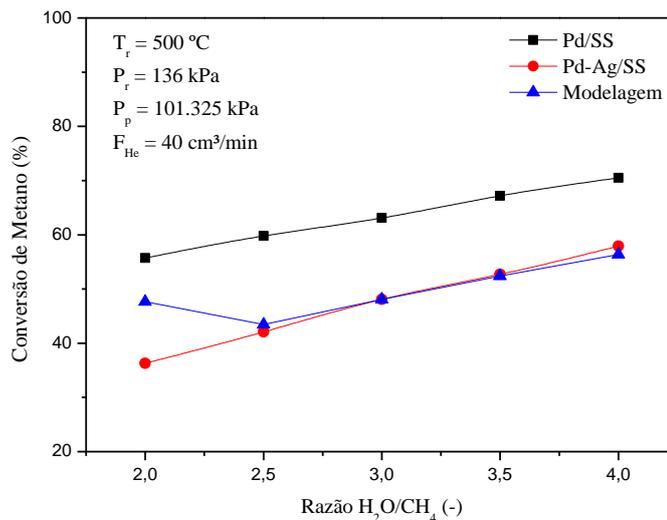


Figura 32 - Comparação entre a conversão de metano obtida pelo modelo e a conversão de metano obtida experimentalmente por Shu *et al.* (1994), a diferentes RVM.

Quanto à razão de vapor d'água e metano observa-se que para RVM = 2 é obtido um valor intermediário entre os dois tipos de membrana e que para os demais valores da razão a modelagem se aproxima dos valores experimentais do reator com membrana de Pd-Pt.

A validação do modelo mostrou que a simulação descreve bem os resultados experimentais alternando as principais variáveis operacionais, portanto, o modelo desenvolvido pode ser utilizado para a realização de estudos paramétricos e otimização do problema. E também uma possível mudança de configuração do reator, por exemplo, testar fluxo

contracorrentes, inverter a posição geométrica da zona reacional com a zona de arraste, alterar o projeto do reator (modificando diâmetro e comprimento).

4.3 ESTUDO PARAMÉTRICO

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 com membrana para produção de hidrogênio, a partir da reforma a vapor do metano, são: a vazão de alimentação do metano; a vazão de gás de arraste; a relação entre a alimentação de metano e a massa de catalisador; a massa de catalisador; a relação entre a alimentação de metano e a área de permeação da membrana; a área de permeação da membrana; a relação entre a alimentação de vapor d'água e metano; a pressão do meio reacional; e a temperatura de operação.

Neste trabalho foram escolhidas as três últimas variáveis citadas acima para serem 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.

4.3.1 Efeitos da Pressão

No presente trabalho, foi utilizada a faixa de pressão entre 121,325 e 506,625 kPa, no estudo do efeito da pressão na conversão do metano e na recuperação do hidrogênio, mantendo-se a temperatura operacional em 773,15 K e a razão de alimentação vapor d'água-metano em 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 33. 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 com 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).

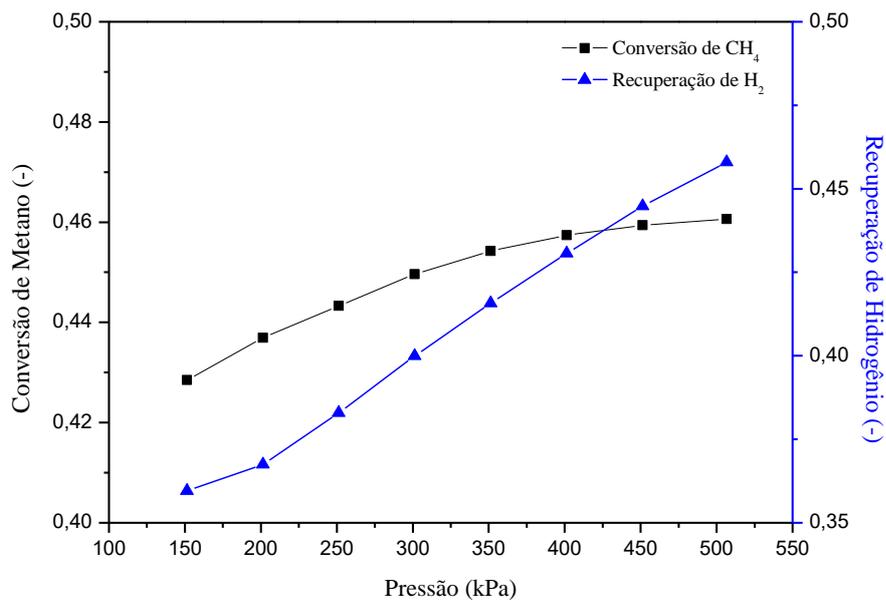


Figura 33 - Efeito da pressão sobre a conversão de CH₄ e recuperação de H₂.

A Figura 34 mostra os perfis de conversão de metano ao longo do reator nas diversas pressões e a Figura 35 os perfis de recuperação de hidrogênio.

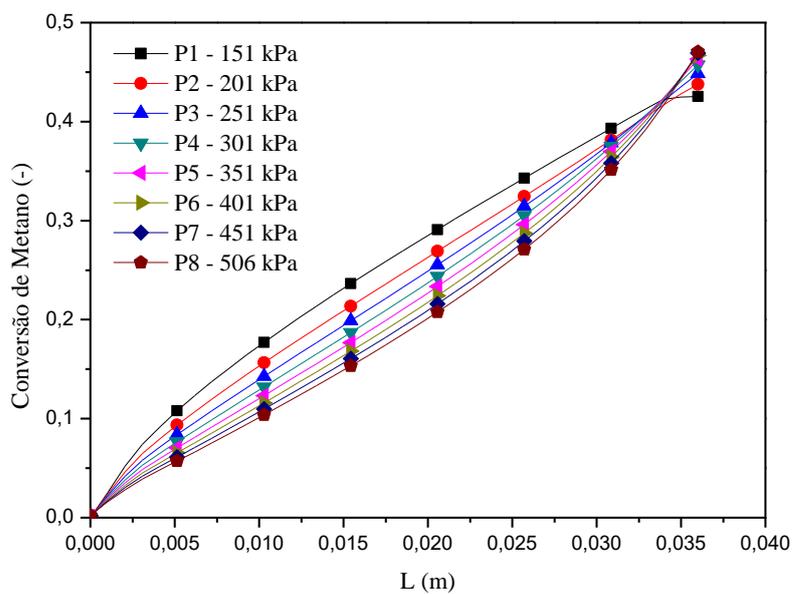


Figura 34 - Perfis de conversão de metano ao longo do reator a diferentes pressões.

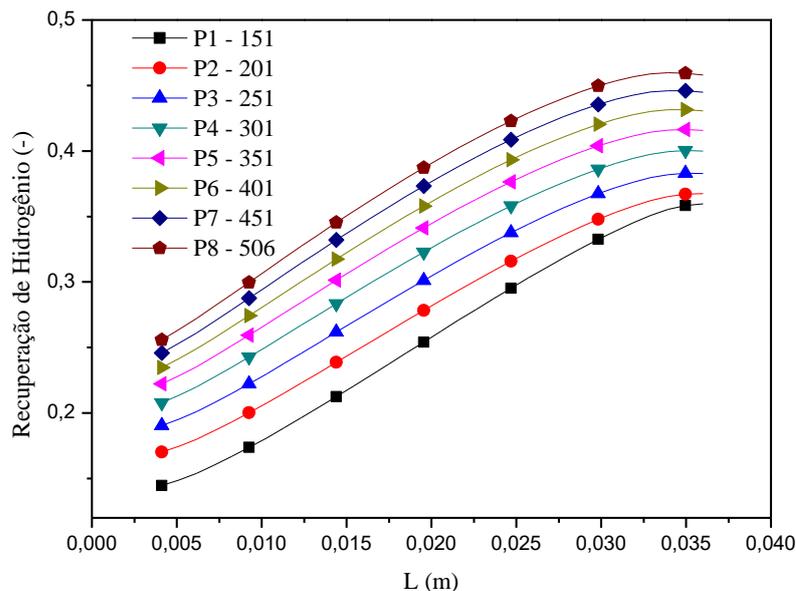


Figura 35 - Perfis de recuperação de hidrogênio ao longo do reator a diferentes pressões.

Em um reator com 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).

4.3.2 Efeitos da Temperatura

No presente trabalho variou-se a temperatura de operação do reator entre 573,15 e 873,15 K mantendo a pressão de operação a 136 kPa e a razão de alimentação vapor d'água-metano igual a 3, a fim de verificar a influência desta variável tanto na conversão de metano, quanto na recuperação de hidrogênio. Os comportamentos de tais variáveis são mostrados pela Figura 36. Quanto maior a temperatura, maiores serão a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio para esse modelo isotérmico e isobárico. 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.

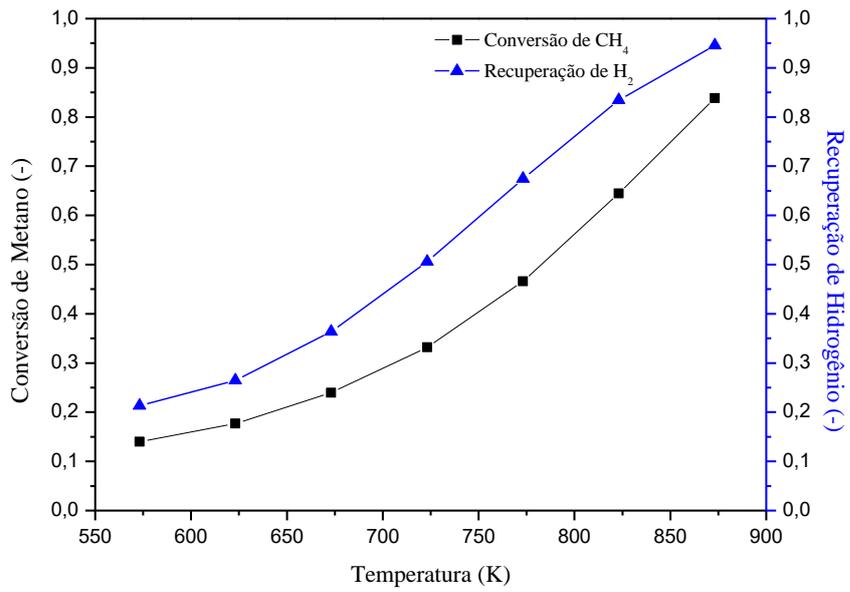


Figura 36 - Efeito da temperatura sobre a conversão de CH₄ e recuperação de H₂.

A Figura 37 mostra os perfis de conversão de metano ao longo do reator nas diversas temperaturas e a Figura 38 os perfis de recuperação de hidrogênio.

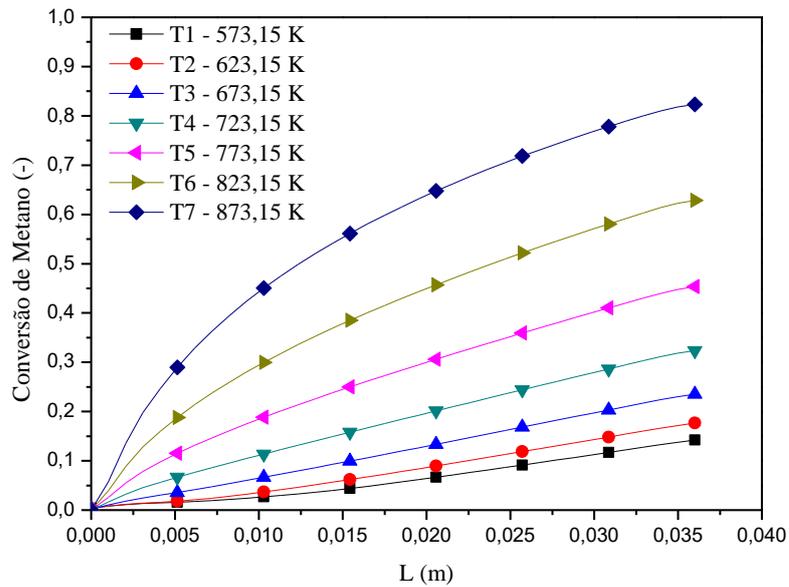


Figura 37 - Perfis de conversão de metano ao longo do reator a diferentes temperaturas.

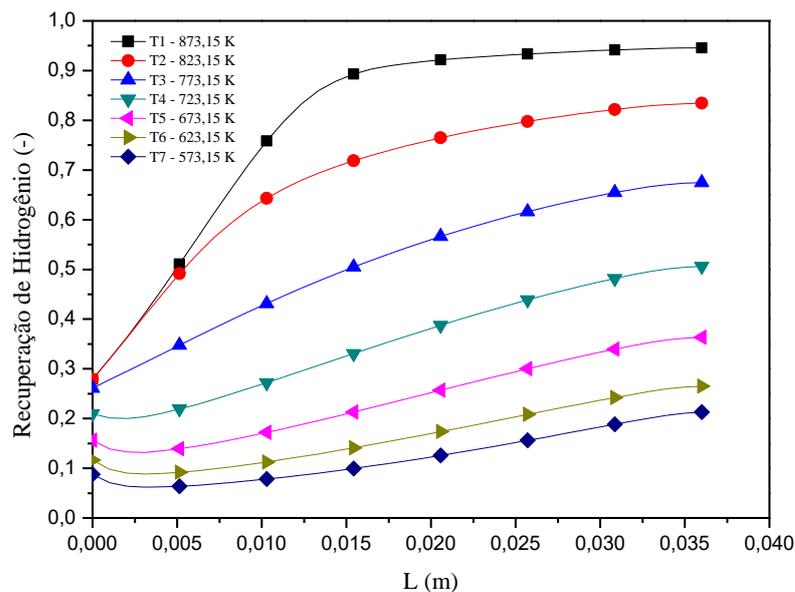


Figura 38 - Perfis de recuperação de hidrogênio ao longo do reator a diferentes temperaturas.

4.3.2 Efeitos da Razão de alimentação vapor d'água-metano

No estudo do efeito da razão de alimentação do vapor d'água-metano sobre a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio, utilizou-se uma faixa de RVM de 2-6, mantendo a temperatura e pressão de operação 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 39. À medida que a razão H_2O/CH_4 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, conseqüentemente, a permeação. 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 RVM menores que 2,5 na prática, segundo Shu *et al.* (1994), implicam a formação de CO e seus conseqüentes problemas causados à membrana e ao catalisador. Entretanto, analisando a soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio, conforme a Figura 40, observa-se que a função soma, em geral, aumenta com o aumento da razão de alimentação vapor d'água/metano.

Com o valor RVM = 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 RVM = 2 ocorreu o inverso, com valor de conversão de metano de 40,91% e recuperação de hidrogênio 42,77% como é demonstrado na Figura 39.

A Figura 41 apresenta os perfis de conversão de metano ao longo do reator nas diversas razões de alimentação H_2O/CH_4 e a Figura 42 os perfis de recuperação de hidrogênio.

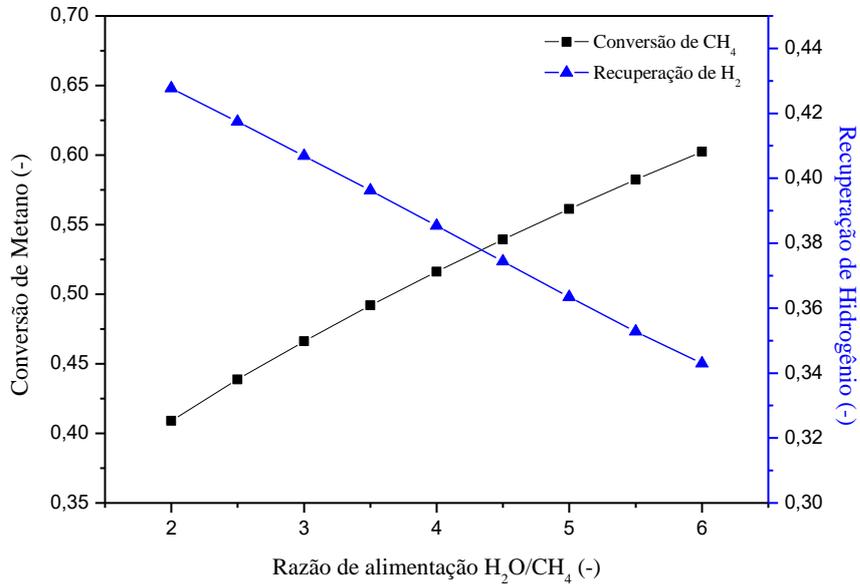


Figura 39 - Efeito da razão H_2O/CH_4 sobre a conversão de CH_4 e recuperação de H_2 .

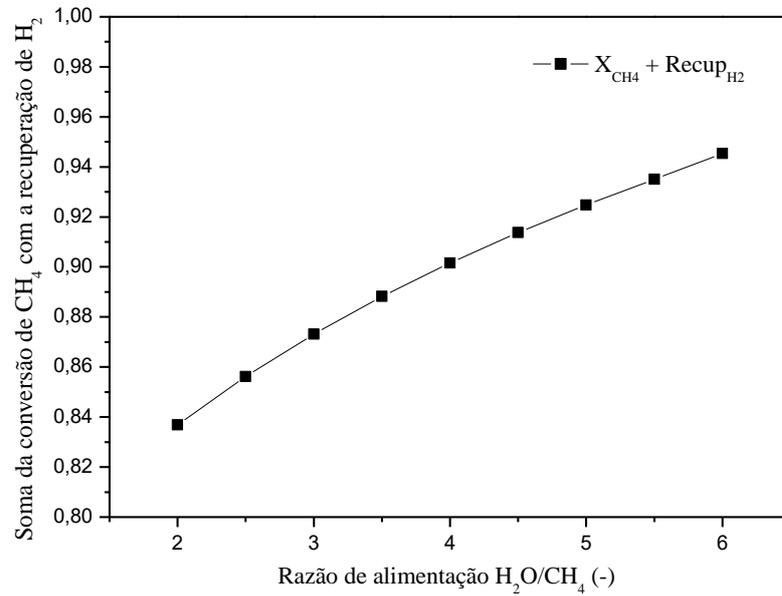


Figura 40 - Efeito da razão H_2O/CH_4 sobre a soma da conversão de CH_4 e recuperação de H_2 .

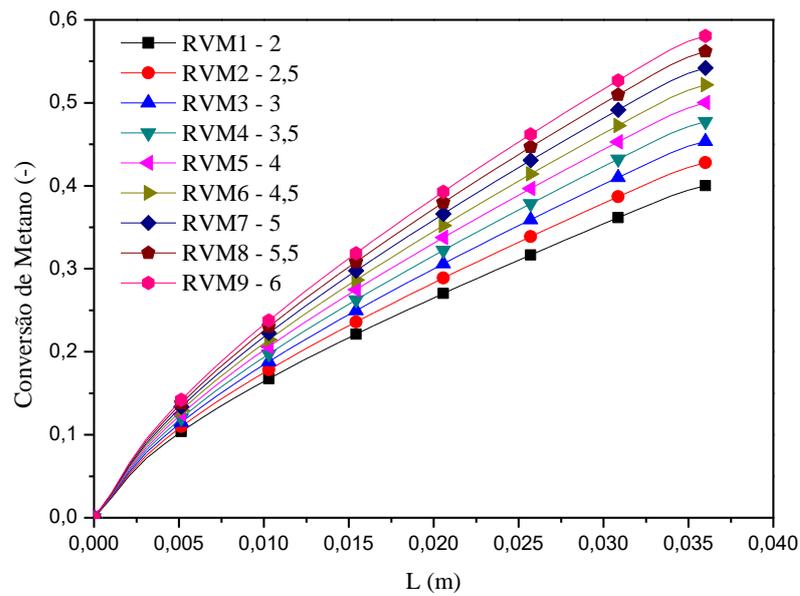


Figura 41 - Perfis de conversão de metano ao longo do reator a diferentes RVM.

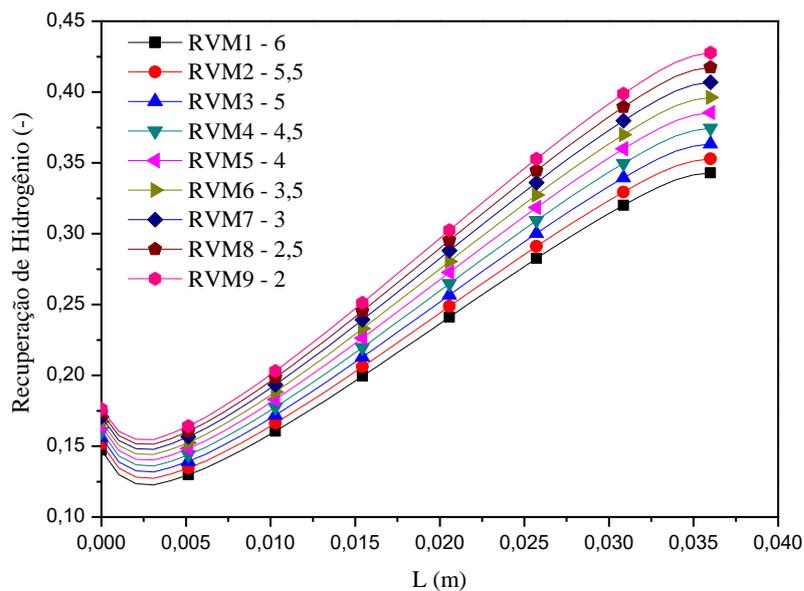


Figura 42 - Perfis de recuperação de hidrogênio ao longo do reator a diferentes RVM.

4.3.3 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 (T) e pressão (P) operacional do reator e razão molar de alimentação vapor d'água-metano (RVM), percebe-se os melhores valores encontrados para cada um destes parâmetros seriam: $T = 873,15 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 506,625 \text{ kPa}$ e $RVM = 6$, respeitando os limites de operação estabelecidos para o reator com membrana. Contudo, uma abordagem paramétrica, não pode ser citado como um estudo de otimização,

seria apenas utilizado para se verificar a robustez do modelo matemático e a coerência dos resultados obtidos. As condições citadas acima 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 que 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. As Figuras 43 e 44 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.

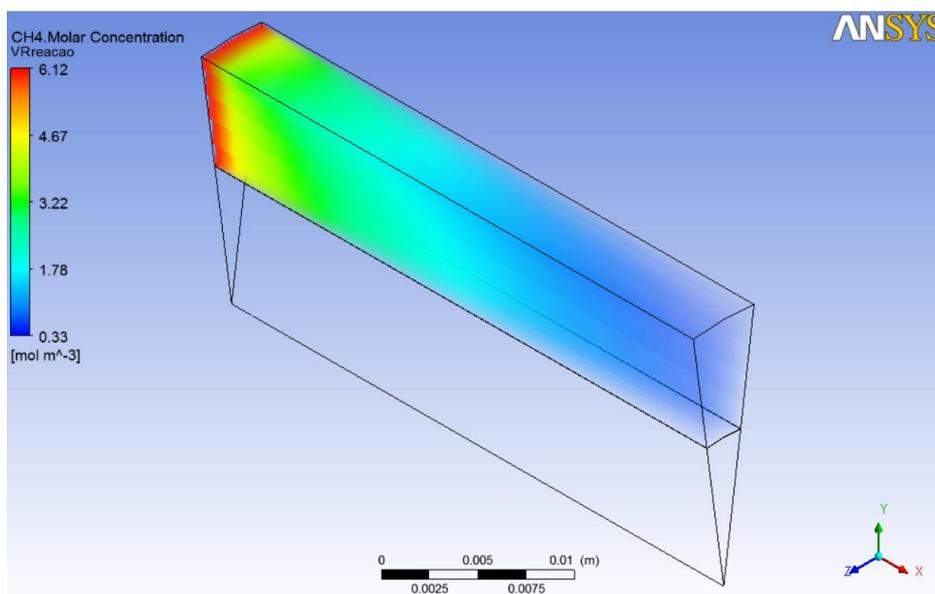


Figura 43 - Distribuição de metano no reator.

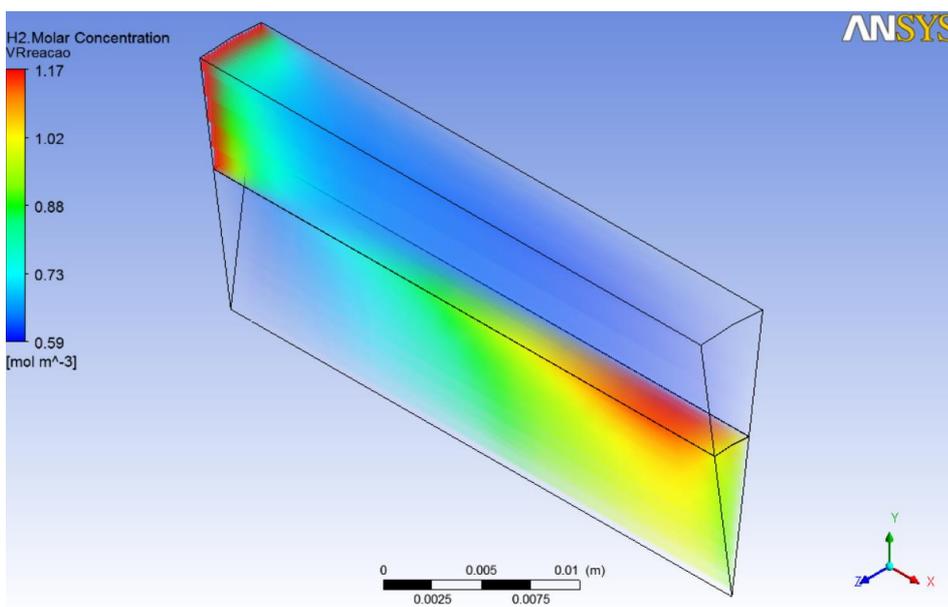


Figura 44 - Distribuição de hidrogênio no reator.

4.3 OTIMIZAÇÃO PELO MÉTODO DE ENXAME DE PARTÍCULA

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.

O algoritmo utilizado neste trabalho foi uma adaptação do código em Fortran criado por Santos (2009) que fez a otimização de um processo pultrusão, otimizando as taxas de calor utilizadas em cada resistência neste processo.

No trabalho de Santos (2009) as variáveis independentes eram as taxas de calor e como variável de resposta o grau de cura do polímero em questão, e através destas variáveis a função objetivo era calculada uma função custo que era minimizada pelo algoritmo.

No atual trabalho tais variáveis foram adaptadas, utilizando como variáveis independentes a pressão, a temperatura de operação e a razão molar de alimentação vapor d'água-metano, chamadas no código de V1, V2 e V3 respectivamente. E como variáveis de respostas a minimização de metano no meio reacional, a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio, neste caso foram utilizadas cada variável de resposta como função objetivo do problema do reator com membrana a ser otimizado.

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 12.

Tabela 12 - 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 o 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 13, 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 13 - 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

Nota-se que os valores encontrados pela 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. A Figura 45 mostra a distribuição da concentração molar de metano no meio reacional e a Figura 46 o perfil de conversão de metano ao longo do reator.

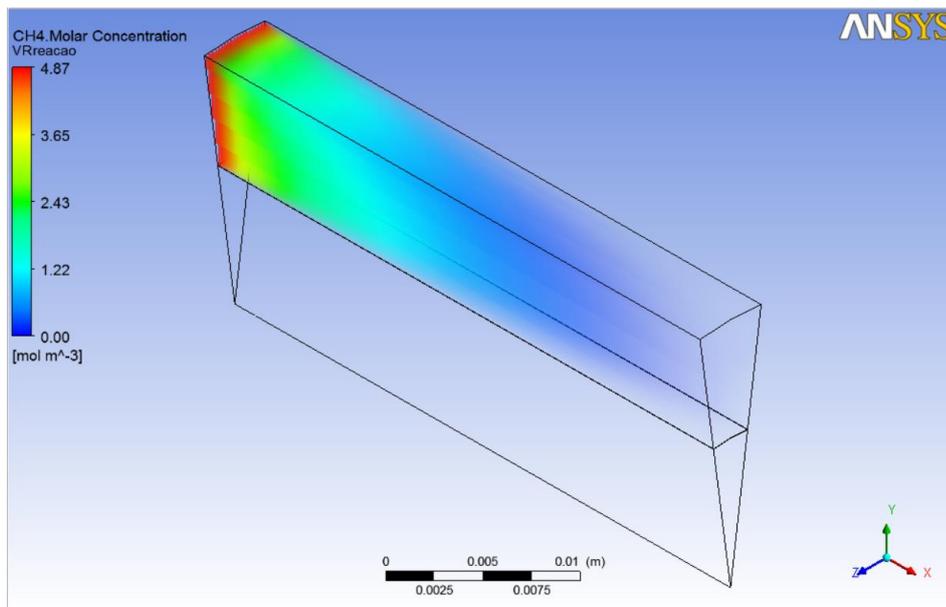


Figura 45 – Distribuição da concentração molar de metano nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\min(CH_4)$ e $\max(X_{CH_4})$.

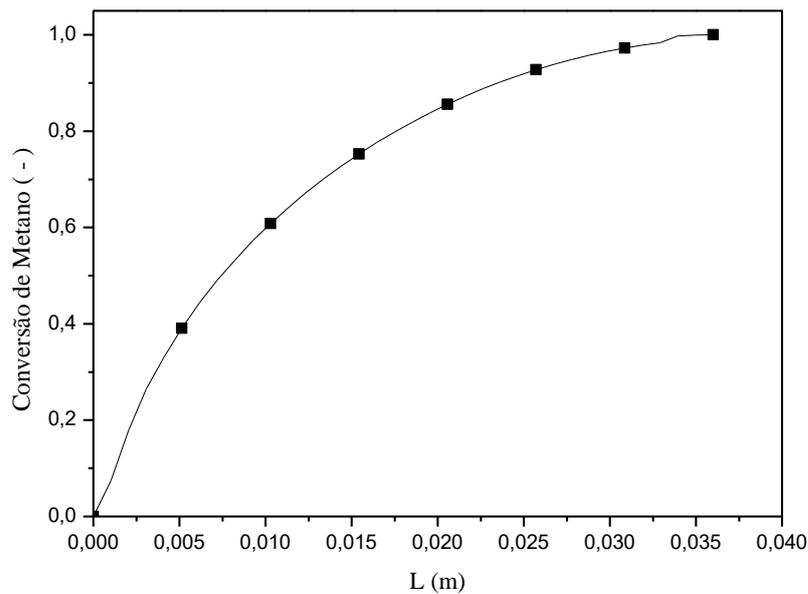


Figura 46 - Perfil de conversão de metano ao longo do reator nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\min(CH_4)$ e $\max(X_{CH_4})$.

Quando comparado a Figura 45 com a Figura 43 percebe que teor de metano distribuído ao longo do reator é consumido mais rapidamente nas condições operacionais estimadas pelo algoritmo de otimização. Além de determinar uma condição mais branda operacionalmente, sendo que a pressão estimada pelo PSO foi de 121,325 kPa contra 506,625 kPa sugerido como a melhor condição. E analisando os dados da Figura 46 a conversão de metano obtida pela melhor condição no estudo paramétrico (89,65 %) é alcançada no comprimento igual a 0,023 m do reator modelado com as condições operacionais ótimas estimada pelo PSO para a $\min(CH_4)$ e $\max(X_{CH_4})$.

Com as condições ótimas para a maximização da recuperação de hidrogênio foi gerado a Figura 47 e a mesma quando comparada com a Figura 44 percebe-se que a permeação do hidrogênio é notoriamente maior e antes da metade do comprimento do reator quase que todo o hidrogênio produzido é permeado (conforme mostrado na Figura 48), elevando dessa forma a recuperação de hidrogênio e semelhantemente como ocorreu com a maximização da conversão de metano, as condições operacionais são mais brandas, neste caso em particular, tanto a pressão com a temperatura são menores que as sugeridas como melhores condições de operação no estudo paramétrico. A recuperação de hidrogênio obtida com as melhores condições foi alcançada com as condições estimada pelo PSO no comprimento de 0,012 m. E a recuperação de 100% do hidrogênio foi atingida a partir de 0,017 m do reator como mostrada

na Figura 48. Dessa forma, podemos afirmar quão eficiente é a otimização pelo método de enxame de partícula.

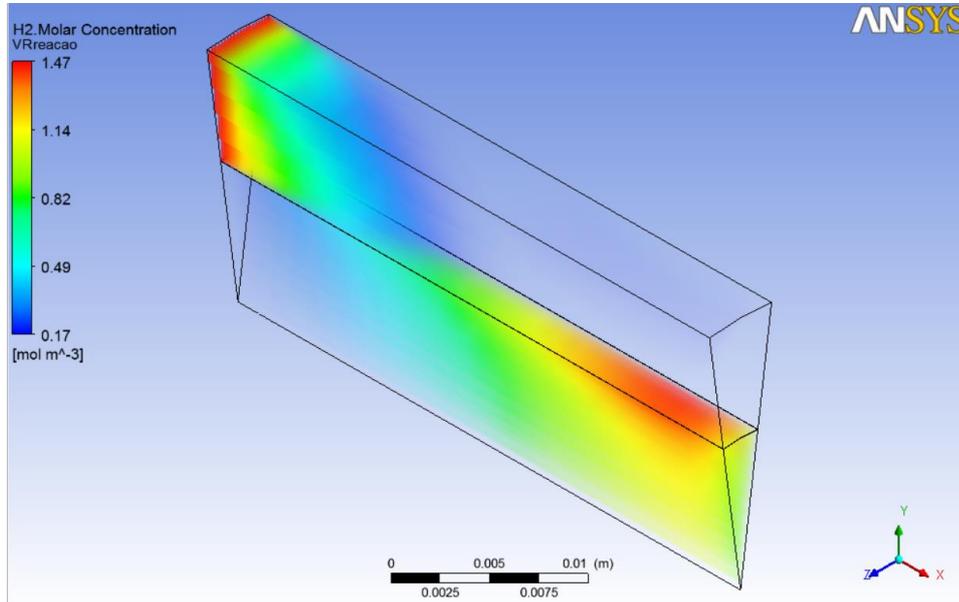


Figura 47 – Distribuição da concentração molar de hidrogênio ao longo do reator nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\max(Y_{H_2})$.

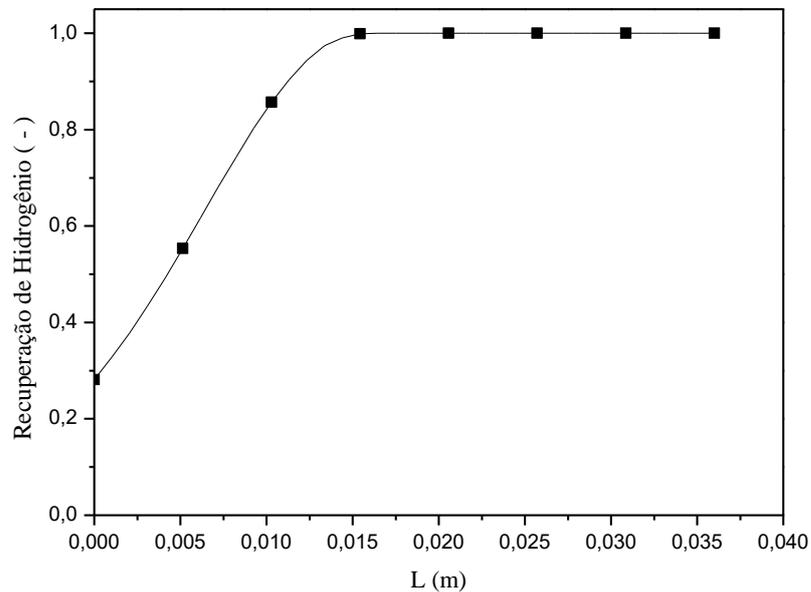


Figura 48 - Perfil de recuperação de hidrogênio ao longo do reator nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\max(Y_{H_2})$.

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 proposta uma nova função objetivo que satisfaz 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. Da mesma forma que as funções anteriores, o algoritmo foi executado 3 (três) vezes e obtido resultados idênticos para todas as execuções e tais resultados são expostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores ótimos globais da maximização da soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio pelo PSO.

	V1	V2	V3	f_{obj}
$max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$	121,325	826,32	2,77	1,9997

A Figura 49 mostra os perfis de conversão de metano e recuperação de hidrogênio, a Figura 50 a distribuição de concentração molar de metano e a Figura 51 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.

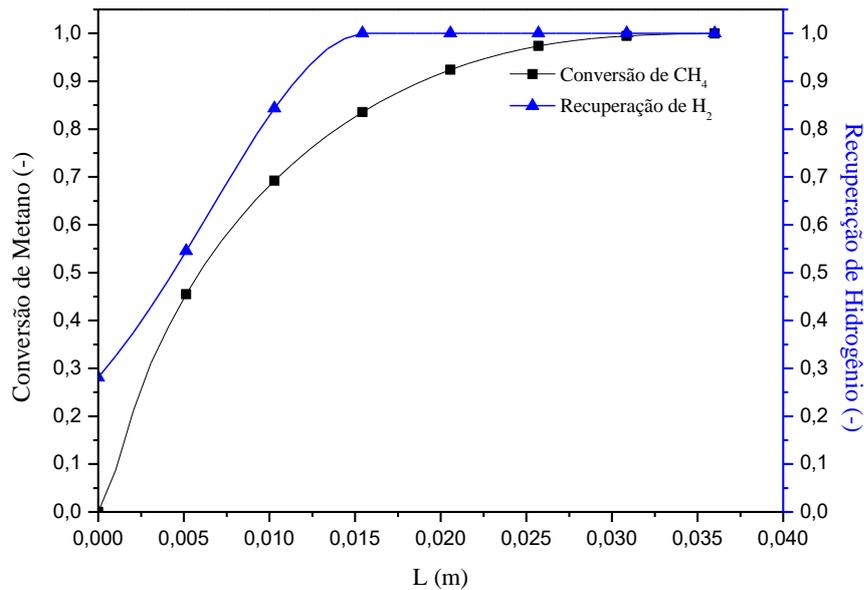


Figura 49 - Perfis de conversão de metano e recuperação de hidrogênio nas condições operacionais estimada pelo PSO para a $max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$.

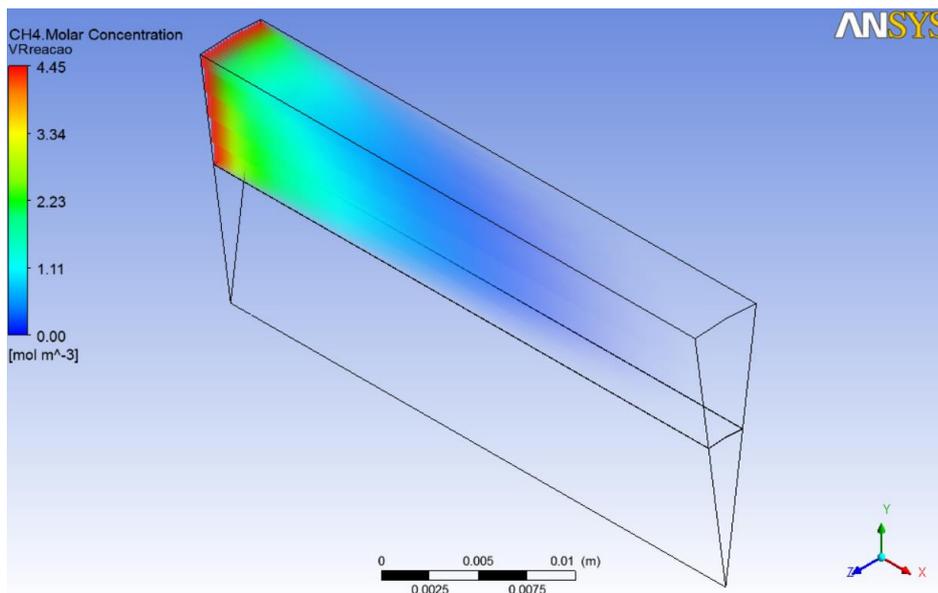


Figura 50 – Distribuição da concentração molar de metano nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$.

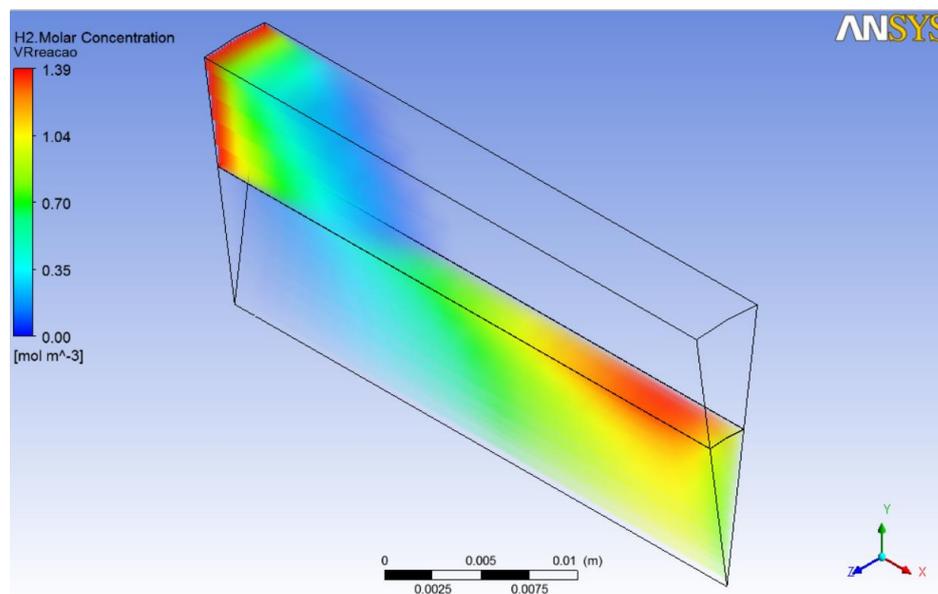


Figura 51 – Distribuição da concentração molar de hidrogênio ao longo do reator nas condições operacionais estimadas pelo PSO para a $\max(X_{CH_4} + Y_{H_2})$.

Através da otimização a função objetivo sendo a soma da conversão de metano com a recuperação de hidrogênio, os resultados das variáveis operacionais obtidos são valores de temperatura (826,50 K) e razão molar de alimentação vapor d'água-metano (2,77) menor que os estimados com as funções objetivos com a conversão e recuperação independentes.

Dessa forma podemos concluir que os resultados obtidos com esta última proposta de função objetivo atende de forma geral ao objetivo de um projeto de reator com membrana para produção de hidrogênio, onde o metano é convertido completamente em gás carbônico e hidrogênio e o sistema reator-membrana executa a permeseletividade do produto desejado.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Esta dissertação teve como objetivo propor uma ferramenta baseada em CFD para a otimização de um reator com membrana para produção de hidrogênio através do método de enxame de partícula implementado na linguagem de programação Fortran integrando-a com o ANSYS/CFX[®].

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 e condições operacionais adotadas.

O estudo de malha realizado apresentou-se bastante útil, tanto por mostrar que as malhas com diferentes refinamentos levam a resultados com uma faixa de erros consideráveis, dessa forma reduzindo o esforço computacional, e com a escolha de malha mais apropriada foi possível reduzir 4 vezes o tempo gasto para cada execução do problema modelado, quando comparado com a malha mais refinada.

A validação do problema foi realizada conforme os dados experimentais disponíveis no trabalho de Shu *et al.* (1994). A modelagem descreveu muito bem os resultados experimentais, podendo usar o modelo proposto como um simulador de um reator com membrana.

Ainda foi possível avaliar a influência das principais variáveis de processo sobre a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio através de um estudo paramétrico, observando que os valores tomados como melhor condição operacional obtiveram um aumento de 48,62% na conversão de metano e 52,06% na recuperação de hidrogênio baseado na condição padrão de operação.

Além disso, 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%.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme estudado nesta dissertação, ainda há poucos trabalhos realizados sobre a otimização do reator com membrana pelo método de enxame de partícula. Acredita-se que este trabalho possa contribuir para estudos futuros sobre otimização desse processo e possíveis aplicações em processos industriais no Brasil. Para o aprimoramento deste estudo tem-se como sugestões:

- i) Realizar o estudo do reator não-isotérmico e não-isobárico;
- ii) Comparar fluxos cocorrentes e contracorrentes;
- iii) Realizar um estudo de otimização do projeto do reator, invertendo a zona de reação para a região central do reator e a zona de arraste para a região anular comparando com o modelo apresentado neste trabalho;
- iv) Verificar produtividade do reator com geometrias diferentes, aumentando o comprimento e a diâmetro, avaliando juntamente o fator econômico para a produção do reator.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALI, M. M.; KAELO, P. Improved particle swarm algorithms for global optimization. **Applied Mathematics and Computation**. v. 196, p. 578-593, 2008.
- 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.
- BOZ, Z.; ERDOGDU, F.; TUTAR, M. Effects of mesh refinement, time step size and numerical scheme on the computational modeling of temperature evolution during natural-convection heating. **Journal of Food Engineering**. vol. 123, p. 8–16, 2014.
- BRIGUGLIO, N.; ANDALORO, L.; FERRARO, M.; BLASI, A.; DISPENZA, G.; MATTEUCCI, F.; BREEDVELD, L.; ANTONUCCI, V. Renewable Energy for Hydrogen Production and Sustainable Urban Mobility”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9996-10003, 2010.
- BUSCA, G.; COSTANTINO, U.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; RESINI, C.; SISANI, M. Nickel Versus Cobalt Catalysts for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming: Ni-Co-Zn-Al Catalysts from Hydrotalcite-Like Precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5356-5366, 2010.
- CHAKRABARTI, R.; KRUGER, J. S.; HERMANN, R. J.; BLASS, S. D.; SCHMIDT, L. D. Spatial profiles in partial oxidation of methane and dimethyl ether in an autothermal reactor over rhodium catalysts. **Applied Catalysis A: General**. vol. 483, p. 97–102, 2014.
- 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.
- COOKE, J. J.; ARMSTRONG, L. M.; LUO, K. H.; GU, S. Adaptive mesh refinement of gas–liquid flow on an inclined plane. **Computers and Chemical Engineering**. vol. 60, p. 297–306, 2014.
- DORIGO, M.; STÜTZLE, T. In: GENDREAU, M.; POTVIN, J.-Y. **Handbook of Metaheuristics**, 2 ed., cap. 8, New York: Springer, 2010, 649 p.
- EÇA, L.; HOEKSTRA, M. A procedure for the estimation of the numerical uncertainty of CFD calculations based on grid refinement studies. **Journal of Computational Physics**. vol. 262, p. 104–130, 2014.

FARSI, M.; JAHANMIRI, A.; RAHIMPOUR, M. R. Optimal conditions of isobutane dehydrogenation in radial flow moving bed hydrogen-permeable membrane reactors to enhance isobutene and hydrogen production. **Chemical Engineering and Processing**. vol. 75, p. 126–133, 2014.

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

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.

GUIL-LÓPEZ, R., NAVARRO, R. M., PEÑA, M. A. Hydrogen Production by Oxidative Ethanol Reforming on Co, Ni and Cu Ex-Hydrotalcite Catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, pp. 1512-1523, 2011.

GUZIK, S. M.; WEISGRABER, T. H.; COLELLA, P.; ALDER, B. J. Interpolation methods and the accuracy of lattice-Boltzmann mesh refinement. **Journal of Computational Physics**. vol. 259, p. 461–487, 2014.

HOLLAND, J. H. **Adaptation in Natural and Artificial Systems**. Michigan: University of Michigan Press, 1975, 183p.

HOU, T.; ZHANG, S.; XU, T.; CAI, W. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO₂ catalysts in a micro-channel reactor. **Chemical Engineering Journal**. vol. 255, p. 149–155, 2014.

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.

KEIZER, K.; UHLHORN, R. J. R.; BURGGRAAF, T. J. Gas separation using inorganic membranes. In: NOBLE, R. D.; STERN, S.A. Membrane separations technology: principles and applications. **Amsterdam: Elsevier**, p.53-588, 1995.

KENNEDY, J., EBERHART, R. PARTICLE SWARM OPTIMIZATION. *Proceedings IEEE International Conference on Neural Networks*. p. 1942-1948, Perth, Australia, 1995.

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.

LAUNDER, B. E.; SPALDING, D. B. The numerical computation of turbulent flows. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**. p. 269-289, 1974.

LI, T.; GEL, A.; PANNALA, S.; SHAHNAM, M.; SYAMLAL, M. CFD simulations of circulating fluidized bed risers, part I: Grid study. **Powder Technology**. vol. 254, p. 170–180, 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.

MEN, Y.; KOLB, G.; ZAPF, R. Methanol Steam Reforming Over Bimetallic Pd–In/Al₂O₃ Catalysts in a Microstructured Reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 380, pp. 15–20, 2010.

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

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

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.

PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow**. New York: Taylor and Francis, 1980. 197 p.

RABENSTEIN, G.; HACKER, V. Hydrogen for Fuel Cells from Ethanol by Steam-Reforming, Partial-Oxidation And Combined Auto-Thermal Reforming: A Thermodynamic Analysis. **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 1293–1304, 2008.

RAHIMPOUR, M. R.; BEHJATI, H. E. Dynamic optimization of membrane dual-type methanol reactor in the presence of catalyst deactivation using genetic algorithm. **Fuel Processing Technology**. vol. 90, p. 279–291, 2009.

RANGAIAH, G. P. **Multi-objective optimization: techniques and applications in chemical engineering**. 1 ed. New Jersey, EUA: World Scientific, 2009, 435 p.

REEVES, C. R. In: GENDREAU, M.; POTVIN, J.-Y. **Handbook of Metaheuristics**, 2 ed., cap. 5, New York: Springer, 2010, 649p.

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

RIVAROLO, M.; MAGISTRI, L.; MASSARDO, A. F. Hydrogen and methane generation from large hydraulic plant: Thermo-economic multi-level time-dependent optimization. **Applied Energy**. vol. 113, p. 1737–1745, 2014.

ROACHE, P. J. Perspective: A Method for Uniform Reporting of Grid Refinement Studies. **Journal of Fluids Engineering**. vol. 116, p. 405-413, 1994.

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.

SANDE, P. C.; RAY, S. Mesh size effect on CFD simulation of gas-fluidized Geldart A particles. **Powder Technology**. vol. 264, p. 43–53, 2014.

SANTOS, L. de. S. **Otimização do processo de pultrusão**. 2009. 140 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2009.

SANTOS, L. de. S.; CALADO V. M. A.; GIOVANELLI, L.; NÓBREGA, M.; PAGANO, R. L.; BISCAIA, E. C. Application of a CFD-based tool to optimize an industrial pultrusion process. *2nd International Conference on Engineering Optimization*, Lisboa, Portugal, 6 – 9 setembro, 2010.

SANTOS, L. de. S.; BISCAIA, E. C.; PAGANO, R. L.; CALADO V. M. A. Cfd-optimization algorithm to optimize the energy transport in pultruded polymer composites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. Vol. 29, n. 03, p. 559-566, 2012.

SCOGNAMIGLIO, D.; LUCIA RUSSO, L.; MAFFETTONE, P. L.; SALEMME, L.; SIMEONEA, M.; CRESCITELLI, S. Modelling and simulation of a catalytic autothermal methane reformer with Rh catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**. vol. 37, p. 263-275, 2012.

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.

SILVA, L. C. **Otimização da produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano em reator com membrana laboratorial**. 2008. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, Brasil, 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.

SPEZIALE, C. G.; SARKAR, S.; GATSKI, T.B. Modelling the pressure-strain correlation of turbulence: an invariant dynamical systems approach. **Journal of Fluid Mechanics**, vol. 277, p. 245-272, 1991.

SUN, J.; QIU, X.; WU, F. Hydrogen from Steam Reforming of Ethanol in Low and Middle Temperature Range for Fuel Cell Application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 1075–1081, 2004.

UEMIYA, S. Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor. **Topics in Catalysis**, v. 29, p.79-84, 2004.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, L. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics**. 2 ed. Essex: Pearson Education Limited, 503 p, 2007.

WAH, B. W. **Encyclopedia of computer science and engineering**. 1 ed. New Jersey, EUA: John Wiley and Sons, 2009, 1770p.

WAHBA, E. M. Non-systematic grid refinement procedures for computational fluid dynamics. **Applied Mathematics and Computation**. vol. 225, p. 829–842, 2013.

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, 1989a.

XU, J.; FROMENT, G. F. Methane Steam Reforming: II. diffusional limitations and reactor simulation. **AIChE Journal**. vol. 35, n. 1, p. 97-103, 1989b.

YUN, S.; OYAMA, S. T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 375, p. 28-45, 2011.

APÊNDICE – Código Computacional do Algoritmo de Otimização

Neste apêndice é exposto o código computacional do algoritmo de comunicação com o ANSYS/CFX[®] e o código do PSO adaptado do trabalho de Santos (2009). O código é desenvolvido na linguagem de programação Fortran e apresenta nas seguintes sub-rotinas que descreve o programa:

- | | | |
|-------|----------------|--|
| (1) | psox.f90 | programa principal |
| (2) | swarm.f90 | algoritmo da técnica de enxame |
| (3) | function.f90 | função objetivo – link com CFX |
| (3.1) | textchange.f90 | alterações no arquivo .def |
| (3.2) | readingout.f90 | leitura de resultados |
| (3.3) | systemcalc.f90 | comunicação com o CFX |
| (3.4) | verify.f90 | sub-rotina para substituição do .def para .txt para modificações no arquivo. |

O software que realiza a interface entre o ANSYS/CFX[®] e o algoritmo de otimização foi escrito na linguagem de programação Fortran. Esse software, primeiramente, carrega um arquivo (extensão **.def**), gerado no CFX-PRE, o qual dispõe de todas as informações que contém as variáveis da simulação (equacionamento, condições de contorno, dimensões etc.). Em seguida, esse arquivo é modificado através da substituição dos valores antigos, ou defaults, da variável de decisão do problema (pressão, temperatura e razão molar de alimentação vapor d'água/metano), por novos valores estimados pelo algoritmo de otimização. Em seguida, o CFX SOLVER é iniciado com o arquivo **.def** modificado para realizar os cálculos. Ao final da simulação, o software lê os valores das variáveis calculadas (fração molar de metano e hidrogênio), os quais se encontram em um arquivo de saída com extensão **.out**, e as transfere para o algoritmo de otimização realizar os cálculos da função objetivo. Essa sequência de cálculo se repete por um determinado número de iterações, configurado no algoritmo de otimização.

Para que o código funcione é preciso que todos os arquivos **.f90** e o arquivo **.def** estejam localizados na pasta %systemroot%\Arquivos de programas\ANSYS Inc\v110\CFX\bin\. Um primeiro arquivo **.def** precisa ser gerado a partir do CFX PRE para que o código possa ser iniciado a partir desse arquivo e uma pasta chamada saída deve ser criada dentro do diretório

%systemroot%\Arquivos de programas\ANSYS Inc\v110\CFX\bin\ para armazenar os arquivos de saída de cada simulação.

Dentro do CFX PRE deve-se criar as variáveis que terão seus valores alterados a cada simulação, (variáveis de decisão) e nomeá-las com o mesmo nome especificado no programa principal psox.f90. Deve-se adaptar o algoritmo para cada tipo de problema, principalmente na sub-rotina readingout.f90 que lê os dados de saída do CFX. Durante a simulação, os arquivos [.txt], chamados historico.txt e results.txt são gerados e armazenam os dados de cada iteração.

A parte principal do código computacional pode ser conferido a seguir:

program **PSOX**

```
!Adaptação realizada por Rogério Luz Pagano e Leonardo Dantas de Souza Netto do programa
!desenvolvido por Lizandro de Sousa Santos - Escola de Química – UFRJ
!#####
```

!Esse programa faz o seguinte: chama uma rotina que estima variáveis de entrada do CFX. Essas variáveis são !especificadas pelo usuário e dependem do problema. Por exemplo, posso estimar a temperatura e pressão de !entrada do escoamento de uma tubulação. O número de variáveis também depende do usuário e do problema. !Se o problema, tiver, por exemplo, dez condições de contorno com valores de frações mássicas de soluto, posso especificar essas dez variáveis.

!Estimados os valores de entrada, o algoritmo invoca o CFX Solver. O que o programa faz, especificamente, é !modificar valores no arquivo **.def**. Daí, o CFX solver roda normalmente... Ao término da simulação, é gerado !automaticamente um arquivo **.out**. Esse arquivo contém os valores das variáveis de saída do problema. Se !essas variáveis forem relevantes para a análise do problema, uso-as como parâmetro de convergência ou para !o cálculo de uma dada função objetivo.

!Calculada a função objetivo, retornamos para a etapa [1] e assim sucessivamente até encontra-se a função de !mínimo valor.

```
    use object

    integer i,j,dim,num_var
    type (string_type), pointer:: str(:) ! str do tipo string_type

    num_var = 1

    allocate(str(num_var))
    allocate(num_val(num_var))

    do i=1,num_var                ! recebo a quantidade de variáveis de cada srt
        num_val(i)=3 ! número de variáveis de i
        str(i)%quant = num_val(i)  ! quant de str (quantidade de valores da variável str) recebe número de valores...
        allocate(str(i)%var(str(i)%quant)) !então o número de variáveis é um vetor de tamanho quant
```

```

allocate(str(i)%simbol(str(i)%quant))      !o mesmo valendo para os símbolos
allocate(str(i)%unit(str(i)%quant))      !o mesmo valendo para as unidades
soma = soma + str(i)%quant
end do

dim = soma

allocate(SI(dim))

jj_count=0                                ! orientado a objeto...gravo as variáveis em str!

do kk=1,num_var
  do jj=1,str(kk)%quant
    SI(jj+jj_count) = 'V'//char(48+jj+jj_count)
    str(kk)%simbol(jj) = SI(jj+jj_count)
  end do
  jj_count = jj+jj_count-1
end do
str(1)%unit(1) = 'kPa'
str(1)%unit(2) = 'K'
str(1)%unit(3) = ""

write(*,*)"
write(*,*)'#####'
write(*,*)"
write(*,*)'                OTIMIZADOR SWARM-CFX'
write(*,*)"
write(*,*)'#####'
write(*,*)"
write(*,*)'Informações...!'
write(*,*)"
write(*,*)'Variáveis de Projeto: Pressão, temperatura e razão de alimentação'
write(*,*)'Algoritmo de otimização: Particle Swarm Optimization (PSO) '
write(*,*)'Pacote Simulador: Ansys CFX 14.0'
write(*,*)"
write(*,*)'Iniciando os cálculos...!'

call swarm(dim,str,num_var)                ! chamo o PSO...

end program

*****

module object

type string_type ! tipo...
  character*2, pointer:: simbol(:)
  character*3, pointer:: unit(:)
  integer quant ! quantidade de valores
  real*8, pointer:: var(:)      ! valores...

```

```

end type

integer::kk, jj_count, jj, soma
integer, pointer:: num_val(:)

character*2, pointer:: SI(:)
end module

*****

module moduloswarm

integer, parameter:: m= 100      !número de iterações.
integer, parameter:: n= 10

!parâmetros do swarm:

    real*8, parameter:: wf= 0.75d0
    real*8, parameter:: w0= 1.0d0
    real*8, parameter:: c1 = 1.5d0
    real*8, parameter:: c2 = 1.0d0

end

*****

function f(dim,str,num_var)

! Cálculo da função objetivo...

! var -> variáveis de projeto
! dm -> número de variáveis de projeto
! dim -> tipos de variáveis de projeto

use object

integer dm,i,dim,num_var,h
real*8 variáveis(dim), f
common h
type (string_type):: str(num_var) ! str do tipo string_type

write(*,*) 'Valor estimado de P, T e m pelo algoritmo de otimização'
write(*,*) "
write(*,*) str(1)% var(1), str(1)%unit(1)
write(*,*) str(1)% var(2), str(1)%unit(2)
write(*,*) str(1)% var(3), str(1)%unit(3)

write(7,*) 'Valor estimado de P, T e m pelo algoritmo de otimização'
write(7,*) "
write(7,*) str(1)% var(1), str(1)%unit(1)

```

```
write(7,*) str(1)%var(2), str(1)%unit(2)
write(7,*) str(1)%var(3), str(1)%unit(3)
```

```
write(*,*)"
write(*,*)'Fazendo comunicação com o CFX...'
write(*,*)"
```

```
write(7,*)"
write(7,*)'Fazendo comunicação com o CFX...'
write(7,*)"
```

```
call verify !verifica se há algum .txt
write(*,*)'Setando valores de entrada do arquivo [.def] com valor sorteado de P, T e m '
write(7,*)'Setando valores de entrada do arquivo [.def] com valor sorteado de P, T e m '
```

```
call textchange(dim,str,num_var) !subrotina que muda o texto com os valores de entrada
```

```
write(*,*)'Arquivo [.def] modificado'
write(*,*)'Chamando o CFX Solver...'
write(*,*)'Realizando cálculos..., por favor espere até a convergência'
```

```
write(7,*)'Arquivo [.def] modificado'
write(7,*)'Chamando o CFX Solver...'
write(7,*)'Realizando cálculos..., por favor espere ate a convergência'
```

```
call systemcalc
write(*,*)'Cálculos realizados com sucesso'
write(*,*)'Recuperando dados do arquivo de saída...'
```

```
write(7,*)'Cálculos realizados com sucesso'
write(7,*)'Recuperando dados do arquivo de saída...'
```

```
call readingout(x,1) ! subrotina que lê dados de arquivo de saída.
```

```
write(*,*)"
write(7,*)"
```

```
f = -x ! Devido ao código original está programado para maximizar a função objetivo, utilizou a função
! objetivo igual a "-x" para minimizar a fração molar de metano e para os demais casos "f = x".
```

```
write(*,*) 'Valor da fração mássica de metano na saída'
write(*,*) x
write(*,*) "
write(*,*) 'Valor de Fobj'
write(*,*) f
```

```
write(7,*) 'Valor da fração mássica de metano na saída'
write(7,*) x
write(7,*) "
```

```

write(7,*) 'Valor de Fobj'
write(7,*) f

end function

*****

subroutine swarm(dim,str,num_var)

! Particle Swarm Optimization

! Instrução ao usuário:
!*****

! dim -> número de dimensões.
! n -> número de partículas.
! tch(dim,n) -> temperatura de cada partícula. Cada partícula possui "dim" temperaturas.
! tchbest(dim,n) -> melhores valores de tch de cada partícula.
! vtch -> velocidade de cada partícula.
! tex -> valores da variável de projeto que entram na função.
! num_var -> número de variáveis

use modulowarm          ! módulo com os parâmetros do swarm.
use object

implicit none          ! forço a declaração de variáveis.

integer h,k,i,j,num_var,dim
type (string_type):: str(num_var) ! str do tipo string_type
real*8 f,nn,fa,la,laa,u,n_aleat,tchmin,tchmax,w,fg
real*8 aleat2(2*n),aleat(n),fbest(n)
real*8, allocatable:: vtch(:,:),tch(:,:),tchbest(:,:),tchg(:,:),tchn(:,:),tex(:),tmin(:), tmax(:)
common h
allocate ( vtch(dim,n),tch(dim,n),tchbest(dim,n),tchg(dim),tchn(dim,n),tex(dim),tmin(dim), tmax(dim) )

call random_seed()      !chamar um número randômico entre 0 e 1.
open(unit=147,file='resultsh.txt')
tmin(1)=1.21325d2        !faixa de valores estimados: Pressão em kPa
tmax(1)=5.06625d2
tmin(2)=5.7315d2        !faixa de valores estimados: Temperatura em K
tmax(2)=8.7315d2
tmin(3)=2.d0           !faixa de valores estimados: razão
tmax(3)=6.d0

vtch=0.0d0 ! <-- condições iniciais de velocidade
tchn=0.0d0 ! <-- condições iniciais de temperatura
tch = tchn ! <-- igualdade ...

```

```

!*****
open(unit=7,file='historyh.txt') ! abrindo o arquivo...
write(*,*) "
write(*,*) '=====!'
write(*,*) "
write(*,*) 'Parâmetros do Swarm'
write(*,*) "
write(*,*) 'Número total de partículas:',n
write(*,*) 'Limite inferior de chute:',tmin
write(*,*) 'Limite superior de chute:',tmax
write(*,*) 'Numero de dimensões:',dim
write(*,*) "
write(*,*) '=====!'
write(*,*) "
write(*,*) 'Cálculos iniciais para cada partícula'
write(*,*) "

!*****

!*****

write(7,*) "
write(7,*) '=====!'
write(7,*) "
write(7,*) 'Parâmetros do Swarm'
write(7,*) "
write(7,*) 'Número total de partículas:',n
write(7,*) 'Limite inferior de chute:',tmin
write(7,*) 'Limite superior de chute:',tmax
write(7,*) 'Número de dimensões:',dim
write(7,*) "
write(7,*) '=====!'
write(7,*) "
write(7,*) 'Cálculos iniciais para cada partícula'
write(7,*) "

!*****

do i=1,n      !(condições iniciais) [n é o número de partículas... ]

do j=1,dim !dim é o número de dimensões.
  call random_number(n_aleat) !lâmbda recebe um valor aleatório...
  tch(j,i) = tmin(j) + n_aleat*(tmax(j)-tmin(j)) !valor de tch individual recebido
  tchbest(j,i)=tch(j,i) !melhores valores de tch individual
  tex(j) = tch(j,i)      ! temperaturas para a partícula i.
end do

jj_count=0      ! orientado a objeto...gravo as variáveis em str!
do kk=1,num_var

```

```

do jj=1,str(kk)%quant
str(kk)%var(jj) = tex(jj+jj_count)
end do
jj_count = jj+jj_count-1
end do

fbest(i)=f(dim,str,num_var) !melhor valor da função para a partícula i. (como condição inicial)
write(*,*) "
write(*,*) '=====!'
write(*,*) "

end do ! fecho o laço.

!valores iniciais para o cálculo.

do i=1,dim ! dim é o número de dimensões.
tchg(i) = tchbest(i,1)
end do

fg=fbest(1) !gravo o valor de f global

write(*,*) "
write(*,*) 'Segunda etapa do Swarm'
write(*,*) "
write(*,*) '-----'
write(*,*) 'Valor da função em cada iteração'
write(*,*) '-----'
write(*,*) ' '
write(*,*) 'Teremos', m,' iterações...'

do h=1,m !m é o número de iterações...

w = w0 + (wf- w0)*((double(h)-1.0d0)/(double(m)-1.0d0)) ! peso variável

write(*,*) "
write(*,*) 'iteração', h !laço para armazenamento dos aleatórios...n deles [para cada partícula tenho
!um grupo]

do k =1,n*2 ! número de partículas...
call random_number(n_aleat) !chutes aleatórios...
aleat2(k) = n_aleat !armazenamento do aleatório
end do

do j=1,n !n é o número de partículas...

do i=1,dim !para cada partícula tenho 'dim' [dimensões] valores...

```

```
!velocidades
vtch(i,j) = w*vtch(i,j) + c1*aleat2(j)*(tchbest(i,j)-tch(i,j)) + c2*aleat2(j+n)*( tchg(i) - tch(i,j) )
```

```
!temperaturas para partícula baseado no valor da velocidade[j]
tchn(i,j) = tch(i,j) + vtch(i,j)
end do
```

```
tch=tchn
```

```
!averiguando se está no intervalo estipulado:
```

```
do i=1,dim          ! 'dim' variáveis [temperaturas locais]
```

```
  if ( tch(i,j) < tmin(i)) then
    tch(i,j) = tmin(i)          !a partícula esta fixa [j], ela terá [i] temperaturas.
    vtch(i,j) = 0.0d0          ! o algoritmo zera a velocidade nesse caso.
  end if
```

```
  if ( tch(i,j) > tmax(i)) then ! temperatura
    tch(i,j) = tmax(i)
    vtch(i,j)=0.0d0
  end if
```

```
  str(1)%var(i) = tch(i,j)
```

```
end do
```

```
fa = f(dim,str,num_var)      !valor de f atual
```

```
if ( fa > fbest(j) ) then     ! se for maior que o melhor f...
```

```
  do i=1,dim
    tchbest(i,j)=tch(i,j)     !O valor global de x será o valor de x atual (melhor valor)
  end do
```

```
fbest(j)=fa                   !O melhor valor da função (partícula) será justamente esse.
```

```
end if
```

```
if ( fa > fg) then            ! se for maior que o global
```

```
  do i=1,dim
    tchg(i)=tch(i,j)          ! a variável global assume esse valor...
  end do
```

```
fg=fa
```

```
end if
```

```

end do          !acaba a iteração de [n]

write(*,*) 'Informações da Iteracao:'
write(*,*) 'iteração:', h
write(*,*) 'valor ótimo da funcao:', fg
write(*,*) 'Valores dos parâmetros'
write(*,*) 'V1', tchg(1)
write(*,*) 'V2', tchg(2)
write(*,*) 'V3', tchg(3)

write(147,*) fg, tchg(1), tchg(2), tchg(3)
write(*,*) ""
write(*,*) ""
write(*,*) ""
write(*,*) '*****'

write(7,*) 'Informações da Iteração:'
write(7,*) 'iteração:', h
write(7,*) 'valor ótimo da função:', fg
write(7,*) 'Valores dos parâmetros'
write(7,*) 'V1', tchg(1)
write(7,*) 'V2', tchg(2)
write(7,*) 'V3', tchg(3)
write(7,*) ""
write(7,*) ""
write(7,*) ""
write(7,*) '*****'

end do          !acaba a iteração de [m]

write(*,*) '#####'
write(*,*) 'Valores ótimos'
write(7,*) '#####'
write(7,*) 'Valores ótimos'

```

```
end subroutine
```

```
*****
```

```
subroutine textchange(dim,str,num_var)
```

```
! Subrotina que abre um arquivo texto (.def) e modifica valores especificados. Depois salva o arquivo
! modificado.
```

```
! Autor: Lizandro de Sousa Santos. Maio de 2008. Adaptado por: Rogério Luz Pagano e Leonardo Dantas de
! Souza Netto. Fevereiro de 2015.
```

!Instruções:

!*****

!

![string] é o nome da variável de procura. Esse parâmetro pode ser um escalar, por exemplo T, ou também um vetor, [P T m].

![flag] indica o tamanho desse vetor.

![unidade] se refere às unidades que são utilizadas, referentes a cada variável. O tamanho desse vetor é indicado pelo parametro flag.

![string_dim]

use object

character*256 stri

integer inter,i,j,k,erro,ierr,ksi,ksj,nim,n,dim,num_var

type (string_type):: str(num_var) ! str do tipo string_type

do ksi=1,num_var !dimensões

do ksj=1,str(ksi)%quant

open(unit=1,file='cfxh.txt',status='unknown') ! abrindo o arquivo...

nim = 10000 ! número limite de iterações máximas

do i = 1,nim

read (1,'(a)',end=99) stri ! leio o character

! write(*,*) i

! write(*,*)stri

n = len_trim(stri)

k = index(stri(1:n),str(ksi)%simbol(ksj))

! write(*,*)n

! write(*,*)k

if(k.ne.0) then

inter = i ! gravo esse valor que vou usar la na frente...é o momento que encontro a variável...

exit ! saída inserida para não confundir com a repetição da variável no cfxh.txt

endif

enddo

99 continue

close(1)

open(unit=1,file='cfxh.txt',status='unknown')

open(unit=2,file='modificadoh.txt')

do j = 1,nim ! faco denovo

read (1,'(a)',end=90) stri ! leio o character...

```

n = len_trim(stri) ! conto o numero de caracteres

      if (j.eq.inter) then      ! quando chegar na linha q achei anteriormente
        write(2,*) ",str(ksi)%simbol(ksj),' = ',int(str(ksi)%var(ksj)), ' [,str(ksi)%unit(ksj),']'
        write(*,*) ",str(ksi)%simbol(ksj),' = ',int(str(ksi)%var(ksj)), ' [,str(ksi)%unit(ksj),']'

      else

        write(2,'(a<n>)' ) stri
      end if

    enddo

90 continue

      close(1)
      close(2)

      result = systemqq('del cfxh.txt') ! apagando cfx.txt
      result = systemqq('ren modificadoh.txt cfxh.txt') ! renomeando o modificado

      ! gravando esses valores novos para a iteração futura

      close(10)
    end do
  end do

end subroutine

*****

subroutine readingout(x,ESC)

!*****
! Essa subrotina lê o arquivo [.out] (de saída) gerado pelo CFX Solver. É configurado o(s) o(s) valor(es) a
! ser(em) procurado(s) no arquivo de saída. O algoritmo consegue achar o valor de saída, porém, esse é gravado
! em um arquivo temporário [.dat] para ser interpretado como numero real e não como character.
!
! ATENÇÃO
! Basicamente a diferença entre todos os códigos para cada função objetivo está contida nesta subrotina, a
! diferença está na busca de variáveis de saída (fração molar de metano e hidrogênio na zona de reação e
! arraste) e nos cálculos das funções objetivos
!*****

!##### CÓDIGO MINIMIZAÇÃO DE METANO #####

integer i,j,k,y,h, ESC
real x
logical(4) result
character*256 str

```

```

character*17 valor
  character*50 aa
common h
  k = 0
  select case (ESC)
  case (1)
  valor = ' CH4.Mass Fraction '      ! O valor que estou procurando é este. O algoritmo irá procurar
                                       ! no arquivo de saída [.out]

  case (2)
  valor = ' CH4.Mass Fraction '

  end select

result = systemqq('copy internal_001.out saidah.txt') ! Copio os arquivos .out para saida.txt (provisorio)
result = systemqq('move internal_001.out saidah') ! Transfiro os arquivos da saída originais para a pasta saída.
result = systemqq('move internal_001.res saidah')

open(unit=17,file='exph.dat')
  open(unit=6,file='functionh.dat') ! crio o arquivo (unidade 6) function.dat
  open (unit=3, file='saidah.txt') ! abro a unidade 3 again...

do while (k.eq.0) ! quero que k seja diferente de zero, enquanto não for verdade vou ficar preso aqui...
  read (3,'(a)',end=99) str ! leio linha por linha, quando acabar o texto saio (99)
  n = len_trim(str)
  k=index(str(1:n),valor)
if(k.ne.0) then
write(6,*) str(48:53) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 6 -> saída)
write(17,*) str(56:57) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 7 -> exp)

exit

endif
end do

99  continue ! continuo

      close(6) ! fecho a unidade 6
close(17)
open(unit=17,file='exph.dat')
  open(unit=6,file='functionh.dat') ! fecha e abra o arquivo: <severe 24>

read(17,*,end = 66) y
66 continue
  read(6,*, end = 77) x ! leio o que está no arquivo.dat

77 continue
! manipulo o número ( Se ele for escrito como 10E2 por exemplo, só imprimo o '10' e multiplico por 1.0d2 )

x = x/( 10**(y) )

```

```
write(*,*) x
```

```
!write(*,*) x !substituo no arquivo o valor manipulado.
```

!Esse arquivo contém a informação mais importante do programa que é o valor de resposta a ser comparado com os valores anteriores. A modificação dos valores de entrada será função do comportamento da resposta, assim como a convergência do método.

```
close(6) ! fecho os arquivos
```

```
close(3)
```

```
close(17)
```

```
result = systemqq('del saidah.txt') ! delete o arquivo saida.txt
```

```
result = systemqq('del functionh.dat')
```

```
result = systemqq('del exph.dat')
```

```
return
```

```
end subroutine ! saio daqui...
```

```
##### CÓDIGO MAXIMIZAÇÃO DA CONVERSÃO DE METANO #####
```

```
subroutine readingout(x,ESC)
```

```
integer i,j,k,y,z,h, ESC
```

```
real x,w,ConvCH4
```

```
logical(4) result
```

```
character*256 str
```

```
character*17 valor
```

```
character*50 aa
```

```
common h
```

```
k = 0
```

```
select case (ESC)
```

```
case (1)
```

```
valor = ' | CH4.Mass Fraction ' ! O valor que estou procurando é este. O algoritmo irá procurar  
! no arquivo de saída [.out]
```

```
case (2)
```

```
valor = ' | CH4.Mass Fraction ' !
```

```
end select
```

```
result = systemqq('copy internal_001.out saidah.txt') ! Copio os arquivos .out para saida.txt (provisorio)
```

```
result = systemqq('move internal_001.out saidah') ! Transfiro os arquivos da saída originais para a pasta saída.
```

```
result = systemqq('move internal_001.res saidah')
```

```
open(unit=17,file='exph1.dat')
```

```
open(unit=6,file='functionh1.dat') ! crio o arquivo (unidade 6) function.dat
```

```
open(unit=18,file='exph2.dat')
```

```
open(unit=7,file='functionh2.dat') ! crio o arquivo (unidade 6) function.dat
```

```
open (unit=3, file='saidah.txt') ! abro a unidade 3 again...
```

```

do while (k.eq.0) ! quero que k seja diferente de zero, enquanto nao for verdade vou ficar preso aqui...
  read (3,'(a)',end=99) str ! leio linha por linha, quando acabar o texto saio (99)
  n = len_trim(str)
  k=index(str(1:n),valor)
if(k.ne.0) then
write(6,*) str(48:53) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 6 -> saída)
write(17,*) str(56:57) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 17 -> exp) !valor exponencial do metano na saída

write(7,*) str(61:65) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 7 -> saída)
write(18,*) str(68:69) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 18 -> exp) !valor exponencial do metano na entrada

exit
endif

end do

99 continue ! continuo

close(6) ! fecho a unidade 6
close(17)
close(7)
close(18)
open(unit=17,file='exph1.dat')
open(unit=6,file='functionh1.dat') ! fecha e abra o arquivo: <severe 24>
open(unit=18,file='exph2.dat')
open(unit=7,file='functionh2.dat') ! fecha e abra o arquivo: <severe 24>

! Determinação do valor do metano na entrada do reator
read(17,*,end = 66) y
66 continue
  read(6,*, end = 77) x ! leio o que está no arquivo.dat

77 continue
! manipulo o número ( Se ele for escrito como 10E2 por exemplo, só imprimo o '10' e multiplico por 1.0d2 )

x = x/( 10**(y) )

write(*,*) x

!#####!
! Determinação do valor do metano na saída do reator
read(18,*,end = 66) z
66 continue
  read(7,*, end = 77) w ! leio o que está no arquivo.dat

77 continue
! manipulo o número ( Se ele for escrito como 10E2 por exemplo, só imprimo o '10' e multiplico por 1.0d2 )

w = w/( 10**(z) )

```

```

write(*,*) w

ConvCH4 = (x-w)/x

close(6) ! fecho os arquivos
close(3)
close(17)
close(7)
close(18)

result = systemqq('del saidah.txt') ! delete o arquivo saida.txt
result = systemqq('del functionh1.dat')
result = systemqq('del exp1.dat')
result = systemqq('del functionh2.dat')
result = systemqq('del exp2.dat')
return
end subroutine ! saio daqui...

##### CÓDIGO MAXIMIZAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE HIDROGÊNIO #####

subroutine readingout(recupH2,ESC)

integer i,j,k,l,y,z,h, ESC,cont
real x,w,recupH2
logical(4) result
character*256 str1, str2
character*17 valor
character*50 aa
common h
k = 0
l = 0
cont = 0
select case (ESC)
case (1)
valor = '| H2.Mass Fraction ' ! O valor que estou procurando é este. O algoritmo irá procurar
! no arquivo de saída [.out]
case (2)
valor = '| H2.Mass Fraction '
end select

result = systemqq('copy internal_001.out saidah.txt') ! Copio os arquivos .out para saida.txt (provisorio)
result = systemqq('move internal_001.out saidah') ! Transfiro os aqrivos da saída originais para a pasta saída.
result = systemqq('move internal_001.res saidah')

open(unit=17,file='exp1.dat')

```

```
open(unit=6,file='functionh1.dat') ! crio o arquivo (unidade 6) function.dat
open(unit=18,file='exph2.dat')
open(unit=7,file='functionh2.dat') ! crio o arquivo (unidade 6) function.dat
open (unit=3, file='saidah.txt') ! abro a unidade 3 again...
```

```
do while (k.eq.0) ! quero que k seja diferente de zero, enquanto nao for verdade vou ficar preso aqui...
read (3,'(a)',end=99) str1 ! leio linha por linha, quando acabar o texto saio (99)
```

```
n = len_trim(str1)
k=index(str1(1:n),valor)
if(k.ne.0) then
cont=cont+1
write(6,*) str1(61:65) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 6 -> saída)
write(17,*) str1(68:69) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 7 -> exp)
```

```
endif
```

```
99 continue
read (3,'(a)',end=100) str2
m = len_trim(str2)
l = index(str2(1:m),valor)
```

```
if(l.ne.0) then
cont=cont+1
write(7,*) str2(61:65) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 6 -> saída)
write(18,*) str2(68:69) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 7 -> exp)
```

```
endif
```

```
if (cont.eq.2) then
exit
endif
end do
```

```
100 continue ! continuo
```

```
close(6) ! fecho a unidade 6
close(17)
close(7)
close(18)
```

```
open(unit=17,file='exph1.dat')
open(unit=6,file='functionh1.dat') ! fecha e abra o arquivo: <severe 24>
open(unit=18,file='exph2.dat')
open(unit=7,file='functionh2.dat')
```

```
! Fração Mássica de H2 na zona de arraste
```

```
read(18,*,end = 66) y
66 continue
read(7,*, end = 77) x ! leio o que está no arquivo.dat
```

```
77 continue
```

```
! manipulo o número ( Se ele for escrito como 10E2 por exemplo, só imprimo o '10' e multiplico por 1.0d2 )
```

```

x = x/( 10**(y) )
!#####!

! Fração Mássica de H2 na zona de reação
read(18,*,end = 88) z
88 continue
    read(7,*, end = 98) w ! leio o que está no arquivo.dat

98 continue
manipulo o número ( Se ele for escrito como 10E2 por exemplo, só imprimo o '10' e multiplico por 1.0d2 )

w = w/( 10**(z) )
!#####!

! Cálculo do recuperação de H2!

recupH2=x/(x+w)

write(*,*)'xH2arraste = ', x
write(*,*)'xH2reacao = ', w
write(*,*)'Recuperacao de H2 = ', recupH2

close(6) ! fecho os arquivos
close(3)
close(17)
close(7)
close(18)

    result = systemqq('del saidah.txt') ! delete o arquivo saida.txt
    result = systemqq('del functionh1.dat')
    result = systemqq('del exp1.dat')
    result = systemqq('del functionh2.dat')
    result = systemqq('del exp2.dat')
    return

end subroutine ! saio daqui...

!##### CÓDIGO MAX DA SOMA DA CONV DE CH4 E RECUP DE H2 #####

subroutine readingout(fsoma,ESC)

integer i,j,k,l,y,z,h,a,c,ESC,cont
real x,w,fsoma,b,d
logical(4) result
character*256 str, str1, str2
character*17 valor1, valor2

```

```

character*50 aa
common h
k = 0
l = 0
cont = 0
  select case (ESC)
  case (1)
    valor1 = ' CH4.Mass Fraction ' ! O valor que estou procurando é este. O algoritmo irá procurar
    valor2 = ' H2.Mass Fraction ' ! no arquivo de saída [.out]
  case (2)
    valor1 = ' CH4.Mass Fraction '

  end select

result = systemqq('copy internal_001.out saidah.txt') ! Copio os arquivos .out para saida.txt (provisorio)
result = systemqq('move internal_001.out saidah') ! Transfiro os aqrivos da saída originais para a pasta saída.
result = systemqq('move internal_001.res saidah')

open(unit=17,file='exph1.dat')
open(unit=6,file='functionh1.dat') ! crio o arquivo (unidade 6) function.dat
open(unit=18,file='exph2.dat')
open(unit=7,file='functionh2.dat') ! crio o arquivo (unidade 6) function.dat
open(unit=19,file='exph3.dat')
open(unit=8,file='functionh3.dat') ! crio o arquivo (unidade 6) function.dat
open (unit=3, file='saidah.txt') ! abro a unidade 3 again...

  ! Procura o valor mínimo e máximo do Metano

do while (k.eq.0) ! quero que k seja diferente de zero, enquanto nao for verdade vou ficar preso aqui...
read (3,'(a)',end=99) str ! leio linha por linha, quando acabar o texto saio (99)
n = len_trim(str)
k=index(str(1:n),valor1)

if(k.ne.0) then
write(6,*) str(48:53) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 6 -> saída)
write(17,*) str(56:57) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 17 -> exp)
write(7,*) str(61:65) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 7 -> saída)
write(18,*) str(68:69) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 18 -> exp)
exit
endif

end do

```

```

99 continue

close(3)
open (unit=3, file='saidah.txt')

do while (cont.ne.2) ! quero que k seja diferente de zero, enquanto nao for verdade vou ficar preso aqui...
    read (3,'a',end=100) str ! leio linha por linha, quando acabar o texto saio (99)
    m = len_trim(str)
    l=index(str(1:m),valor2)
if(l.ne.0) then
    cont=cont+1
write(8,*) str(61:65) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 7 -> saída)
write(19,*) str(68:69) ! imprime no arquivo [.dat] (unidade 18 -> exp) !valor exponencial do metano na
    ! entrada do reator.
l=0
endif
end do

100 continue ! continuo

close(6) ! fecho a unidade 6
close(17)
close(7)
close(18)
close(8)
close(19)

open(unit=17,file='exph1.dat')
open(unit=6,file='functionh1.dat')
open(unit=18,file='exph2.dat')
open(unit=7,file='functionh2.dat')
open(unit=19,file='exph2.dat')
open(unit=8,file='functionh2.dat')
open(unit=19,file='exph3.dat')
open(unit=8,file='functionh3.dat')

! Determinação do valor do metano na saída do reator
read(17,*,end = 66) y
66 continue
    read(6,*, end = 77) x ! leio o que está no arquivo.dat

77 continue
! manipulo o número ( Se ele for escrito como 10E2 por exemplo, só imprimo o '10' e multiplico por 1.0d2 )

```

```

x = x/( 10**(y) )

write(*,*) 'xCH4out = ', x

!#####!
! Determinação do valor do metano na entrada do reator
read(18,*,end = 88) z
88      continue
      read(7,*, end = 98) w ! leio o que está no arquivo.dat

98      continue
! manipulo o número ( Se ele for escrito como 10E2 por exemplo, só imprimo o '10' e multiplico por 1.0d2 )

w = w/( 10**(z) )

write(*,*)'xCH4in = ', w

ConvCH4 = (w-x)/w

write(*,*)'Conversão de CH4 = ', ConvCH4

! Fração Mássica de H2 na zona de arraste
read(19,*,end = 102) a
102 continue
read(8,*, end = 111) b ! leio o que está no arquivo.dat

111 continue
! manipulo o número ( Se ele for escrito como 10E2 por exemplo, só imprimo o '10' e multiplico por 1.0d2 )

b = b/( 10**(a) )
!#####!

! Fração Mássica de H2 na zona de reação
read(19,*,end = 120) c
120 continue
read(8,*, end = 130) d ! leio o que está no arquivo.dat

130 continue
! manipulo o número ( Se ele for escrito como 10E2 por exemplo, só imprimo o '10' e multiplico por 1.0d2 )

d = d/( 10**(c) )

```

```
!#####!
```

```
! Cálculo do recuperação de H2!
```

```
recupH2=b/(b+d-0.003)
```

```
write(*,*)'xH2arraste = ', b
```

```
write(*,*)'xH2reacao = ', d
```

```
write(*,*)'Recuperacao de H2 = ', recupH2
```

```
fsoma=recupH2+ConvCH4
```

```
write(*,*)'fsoma (Conversão de CH4 + Recuperacao de H2 = ', fsoma
```

```
close(6) ! fecho os arquivos
```

```
close(3)
```

```
close(17)
```

```
close(7)
```

```
close(18)
```

```
close(8)
```

```
close(19)
```

```
result = systemqq('del saidah.txt') ! delete o arquivo saida.txt
```

```
result = systemqq('del functionh1.dat')
```

```
result = systemqq('del exp1.dat')
```

```
result = systemqq('del functionh2.dat')
```

```
result = systemqq('del exp2.dat')
```

```
result = systemqq('del functionh3.dat')
```

```
result = systemqq('del exp3.dat')
```

```
return
```

```
end subroutine ! saio daqui...
```

```
*****
```

```
subroutine systemcalc
```

```
! subrotina que invoca o CFX Solver
```

```
logical(4) result
```

```
result = systemqq('cfx5cmds -write -definition internal.def -text cfxh.txt') ! gravo o arquivo modificado no .def
```

```
result = systemqq('cfx5solve -def internal.def ')!-par-dist Maq01, Maq11, malhador ') ! chama o solve
```

```
result = systemqq('del cfxh.txt') ! removo o arquivo de texto de entrada de dados (Não é relevante)
```

```
end subroutine
```

```
*****
```

```
subroutine verify
```

```
!Essa subrotina escreve o arquivo [.def] em um arquivo [.txt]. Esse arquivo [.txt] possui os valores a serem  
!substituidos na subrotina textchange.
```

```
use ifport
```

```
integer i
```

```
i = system("cd C:\Program Files\ANSYS Inc\v140\CFX\bin")
```

```
i = system("cfx5cmds -read -definition internal.def -text cfxh.txt")
```

```
!result = systemqq('cfx5cmds -read -definition internal.def -text cfx.txt')
```

```
end subroutine
```