

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

NAYARA ELOY GRANATO COSTA

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UMA UNIDADE DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO
EM REFINARIAS DE PETRÓLEO**

BELO HORIZONTE
2018

NAYARA ELOY GRANATO COSTA

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UMA UNIDADE DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO
EM REFINARIAS DE PETRÔLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Cardoso

BELO HORIZONTE
2018

C837s

Costa, Nayara Eloy Granato.

Simulação e análise de uma unidade de geração de hidrogênio em refinarias de petróleo [recurso eletrônico] / Nayara Eloy Granato Costa . - 2018.

1 recurso online (95 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Marcelo Cardoso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 92-95.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Hidrogênio - Purificação - Teses 4. MATLAB (Programa de computador) - Teses. 5. Modelagem matemática - Teses. I. Cardoso, Marcelo. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

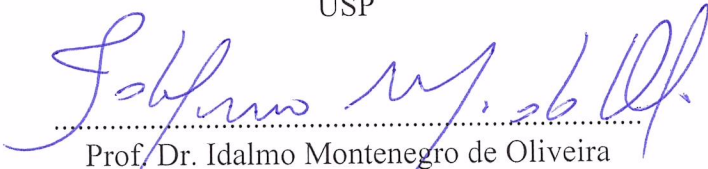
***“SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UMA UNIDADE DE
GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO (UGH) EM REFINARIAS
DE PETRÓLEO”***

Nayara Eloy Granato Costa

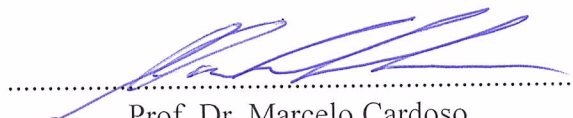
Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

235ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28 DE FEVEREIRO DE 2018 POR:


.....
Prof. Dr. Daniel José de Oliveira Ferreira
USP


.....
Prof. Dr. Idalmo Montenegro de Oliveira
DEQ/UFMG


.....
Dr. Daniel Bastos de Rezende
UFMG


.....
Prof. Dr. Marcelo Cardoso
Orientador – DEQ/UFMG

AGRADECIMENTOS

Ao **Prof. Marcelo Cardoso**, por esta oportunidade, pela orientação neste trabalho, pelos preciosos conselhos, pela disposição para sempre esclarecer minhas dúvidas, pela amizade e por acreditar em mim desde o início deste projeto.

Ao **Rafael Villela** e à **Paolla Patrício**, pelas assistências, conversas e contribuições para a conclusão deste trabalho.

Aos **Professores Daniel Ferreira, Idalmo de Oliveira e Daniel Rezende**, pela participação na banca examinadora.

A todos os **professores, funcionários e colegas** do programa de pós graduação em Engenharia Química e **Universidade Federal de Minas Gerais**, pelo incentivo e pelos ensinamentos.

Aos meus pais, **Geraldo e Maria Aparecida**, e às minhas irmãs, **Taliny e Juliana**, pelo apoio e carinho de sempre.

Ao meu marido, **André**, pelo companheirismo, pelo incentivo e pela dedicação em sempre me apoiar e ajudar.

À **CAPES** e à **FAPEMIG**, pelo suporte financeiro deste projeto.

A todos, meu muito obrigado.

RESUMO

A produção de hidrogênio tem ganhado espaço no mercado devido a sua grande utilização em refinarias de petróleo, mais especificamente no processo de hidrotratamento, com o intuito de remover impurezas como enxofre nos combustíveis. Com a crescente preocupação com o meio ambiente e a saúde, as medidas de caráter regulatório tem o objetivo de reduzir os elevados índices de emissão de poluentes na atmosfera, principalmente oriundos da queima de combustíveis fósseis. Um dos principais poluentes provenientes dessas emissões são os óxidos de enxofre, oriundos do enxofre presente nos combustíveis, sendo estes os principais causadores da chuva ácida. O hidrotratamento se constitui da reação entre os derivados de petróleo e o hidrogênio, a fim de reduzir o teor de contaminantes. As Unidades de Geração de Hidrogênio (UGH) produzem hidrogênio a partir da reforma a vapor. Este elemento é insumo para o processo de hidrotratamento, que o requer com alta pureza. Desta forma, uma etapa de purificação é necessária, sendo realizada por variação de pressão (PSA), a tecnologia mais utilizada. O objetivo deste trabalho é avaliar e simular uma unidade de geração de hidrogênio (UGH) no simulador comercial ASPEN PLUS aplicando a modelagem matemática de uma coluna de adsorção para purificação de hidrogênio previamente desenvolvida e implementada no MATLAB. Realizou-se uma análise de sensibilidade no modelo matemático de adsorção para avaliar o efeito do tipo de adsorvente utilizado na coluna de adsorção e o efeito da pressão na regeneração do leito. Para simular o modelo de adsorção no ASPEN PLUS, estabeleceu-se uma interface com o MATLAB através do EXCEL e do módulo User 2 do ASPEN. O modelo estudado apresentou boa correlação com os resultados experimentais reportados na literatura. Observou-se a forte influência das características do material adsorvente no desempenho da adsorção, assim como dos parâmetros operacionais. A conexão entre os dois *softwares* foi realizada com êxito e a simulação executada foi capaz de representar o processo de produção de hidrogênio de forma satisfatória, permitindo avaliar os efeitos das variáveis de processo sobre a planta como um todo. A planta de UGH simulada permitiu obter hidrogênio com pureza de 99,8% devido às simplificações. Esse trabalho é um passo para o desenvolvimento de simulações, visando o Treinamento de Operadores (OTS). A partir dos resultados de uma simulação, quando bem ajustados, permite ao operador e/ou usuário um melhor entendimento e acompanhamento do processo, de forma a atuar sobre suas variáveis de uma maneira muito mais consciente, podendo avaliar previamente os seus efeitos e impactos.

Palavras-chave: Purificação de Hidrogênio; Adsorção por Variação de Pressão (PSA); Simulação de processos; ASPEN PLUS; MATLAB.

ABSTRACT

Hydrogen production has improved market share due to its wide use in oil refineries, more specifically in the hydrotreatment, in order to remove impurities such as sulfur in fuels. With a increasing concern about the environment and health, regulatory measures aim at reducing the high rates of pollutants in the atmosphere, mainly from the burning of fossil fuels. One of the main pollutants is sulfur oxides, originating from the sulfur present in fuels, and the main causers of acid rain. Hydrotreatment consists of the reaction between the petroleum derivatives and the hydrogen, in order to reduce the content of contaminants. Hydrogen Production Units (HPU) produce hydrogen from the steam reforming. This element is an input for hydrotreatment, which requires it with high purity. In this way, a purification step is necessary, by Pressure Swing Adsorption (PSA), the most used technology. The objective of this work is to evaluate and to simulate a Hydrogen Production Unit (HPU) in the commercial simulator ASPEN PLUS applying an adsorption column mathematical modeling for hydrogen purification previously developed and implemented in MATLAB. A sensitivity analysis was maded in the adsorption mathematical model to evaluate the effect of adsorbent type used in the adsorption column and the effect of pressure on bed regeneration. To simulate the adsorption model in ASPEN PLUS, an interface with MATLAB was established through EXCEL and ASPEN User 2 module. The model studied showed good correlation with the experimental results reported in the literature. The strong influence of the characteristics of the adsorbent material on the adsorption performance, as well as the operational parameters was observed. The connection between the two software was successful and the simulation performed was able to represent the hydrogen production process in a satisfactory way, allowing to evaluate the effects of the process variables on the plant as a whole. The simulated HPU plant yielded hydrogen with 99.8% purity due to simplifications. This paper is a step towards the development of simulations, aiming at Operator Training (OTS). From the results of a simulation, when it is well-adjusted, it allows the operator and / or the user to better understand and follow the process, so as to act on their variables in a much more conscious way, being able to evaluate beforehand their effects and impacts.

Keywords: Hydrogen Purification; *Pressure Swing Adsorption* (PSA); Processes simulation; ASPEN PLUS; MATLAB.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da secção transversal
$a_{1,i}$	Parâmetro da Equação de Langmuir para o adsorvato i
$a_{2,i}$	Parâmetro da Equação de Langmuir para o adsorvato i
$b_{0,i}$	Parâmetro da Equação de Langmuir para o adsorvato i
$b_{1,i}$	Parâmetro da Equação de Langmuir para o adsorvato i
b_i	Parâmetro da Equação de Langmuir para o adsorvato i
C_i	Concentração do elemento i na fase gasosa
D_L	Coefficiente de dispersão axial
ε	Porosidade do leito da coluna de adsorção
J_i	Fluxo molar difusivo do componente i
k_i	Coefficiente de transferência de massa para o adsorvato i
n_i	Número de mols do componente i
N_i	Fluxo molar do componente i
$n_{i,g}$	Número de mols do componente i na fase gasosa
$n_{i,s}$	Número de mols do componente i na fase sólida
P	Pressão de operação do sistema
q_i	Concentração do elemento i na fase sólida
q_i^*	Concentração de equilíbrio do adsorvato i na fase sólida
q_i^{sat}	Concentração de saturação de adsorvato i na fase sólida
r	Posição radial na coluna de adsorção
R	Constante universal dos gases ideais
R_i	Taxa de reação química do componente i
ρ_P	Massa específica da partícula adsorvente
t	Tempo de operação do sistema
T	Temperatura de operação do sistema
u	Velocidade intersticial
V	Volume
V_{VC}	Volume total do volume de controle
y_i	Fração molar do elemento i na fase gasosa
z	Posição axial na coluna de adsorção

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CA	Carvão ativado
CAT	Conversor de alta temperatura
CBT	Conversor de baixa temperatura
COM	Component Object Model
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HDR	Hidrorrefino
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HTS	Conversor de alta temperatura, do inglês <i>High Temperature Shift</i>
IPC	Comunicação interprocessos, do inglês <i>Interprocess Communication</i>
LTS	Conversor de baixa temperatura, do inglês <i>Low Temperature Shift</i>
OLE	Object Linking and Embedding
PFD	Diagrama de fluxo de processo, do inglês <i>Process Flow Diagram</i>
PROCONVE	Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PROMOT	Programas de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares
PSA	Adsorção por variação de pressão, do inglês <i>Pressure Swing Adsorption</i>
OTS	Sistema de Simulação para Treinamento de Operadores, do inglês <i>Operator Training Simulator</i>
RVC	Razão vapor/carbono
UGH	Unidade de Geração de Hidrogênio
VBA	Visual Basic for Applications
Z5A	Zeólita 5A

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação das unidades de hidrorrefino.....	18
Figura 2 – Esquema da chuva ácida.	19
Figura 3 – Evolução do teor de enxofre na gasolina.	21
Figura 4 - Principais processos de obtenção de hidrogênio.....	23
Figura 5 – Diagrama de blocos simplificado do processo de purificação de hidrogênio.	24
Figura 6 - Esquema simplificado do pré-tratamento do gás para a posterior purificação do hidrogênio.....	25
Figura 7 – (a) Forno Reformador com queimadores no topo. (b) Internos de um reformador com queimadores no topo	25
Figura 8 – Conversores de alta e baixa temperaturas.....	28
Figura 9 – Exemplo de uma planta típica de PSA, contendo uma série de colunas de adsorção.....	29
Figura 10 - Fluxograma de um sistema de PSA composto por 4 colunas.....	31
Figura 11 – Etapas de operação do sistema de PSA.....	33
Figura 12 - Sistema PSA constituído por seis vasos para a purificação do hidrogênio.	34
Figura 13 - Etapas que compõem o ciclo PSA para a purificação do hidrogênio.....	35
Figura 14 – Pressão interna do Vaso 2A nas diversas etapas de um ciclo de operação de uma unidade PSA. Fonte: Ribeiro e Rodrigues, 2013.....	36
Figura 15 – Representação do volume de controle em uma coluna de adsorção.....	37
Figura 16 - Etapas para a elaboração de modelos dinâmicos de processos.	41
Figura 17 – Conexão entre o EXCEL e o MATLAB por meio da subrotina Spreadsheet link.....	44
Figura 18 – Conexão dos programas computacionais MATLAB e ASPEN PLUS por meio do <i>software</i> EXCEL.	50
Figura 19 – Planilhas contendo as informações das correntes de entrada e saída que são transferidas entre os dois programas, EXCEL e ASPEN PLUS, a saber: (a) planilha Aspen_IntParams; (b) planilha Aspen_RealParams; (c) planilha Aspen_Input; (d) Aspen_Output.....	51
Figura 20 – <i>Flowsheet</i> para a unidade modular, User Unit, do ASPEN PLUS.....	52
Figura 21 – Propriedades e composições molares da corrente de alimentação da unidade modular <i>User2</i> para a simulação da unidade de geração de hidrogênio.....	52
Figura 22 - Informações iniciais e endereço da planilha EXCEL para o cálculo da unidade modular fornecida pelo Usuário.....	53
Figura 23 - Habilitação da subrotina Spreadsheet Link no EXCEL.	55
Figura 24 - Barra de tarefas do EXCEL após a inserção da subrotina Spreadsheet Link EX.	55
Figura 25 – Macro para a troca de informações entre o MATLAB e o EXCEL.....	57
Figura 26 – Funções utilizadas para a troca de informações entre os programas. ...	57
Figura 27 – Definição dos componentes participantes da unidade a ser simulada. ...	59

Figura 28 – Pré-tratamento da carga.	62
Figura 29 - Pré-reforma e Reforma a Vapor.....	63
Figura 30 – Conversão de CO em dois estágios.....	64
Figura 31 – Etapa de purificação do hidrogênio.....	65
Figura 32 – Comparação entre as curvas de rupturas experimentais e a simulação numérica.....	67
Figura 33 – Erro calculado entre as curvas de rupturas experimentais e a simulação numérica para cada componente, sendo (a) H ₂ , (b) CO ₂ , (c) CO, (d) CH ₄	69
Figura 34 – Curva de ruptura para o H ₂ (a), CO (b), CO ₂ (c) e CH ₄ (d) considerando 3 diferentes tipos de leito: 100% carvão ativado, 50% carvão ativado e 50% zeólita 5A e 100% zeólita 5A.	72
Figura 35 – Distribuição do H ₂ (a), CO (b), CO ₂ (c) e CH ₄ (d) ao longo da coluna para 200s de adsorção.....	74
Figura 36 - Perfil de concentração do H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ ao longo da coluna para diferentes pressões.....	77
Figura 37 – Comparação entre os resultados do modelo do MATLAB e da unidade modular do ASPEN.....	78
Figura 38 – Simulação do reator de reforma a vapor.....	80
Figura 39 - PFD da Unidade de Geração de Hidrogênio.....	86
Figura 40 - Efeito da temperatura da reforma sobre o teor de H ₂ no efluente do reformador (base seca).....	87
Figura 41 – Efeito da pressão sobre o efluente do reator de reforma.....	88
Figura 42 - Efeito da RCV sobre o efluente do reator LTS.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compostos presentes no petróleo que reagem com o hidrogênio nos processos de Hidrorrefino.	19
Tabela 2 – Aplicações do Hidrogênio na Indústria	22
Tabela 3 – Legenda das etapas que constituem o ciclo PSA.	35
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens na execução das funções do Spreadsheet Link.	45
Tabela 5 - Dados da alimentação da corrente gasosa e características da coluna de adsorção.....	49
Tabela 6 - Parâmetros de Langmuir, coeficientes de transferência e características do leito adsorvente.	49
Tabela 7 – Parâmetros do modelo.	53
Tabela 8 - Comandos e Funções do Spreadsheet Link.	56
Tabela 9 – Mensagens de erro com os seus respectivos significados e soluções....	58
Tabela 10 - Composição do gás natural utilizada na simulação.....	60
Tabela 11 – Composição Típica de gás natural no Brasil.	60
Tabela 12 - Parâmetros Operacionais para o pré-tratamento da unidade de geração de hidrogênio.....	61
Tabela 13 - Parâmetros Operacionais para a Reforma a Vapor.	63
Tabela 14 - Parâmetros Operacionais para as reações de Shift.	64
Tabela 15 - Parâmetros Operacionais da etapa de purificação do hidrogênio.	65
Tabela 16 - Condições experimentais da coluna de adsorção avaliada.....	66
Tabela 17 - Parâmetros de Langmuir e características do leito adsorvente.....	67
Tabela 18 - Comparação entre as composições de saída do forno reformador em base seca.....	80
Tabela 19 – Composição das correntes do reator de pré-reforma.	82
Tabela 20 - Composição das correntes do reator de reforma.	82
Tabela 21 - Composição das correntes do reator de reforma.	83
Tabela 22 - Composição das correntes da etapa de remoção de água.	83
Tabela 23 - Composição das correntes da etapa de adsorção.	84
Tabela 24 – Resumo dos parâmetros operacionais utilizados na simulação e os relatados na literatura.....	84
Tabela 25 – Composição e condições das correntes.....	86

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. OBJETIVOS	16
1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	16
2. OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO.....	18
2.1. HIDRORREFINO E A IMPORTÂNCIA DO HIDROGÊNIO.....	18
2.1.1. Combustíveis e o teor de enxofre	20
2.2. GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	22
2.2.1. Pré-tratamento da carga.....	24
2.2.2. Reforma a vapor.....	25
2.2.3. Conversor de CO – Reação de deslocamento	27
2.2.4. Purificação do Hidrogênio.....	28
2.3. PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA)	28
2.3.1. Adsorção e materiais adsorventes.....	29
2.3.2. Descrição do processo	30
2.3.3. Ciclo de Operação em colunas PSA.....	32
2.3.4. Operação de um sistema de várias colunas.....	33
3. DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DE UMA COLUNA PSA E A SUA CONEXÃO COM UM SIMULADOR COMERCIAL.....	37
3.1. MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO	37
3.2. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS.....	39
3.2.1. Simulador de processos ASPEN PLUS.....	41
3.3. INTERPROCESS COMMUNICATION (IPC).....	42
3.3.1. Interface entre o MATLAB e o ASPEN PLUS.....	43
4. METODOLOGIA.....	46
4.1. MODELO DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO	46
4.1.1. Análise de sensibilidade da coluna de adsorção em relação às variáveis operacionais e de projeto.....	48
4.2. CONEXÃO DO SIMULADOR ASPEN PLUS AO SOFTWARE MATLAB.....	49
4.2.1. Interface entre o ASPEN PLUS e o EXCEL	50
4.2.2. Interface entre o EXCEL e o MATLAB.....	54
4.3. SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO (UGH)	

4.3.1. Alimentação	60
4.3.2. Pré-Tratamento.....	60
4.3.3. Reforma a vapor	62
4.3.4. Conversão de CO – dois estágios	63
4.3.5. Purificação do Hidrogênio.....	64
5. RESULTADOS	66
5.1. VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO	66
5.2. MODELO DE ADSORÇÃO – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	70
5.2.1. Efeito do tipo de adsorvente	70
5.2.2. Efeito da pressão.....	75
5.3. CONEXÃO DO SIMULADOR ASPEN PLUS AO SOFTWARE MATLAB.....	78
5.4. SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO (UGH) 79	
5.4.1. Validação da simulação	79
5.4.2. Simulação da UGH	81
5.4.3. Análise de Sensibilidade das Principais Variáveis Operacionais.....	87
6. CONCLUSÕES.....	90
6.1. CONCLUSÕES GERAIS.....	90
6.2. TRABALHOS FUTUROS	91
7. REFERÊNCIAS	92

1. INTRODUÇÃO

Com a finalidade de reduzir os índices de emissão de poluentes na atmosfera, oriundos da queima de combustíveis fósseis, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) instituiu novas medidas de caráter regulatório, sendo que uma delas compreende a redução do teor de enxofre nos combustíveis brasileiros. Atualmente, para uso rodoviário, estão vigentes o diesel S10 e o diesel S500 – este último que recebe adição obrigatória de corante vermelho, para diferenciá-lo da versão menos poluente, segundo a Resolução ANP N° 50/2013. O teor de enxofre da gasolina C atualmente é limitado em 50 mg/kg de acordo com a Resolução ANP N° 40/2013 (ANP a, b, 2017).

Os compostos de enxofre, presente nos combustíveis, quando entram em combustão reagem com o oxigênio do ar formando óxidos de enxofre, SO_2 e SO_3 , os quais são eliminados para a atmosfera junto com os gases de combustão. Esses óxidos são altamente poluentes, sendo os principais causadores da chuva ácida. Essa redução do teor de enxofre nos combustíveis visa melhorar a qualidade do ar através da redução dos agentes poluentes. Dessa forma, com o intuito de atender aos requisitos da nova regulação brasileira, muitas refinarias de petróleo investem na produção de hidrogênio, sendo este um insumo da tecnologia mais empregada na remoção de enxofre dos combustíveis, que é o hidrotratamento. Este processo melhora a qualidade do combustível através da remoção dos seus contaminantes a partir da hidrogenação (DO BRASIL et al, 2014; FARAH, 2012).

O hidrogênio, átomo mais simples da tabela periódica, é um elemento abundante na natureza que forma compostos principalmente com o oxigênio e o carbono. No entanto, é raramente encontrado na sua forma gasosa H_2 . Os principais métodos para obtenção deste insumo são Reforma a Vapor, Reforma Catalítica, Oxidação Parcial de Hidrocarbonetos de maiores massas molares e Gaseificação de Resíduos. A Reforma a Vapor é o meio mais econômico de produção direta e contínua de hidrogênio, consistindo de reações entre um hidrocarboneto e vapor d'água a altas temperaturas e pressões na presença de catalisadores para a produção de hidrogênio e gás de síntese (US DEPARTMENT OF ENERGY, 2017; CRUZ, 2010; DO BRASIL, 2014).

Indiferentemente do método utilizado, o hidrogênio é obtido com a presença de outros compostos, sendo necessária a aplicação de técnicas de purificação. Alguns processos industriais requerem hidrogênio com elevada pureza, mais de 99%. Para atingir esse grau de pureza, a adsorção por variação de pressão (PSA – *pressure swing adsorption*) e purificação catalítica podem ser utilizadas. A purificação de hidrogênio por PSA é a tecnologia mais utilizada, sendo conveniente, de baixo custo e energeticamente eficiente (RAHIMPOUR et al, 2013). Diversos estudos foram realizados a fim de aprimorar a técnica, avaliando os efeitos dos parâmetros operacionais, construtivos, a utilização de vários leitos de adsorção e diferentes tipos

de adsorventes. Essa avaliação da tecnologia pode ser feita em campo - escala industrial, em laboratório – planta piloto ou por meio de simuladores de processos.

Simuladores de processos têm sido bastante utilizados para projetar novas plantas, analisar novas tecnologias, avaliar suas performances e impactos e fornecer treinamento para operadores, OTS (Operator Training System). Várias opções desses programas computacionais se encontram disponíveis no mercado. Os simuladores permitem reproduzir o processo real através de equações e modelos. Através da simulação é possível avaliar diversos cenários e obter resultados para prever o comportamento do sistema. Quando o processo é bem representado, é uma poderosa ferramenta para tomadas de decisão na área de projeto e processos, principalmente para sistemas complexos (SHANNON, 1998).

O sistema de treinamento de operadores, OTS, visa capacitar a equipe operacional, reciclar habilidades e corrigir falhas de operação por meio de uma planta virtualizada, combinando treinamento teórico com prático, sem interromper a operação normal dentro da indústria e sem comprometer a segurança. Normalmente, modelos para OTS requerem mais detalhes como informações de engenharia e termodinâmica que os modelos tradicionais, que são mais simples, como por exemplo modelos para identificação de gargalos (validação de balanço de massa e determinação de capacidade dos equipamentos) ou avaliação de disponibilidade de equipamentos. Os modelos de OTS incorporaram também características de segurança e confiabilidade de processo (CAMERON, CLAUSER e MORTON, 2002; YANG, YANG e HE, 2001). Essas peculiaridades muitas vezes requerem um modelo matemático específico que pode não estar contido na biblioteca do simulador de processos. Dessa forma, é de grande importância a inserção de novas unidades modulares nos simuladores de processos, sejam elas implementadas por meio de códigos dentro do próprio programa ou através da interconexão com diferentes programas computacionais. Deve-se também se atentar à resposta dinâmica da simulação, pois esta deve ser capaz de reproduzir o evento em tempo real para permitir o aprimoramento das qualidades dos operadores em uma sala de controle.

ASPEN PLUS é um *software* de simulação de processos conhecido no mercado da indústria química e petroquímica, com ferramentas integradas de otimização, análise de sensibilidade e avaliação econômica de processos. Ele apresenta uma série de unidades modulares, quase sempre representando as operações unitárias (ou equipamentos do processo), já inclusas que podem ser utilizadas nas simulações. Para a inserção de unidades modulares não presentes em sua biblioteca, este simulador oferece ao usuário a possibilidade de implementar as equações da nova unidade no próprio simulador e também oferece uma interface de comunicação com outros programas computacionais, sendo nestes implementadas um conjunto de equações matemáticas que passará a representar a nova unidade modular (ASPENTECH, 2015; LIRA, 2012).

É de fundamental importância o compartilhamento de dados entre arquivos gerados por *softwares* que podem trabalhar com diferentes linguagens de

programação, onde cada um contribui com suas funções específicas gerando um único sistema. Essa comunicação é chamada de IPC, *Interprocess Communication*. O sistema operacional Windows fornece mecanismos para facilitar a comunicação e compartilhamento de dados entre aplicativos por meio do IPC em uma arquitetura estilo cliente/servidor (MICROSOFT, 2017). Em se tratando de simuladores de processos químicos, essa comunicação é de suma importância para a incorporação de novos modelos à biblioteca do *software*, o que é uma ferramenta útil para permitir a simulação de plantas industriais e também ser aplicada ao treinamento de operadores.

Não é escopo deste trabalho a explicação desta tecnologia, maiores informações sobre esse mecanismo de comunicação, IPC, podem ser encontradas em MICROSOFT (2017). O escopo deste trabalho é realizar a intercomunicação entre o ASPEN PLUS e o MATLAB através do EXCEL, sendo estas funcionalidades utilizadas para o desenvolvimento do trabalho.

1.1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar e simular uma unidade de geração de hidrogênio no ASPEN PLUS, aplicando a modelagem matemática de uma coluna de adsorção para purificação de hidrogênio previamente desenvolvida e implementada no MATLAB.

Os objetivos específicos são:

- i) Adaptar o modelo da coluna de adsorção para purificação de hidrogênio desenvolvida por Patrício (2016) às condições de operação da planta avaliada. Realizar análises de sensibilidade para avaliar o efeito da variação de alguns parâmetros operacionais desta coluna.
- ii) Estabelecer interface entre o programa computacional MATLAB e o simulador de processos ASPEN PLUS, a fim de implementar no ambiente de simulação do ASPEN o modelo de uma coluna de adsorção desenvolvido no MATLAB.
- iii) Simular no ASPEN PLUS uma unidade de geração de hidrogênio a partir da junção dos módulos existentes no *software* e do módulo da coluna construído através da interface com o MATLAB.

1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho se encontra dividido em sete capítulos segregados em 5 partes: introdução, revisão bibliográfica, metodologia, resultados e conclusões e, por fim, a bibliografia consultada. No capítulo 1, que compreende a introdução ao tema estudado, faz-se uma breve exposição dos assuntos que serão tratados no trabalho, apresentando o atual cenário da produção e utilização de hidrogênio, a relevância do

hidrotratamento de combustíveis, os meios de obtenção e purificação de hidrogênio e a utilização de simuladores de processos na rotina operacional de uma planta, assim como objetivos do estudo.

A revisão bibliográfica é apresentada nos capítulos 2 e 3, abordando os fundamentos relevantes ao assunto de forma gradativa. No capítulo dois, é apontada a importância do hidrogênio nos processos de tratamento de combustíveis para a redução do teor de enxofre visando atender a legislação. Citam-se os principais meios de produção do hidrogênio, destacando o processo de reforma a vapor, que é considerado o processo mais econômico de produção direta e contínua de hidrogênio. As etapas da unidade de geração de hidrogênio são apresentadas, sendo que a etapa de purificação do hidrogênio por variação de pressão (PSA – *pressure swing adsorption*) é destacada no item 2.3. Nele, são apresentadas todas as configurações do ciclo de operação dos vasos do sistema de PSA.

O capítulo 3 apresenta o equacionamento, as premissas e as considerações do modelo desenvolvido da coluna de adsorção estudada. O assunto de modelagem e simulação também é abordado, apresentando sua importância, aplicação e vantagens. Por fim, no item 3.3 é discutido sobre o compartilhamento de dados entre *softwares* implementados em diferentes linguagens de programação. A interface entre o ASPEN PLUS e o MATLAB é realizada por intermédio do EXCEL, sendo exposto meios de comunicação entre tais *softwares*.

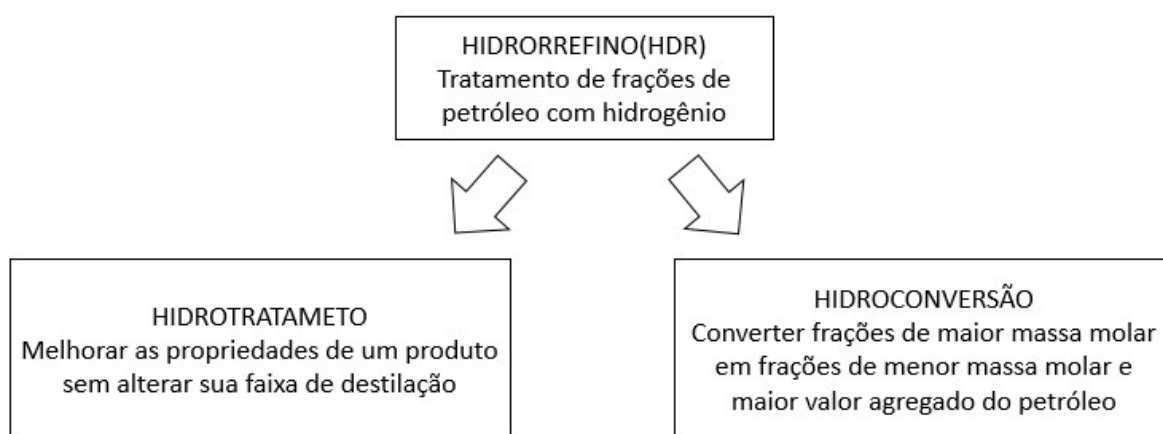
A metodologia aplicada ao presente trabalho está disponível no capítulo 4, assim como os resultados e discussões pertinentes estão apresentados no capítulo 5 e as conclusões obtidas no capítulo 6. Por fim, no capítulo 7, encontram-se as referências bibliográficas utilizadas como base para este estudo.

2. OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

2.1. HIDRORREFINO E A IMPORTÂNCIA DO HIDROGÊNIO

O processo de hidrorrefino (HDR), também conhecido como hidroprocessamento, consiste no tratamento de frações de petróleo com hidrogênio, na presença de catalisador, sob condições operacionais definidas em função do objetivo da etapa de refino. As unidades de hidrorrefino podem ser classificadas em unidades de hidrotratamento, que visa melhorar as propriedades de um produto sem alterar sua faixa de destilação, e em unidades de hidroconversão, que possui o objetivo de converter frações de maior massa molar em frações de menor massa molar e maior valor agregado do petróleo, conforme apresentado na Figura 1 (DO BRASIL et al, 2014).

Figura 1 – Classificação das unidades de hidrorrefino.
Fonte: Do autor, 2018.



Em suas diferentes modalidades, o hidrorrefino viabiliza o atendimento às crescentes exigências ambientais e de saúde ocupacional, pela redução de emissões (enxofre) e de toxicidade dos produtos; melhora a qualidade dos produtos pela saturação de olefinas e remoção de enxofre e nitrogênio; e promove uma redução da produção de derivados de maiores massas molares, cuja demanda é decrescente, permitindo produzir derivados mais leves e de maior valor agregado (DO BRASIL et al, 2014). Apresentam-se na Tabela 1, os principais compostos presentes no petróleo que reagem com o hidrogênio nos processos de HDR, assim como os efeitos negativos que eles causam.

Tabela 1 – Compostos presentes no petróleo que reagem com o hidrogênio nos processos de Hidrorrefino.

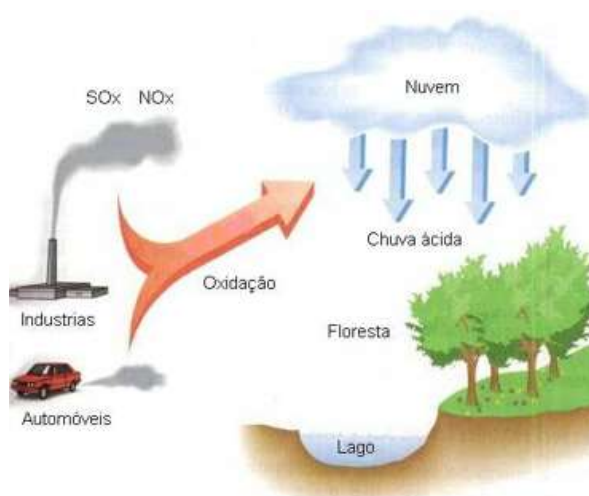
Fonte: DO BRASIL et al, 2014

Compostos	Efeitos Negativos
Sulfurados	Corrosão, poluição (emissão de SO_x) e envenenamento de catalisadores de processo.
Nitrogenados	Instabilidade dos produtos e envenenamento de catalisadores de processo.
Oxigenados	Acidez e corrosividade.
Olefinas e Diolefinas	Instabilidade de produtos.
Aromáticos e Poliaromáticos	Excessiva formação de coque, formação de fuligem, emissão de particulados na combustão e potencial toxicológico.
Organo-metálicos	Envenenamento de catalisadores.
Asfaltenos e resinas	Cor nos produtos e desativação de catalisadores.

Entre os compostos citados, vale ressaltar a importância dos compostos de enxofre, heteroátomo mais abundante no petróleo, que precisam ser reduzido em todas as suas frações por questões ambientais (TISSOT e WELTE, 1978 *apud* FARAH, 2012). Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis dão origem, no processo de combustão, aos óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), poluentes atmosféricos por formarem H_2SO_3 e H_2SO_4 quando entram em contato com a água da troposfera. Eles são causadores da chuva ácida, efeito estufa, modificadores de acidez do solo, “smog” - nevoeiro contaminado por fumaças e responsáveis por problemas pulmonares à população. Por esse motivo, a redução do teor de enxofre é um dos pontos mais importantes na evolução das especificações dos derivados de petróleo (DO BRASIL et al, 2014; FARAH, 2012). A representação dos contribuintes para a chuva ácida é apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Esquema da chuva ácida.

Fonte: <http://www.geocities.ws>



2.1.1. Combustíveis e o teor de enxofre

Com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação atmosférica, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA criou os Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores: PROCONVE (automóveis, caminhões, ônibus e máquinas rodoviárias e agrícolas) e PROMOT (motocicletas e similares) fixando prazos, limites máximos de emissões e estabelecendo exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados. Atualmente, o Programa encontra-se na sétima fase, em que o teor de enxofre presente no diesel não deve ultrapassar a marca de 10 ppm (ANP, 2017a,b).

O óleo diesel é um combustível líquido derivado de petróleo, composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. É o combustível mais utilizado no país, sendo utilizado principalmente nos motores à diesel (de combustão interna e ignição por compressão) em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica. O teor de enxofre é adotado e reconhecido mundialmente como indicador do tipo de óleo diesel e da boa qualidade do produto (quanto menor o teor de enxofre, melhor). A presença de enxofre no combustível reduz a vida útil do motor e aumenta as emissões de SO₂ ou SO₃ (óxidos de enxofre). Além disso, o enxofre pode contribuir para elevar as emissões de material particulado devido à presença de sulfatos (ANP, 2017a).

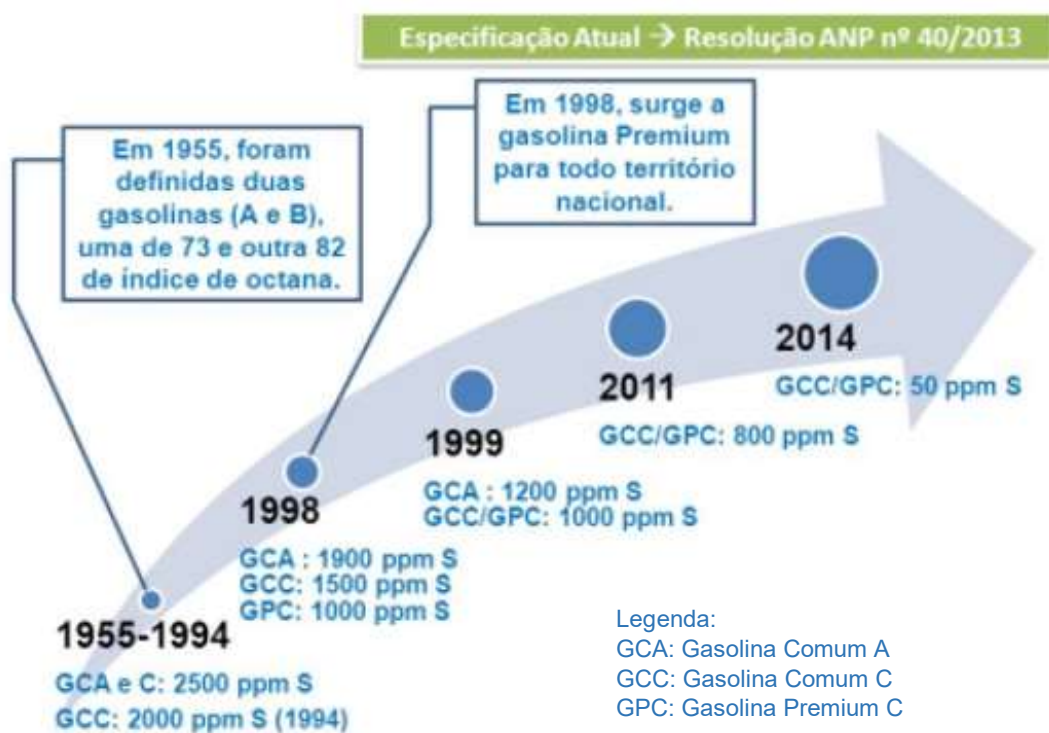
A regulamentação da ANP vem incentivando ao longo dos anos a gradativa diminuição do teor de enxofre do óleo diesel em uso no país. Até 1994, o diesel possuía 13000 ppm de enxofre. A partir de 1994, passaram a existir no Brasil duas qualidades distintas de óleo diesel: diesel do interior, máximo de 1800 ppm, e o metropolitano, máximo de 500 ppm, que era comercializado em um raio de até 40 Km dos grandes centros. Desde 2009, algumas regiões metropolitanas já ofertavam o diesel S50, com teor máximo de 50 ppm de enxofre. Em janeiro de 2012, em virtude da fase P7, a comercialização do diesel S50, foi ampliada para todo o território nacional, conforme determinado nas resoluções nº 65 de 9/12/2011 e nº 62 de 1/12/2011. Em 2013, o diesel S50 foi totalmente substituído pelo S10, máximo de 10 ppm de enxofre, e em 2014, para uso rodoviário, o S500 substituiu o S1800 (ANP, 2017a; PETROBRAS, 2018).

Atualmente, para uso rodoviário, estão vigentes o diesel S10 e o diesel S500 - que recebe adição obrigatória de corante vermelho, para diferenciá-lo da versão menos poluente. O diesel S10, que contém o equivalente a um teor máximo de enxofre de 10 partes por milhão (ppm), é adequado para as novas tecnologias de controle de emissões dos novos motores a diesel fabricados a partir de 2012. O óleo diesel automotivo S500 é assim chamado por conter 500 mg/kg ou ppm de teor máximo de enxofre, sendo conhecido nos postos de serviço como diesel comum e são adequados a imensa frota de veículos a diesel fabricados antes de 1º de janeiro de 2012. O diesel S1800 (máximo de 1800 ppm de enxofre) só pode ser utilizado em atividades não

rodoviárias, como mineração, ferrovias e termoeletricas (ANP, 2017a; PETROBRAS, 2018).

A gasolina é o segundo combustível mais consumido no Brasil. Sua composição final depende da origem do petróleo, das correntes e dos processos de produção. Os hidrocarbonetos presentes pertencem, principalmente, às classes das parafinas (normal ou ramificadas), olefinas, naftênicos e aromáticos, formados por cadeias de 4 a 12 átomos de carbono, com pontos de ebulição variando de 30 °C a 215 °C. A gasolina A é a produzida nas refinarias ou petroquímicas e não possui etanol. Gasolina C é a comercializada nos postos e recebeu adição de etanol pelas distribuidoras. Decorrente do PROCONVE, o teor de enxofre na gasolina C reduziu, nos últimos 18 anos, em aproximadamente 96,7%. Atualmente, este limite é de 50 mg/kg. A redução do teor de enxofre na gasolina, exemplificado na Figura 3, pode ser verificada ao longo dos anos (ANP, 2017b):

Figura 3 – Evolução do teor de enxofre na gasolina.
Fonte: ANP, 2017.



- 1998 - Gasolina A: 1900 mg/kg / Gasolina C: 1500 mg/kg
- 1999 - Gasolina A: 1200 mg/kg / Gasolina C: 1000 mg/kg
- 2011 - Gasolina A: 1200 mg/kg / Gasolina C: 800 mg/kg
- 2014 - Gasolina A: 1200 mg/kg / Gasolina C: 50 mg/kg

2.2. GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

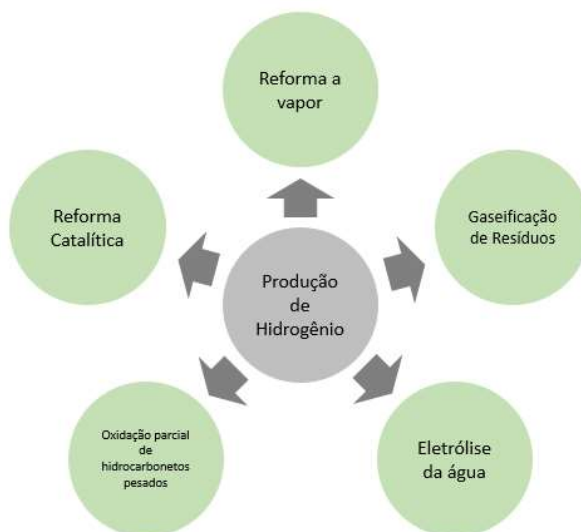
O hidrogênio é o elemento mais simples da terra, composto por apenas um próton e um elétron. É considerado um transportador de energia, e não uma fonte. O hidrogênio pode armazenar e disponibilizar energia útil, mas normalmente não existe por si só na natureza, devendo ser produzido a partir de compostos que o contenham. De acordo com o relatório do US DEPARTMENT OF ENERGY (2017), o hidrogênio poderá se tornar o maior recurso energético no futuro. O hidrogênio tem grande importância na indústria, sendo utilizado em vários segmentos, conforme apresentado na Tabela 2. Apesar da variedade de aplicações, cerca de 99% da produção mundial de hidrogênio é concentrada nas indústrias químicas e petroquímicas, estando a maior parte das instalações de produção de hidrogênio localizadas em Refinarias e Petroquímicas, o que assegura o fornecimento deste insumo e reduz risco de parada de produção (US DEPARTMENT OF ENERGY, 2017; CRUZ, 2010).

Tabela 2 – Aplicações do Hidrogênio na Indústria
Fonte: CRUZ, 2010.

Segmento	Aplicação
Refino de Petróleo	Remoção de enxofre de combustíveis (dessulfurização), hidrotratamento e hidrocrackeamento.
Processos Químicos	Fabricação de amônia, metanol, cloro e soda cáustica.
Indústria Farmacêutica	Fabricação de Sorbitol, utilizado em cosméticos, vitaminas, surfactantes e adesivos.
Indústria Alimentícia	Hidrogenação de óleos e aumento da saturação de gorduras.
Processos Metalúrgicos	Agente redutor de minérios metálicos.
Indústria Eletrônica	Fabricação de semicondutores.
Geração de Energia	Utilizado como fonte de energia térmica em queimadores ou como insumo de células a combustível.

No Brasil, a demanda por hidrogênio tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, devido à necessidade de implantação de processos de hidrorrefino para atender às novas legislações ambientais de combustíveis. O hidrogênio é insumo essencial para essas unidades, que o requerem em alta pureza, uma vez que não é desejável a contaminação do produto durante o tratamento. Os principais processos de obtenção de hidrogênio, realçados na Figura 4, são (DO BRASIL et al, 2014):

Figura 4 - Principais processos de obtenção de hidrogênio.
Fonte: Do Autor, 2018.



- Reforma a vapor: considerado o principal processo, sendo o meio mais econômico de produção direta e contínua de hidrogênio.
- Reforma catalítica: utilizada na produção de naftas ricas em compostos aromáticos, onde o hidrogênio é um coproduto.
- Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados, de maiores massas molares: esses hidrocarbonetos reagem com o oxigênio em condições subestequiométricas, na presença de catalisador, produzindo hidrogênio que depois é purificado.
- Gaseificação de resíduos: processo não catalítico de oxidação subestequiométrica com o oxigênio do ar a altas temperaturas, gerando um gás de síntese com alto teor de impurezas.

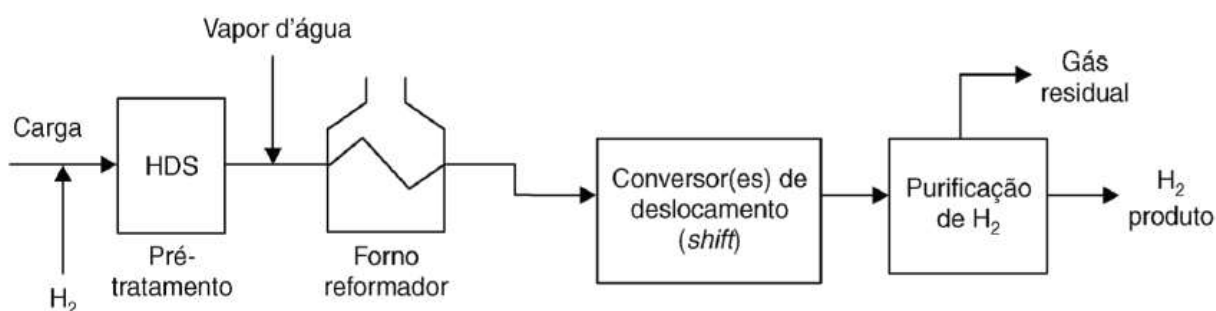
Outros processos como eletrólise da água, reforma a vapor com captura de CO₂, gaseificação de biomassa e processos fotolíticos também podem ser utilizados na produção de hidrogênio. A eletrólise da água é o método mais limpo ambientalmente, no entanto, seu custo de operação é consideravelmente mais alto que dos demais e só é recomendado em casos que requerem 100% de pureza. Outras tecnologias avançadas para a produção do hidrogênio estão sendo exploradas por pesquisadores ao redor do mundo, como fermentação, gás de aterro e reforma de resíduos urbanos. No entanto, a probabilidade de sucesso tecnológico e econômico dessas tecnologias ainda não está garantida (CRUZ, 2010). No Brasil, o hidrogênio utilizado em Refinarias é produzido quase que totalmente por reforma a vapor de gás natural ou nafta, com uma pequena fração oriunda da reforma catalítica (DO BRASIL et al, 2014).

Uma unidade de geração de hidrogênio pode ter diferentes configurações, sendo ela ajustada para cada refinaria e tipos de cargas. As cargas que podem ser utilizadas para esse processo são: gás natural, gás de refinaria, gás liquefeito de petróleo - GLP e nafta. A mais utilizada é o gás natural, que possui alta razão hidrogênio/carbono e

baixos teores de gás hidrogênio. O gás de refinaria é uma alternativa, mas tem como inconveniente a composição variável e a presença de contaminantes. O GLP é pouco utilizado devido a sua alta demanda em função do uso doméstico (gás de cozinha). A nafta é uma boa alternativa ao gás natural em termos de qualidade e disponibilidade, no entanto requer cuidados na etapa de pré-tratamento (DO BRASIL et al, 2014).

Uma configuração possível é o uso de uma seção de pré-tratamento da carga, um reformador primário, um reator de shift e um sistema de purificação de hidrogênio, conforme descrito a seguir e apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Diagrama de blocos simplificado do processo de purificação de hidrogênio.
Fonte: DO BRASIL et al, 2014.



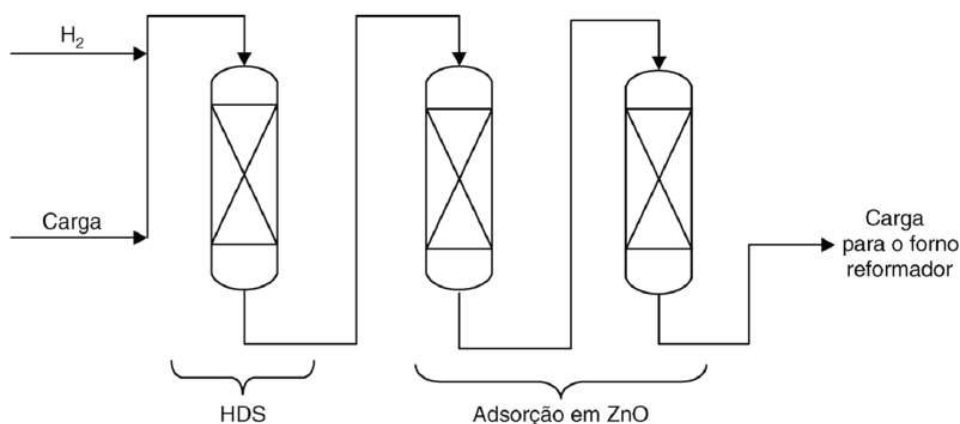
2.2.1. Pré-tratamento da carga

A reforma é uma reação catalítica e portanto, há vários componentes que podem envenenar o catalisador. A primeira etapa após a alimentação da carga aquecida é a seção de pré-tratamento, onde é feita a sua adequação para atender às limitações de contaminantes. Dessa forma, são removidos os contaminantes (compostos de enxofre, olefinas e cloro) que interferem negativamente na eficiência dos catalisadores utilizados nas etapas subsequentes (formação de coque e envenenamento) e que podem causar corrosão nos equipamentos (DO BRASIL et al, 2014).

A remoção desses compostos é feita pelo processo de hidrotratamento (HDT), a hidrodessulfurização (HDS). Os compostos de enxofre reagem com o H_2 , formando H_2S . Dessa forma é necessário recircular uma parte do hidrogênio produzido para esta fase. Esse reciclo de H_2 é feito em excesso para proteger o catalisador e evitar a formação de coque. Após a etapa de hidrogenação, o efluente passa por um leito de óxido de zinco (ZnO), onde o sulfeto de hidrogênio, gerado pelas reações de HDS, é retido por adsorção, conforme apresentado na Figura 6. Nessa etapa de pré-tratamento também são removidas as olefinas e os cloretos que podem estar presentes na carga e causam efeitos negativos como contaminação do catalisador e favorecimento de formação de coque (DO BRASIL et al, 2014).

Figura 6 - Esquema simplificado do pré-tratamento do gás para a posterior purificação do hidrogênio.

Fonte: DO BRASIL et al, 2014.



2.2.2. Reforma a vapor

A carga pré-tratada recebe adição de vapor d'água numa razão molar típica controlada e é alimentada aos tubos do forno reformador, onde se encontra o catalisador. O forno reformador, mostrado na

Figura 7, fornece a energia necessária para que a reação aconteça. A reação dos hidrocarbonetos com vapor d'água produz H_2 e CO , Equação 1, sendo esta reação fortemente endotérmica.

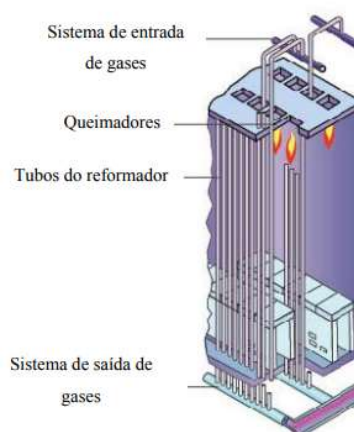


Figura 7 – (a) Forno Reformador com queimadores no topo. (b) Internos de um reformador com queimadores no topo

Fonte: (SOUZA, 2011).



(a)



(b)

Um reformador primário industrial consiste essencialmente em duas seções: a fornalha contendo os tubos carregados com o catalisador e a secção convectiva. A reação de reforma a vapor comumente se realiza a pressões de 5 a 35 bar, temperaturas de 800°C a 1000°C e razão molar água/metano da ordem de 2,5:1 a 4,1:1. Sob estas condições, a conversão do metano é de aproximadamente 80% (molar), onde as limitações são resultadas de restrições de equilíbrio (OKLANY, 1997).

Ainda neste forno, ocorre a reação de deslocamento em nível significativo, embora a reação seja exotérmica. O CO produzido reage com vapor d'água formando CO₂ e H₂, como pode ser observado na Equação 2. Pelo fato de ser moderadamente exotérmica, a sua constante de equilíbrio decresce com a temperatura, e alta conversão é favorecida pelas baixas temperaturas. Assim, sob condições adiabáticas, a conversão é termodinamicamente limitada, pois à medida que a reação procede, o calor de reação aumenta a temperatura deslocando o equilíbrio no sentido dos reagentes (DO BRASIL, 2014).



As reações de reforma são essencialmente reações de equilíbrio e a utilização do catalisador permite que a conversão da reação se aproxime da conversão máxima, de equilíbrio, em uma dada condição de pressão e temperatura. Em adição à atividade do catalisador, a pressão e temperatura da reação, assim como a vazão de vapor utilizadas tem grande efeito na qualidade do hidrogênio produzido (FAHIM, 2010). O catalisador utilizado deve favorecer a reação de reforma e minimizar o avanço da reação secundária indesejada, particularmente a formação do coque e, deverá ser resistente ao envenenamento se mantendo ativo sob as condições demandadas pelo processo. Para catalisadores suportados, aqueles que a fase ativa está dispersa em um suporte inerte, um parâmetro importante para manter a atividade durante períodos prolongados é a natureza do material do suporte e sua estrutura porosa. O suporte deve ser forte o suficiente para resistir ao manuseio e as tensões geradas pelas condições do processo (TWIGG, 1989).

Normalmente são utilizados catalisadores de Ni suportado em Al₂O₃, MgO ou MgAl₂O₄, promovidos com CaO e/ou K₂O. Catalisadores de ferro podem ser oxidados e o cobalto dificilmente fica estável no estado metálico quando submetido a razões de H₂/H₂O típicas das condições da reforma a vapor. Catalisadores de metais nobres são muito mais ativos, no entanto são caros para o uso comercial. Logo, o níquel apresenta boa relação custo-benefício, sendo barato e suficientemente ativo para estimular a sua utilização em escala industrial, sendo reconhecido por muitos como o metal mais adequado para a reforma a vapor dos hidrocarbonetos (TWIGG, 1989).

Além das reações de reforma e deslocamento, ocorrem paralelamente no forno reformador reações de craqueamento catalítico e térmico da carga. Essas reações produzem metano, que subsequentemente sofre a reação de reforma e gera hidrogênio e coque. Para evitar tais reações indesejadas, utilizam-se menores

temperaturas na entrada no forno reformador ou maiores vazões de vapor d'água quando se deseja reformar nafta. A utilização de catalisadores com formulação especial também é uma alternativa utilizada. No entanto, essas condições de processo tendem a reduzir a sua eficiência energética, logo, catalisadores de formulação especial é a solução mais atraente (DO BRASIL, 2014 e FAHIM, 2010).

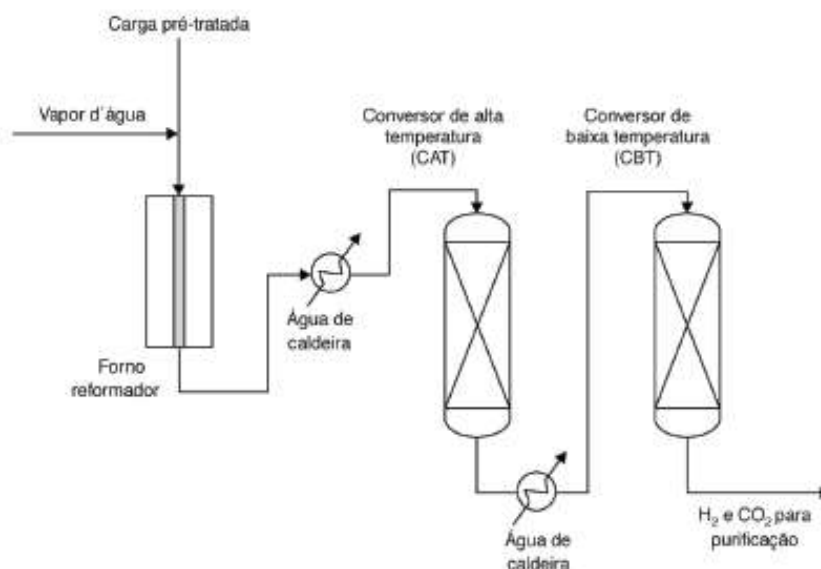
A reação de formação de coque é indesejável pois reduz a atividade do catalisador e aumenta a perda de carga no forno reformador. Hidrocarbonetos com maior número de átomos de carbonos na molécula estão mais susceptíveis a esta reação pois os produtos intermediários da pirólise polimerizam e se depositam sobre os catalisadores como cadeias de elevados números de carbono (coque) (DO BRASIL, 2014 e FAHIM, 2010).

2.2.3. Conversor de CO – Reação de deslocamento

O efluente do forno reformador é então resfriado e conduzido para outro reator onde ocorre a reação de deslocamento, que é exotérmica, já descrita na Equação 2. Nesta etapa ocorre a conversão de CO em CO₂ e H₂, com o intuito de produzir mais hidrogênio. Devido a questões de termodinâmica e cinética química da reação de deslocamento, este processo de aumento de conversão se dá em duas etapas: alta temperatura (HTS – em inglês *High Temperature Shift*; CAT – conversor de alta temperatura) e baixa temperatura (LTS – em inglês *Low Temperature Shift*; CBT – conversor de baixa temperatura), conforme pode ser visualizado na Figura 8 (FAHIM, 2010).

O reator de alta temperatura, HTS, é um reator de leito fixo onde a reação de deslocamento iniciada no forno reformador é completada. O monóxido de carbono reage com vapor d'água na faixa de temperatura de 300 a 560 °C na presença de catalisadores (CuO/FeO ou Fe₃O₄/Cr₂O₃). Cerca de 80 a 90% (molar) do CO é convertido nessa etapa, sendo sua concentração na saída do reator entre 2 a 3% (molar). O reator de baixa temperatura, LTS, opera em temperaturas na ordem de 200 a 230 °C na presença de catalisadores (CuO/ZnO). Por ser exotérmica, a baixa temperatura da reação favorece a obtenção do estado de equilíbrio, o que permite reduzir o teor de CO na saída do reator. Geralmente, a concentração de CO que deixa o reator LTS é menor que 0,2% (FAHIM, 2010).

Figura 8 – Conversores de alta e baixa temperaturas.
Fonte: DO BRASIL, 2014



2.2.4. Purificação do Hidrogênio

O efluente do reator de shift contém o excesso de vapor d'água, elevados teores de CO₂, além de outros contaminantes e precisa passar por etapas de purificação. A primeira etapa é a simples remoção de água por resfriamento da corrente gasosa. Esta corrente, de caráter bifásico, segue para um vaso coletor de condensado, em que os gases não condensáveis (H₂, N₂, O₂, CO₂, CO e hidrocarbonetos residuais) saem pelo topo e o líquido pela base deste equipamento. A remoção dos outros componentes pode ser feita através do tratamento com aminas ou adsorção em peneiras moleculares (CRUZ, 2010).

Existem vários métodos comerciais para separação de gases como extração, destilação e adsorção. O processo de adsorção, particularmente o *pressure swing adsorption* (PSA) é a ferramenta mais importante quando se trata da separação de compostos em uma corrente gasosa. É uma tecnologia conveniente, de baixo custo e energeticamente eficiente (RAHIMPOUR et al, 2013).

2.3. PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA)

Pressure Swing Adsorption (PSA) é um processo de adsorção por alternância de pressão comumente utilizado na indústria para purificação de gases. Na Figura 9 pode ser visualizada uma instalação de uma unidade típica de PSA.

Figura 9 – Exemplo de uma planta típica de PSA, contendo uma série de colunas de adsorção.
Fonte: Linde, 2018.



A técnica de purificação por PSA apresenta vantagens como produto com elevada pureza e o fato de que a pressão é uma variável de rápida resposta e manipulação, permitindo que os ciclos de operação sejam mais curtos. No entanto, apresenta limitações quando os compostos possuem elevadas forças de adsorção, sendo necessário recorrer às condições de vácuo para dessorver as espécies e regenerar o leito (RUTHVEN, 1994).

2.3.1. Adsorção e materiais adsorventes

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual as moléculas contidas na fase fluida difundem-se para a fase sólida, onde estas são aderidas à superfície do material sólido por meio de forças intermoleculares. Os componentes fluidos adsorvidos são chamados adsorvatos, ao passo que o material sólido é conhecido como adsorvente (RUTHVEN, 1994). Geralmente, as pequenas partículas de adsorvente se mantêm fixas no leito enquanto o fluido passa continuamente através do leito até que o sólido esteja praticamente saturado e não seja possível atingir a separação desejada. Desvia-se então, o fluxo para um segundo leito até que o adsorvente saturado seja substituído ou regenerado (MCCABE, 2002).

A regeneração do leito de adsorvente implica na alteração do estado de equilíbrio obtido na etapa de adsorção; esta nova etapa é denominada de dessorção, a qual se dará através de uma ação externa ao sistema, podendo ser de natureza mecânica, térmica ou química (MCCABE, 2002).

Existem dois tipos de adsorção a depender das intensidades das forças moleculares: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). A adsorção física é o resultado de forças de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e da substância adsorvida, envolvendo apenas interações do tipo *Van der Waals* e forças eletrostáticas. Se as forças intermoleculares forem fortes, envolvendo significativa transferência de elétrons entre os compostos, o fenômeno de adsorção recebe o nome de adsorção química. A adsorção física é mais utilizada a

nível industrial como uma operação de separação. Isto se deve ao fato das forças de atração relativamente baixas entre o adsorvente e o adsorvato tornar possível a recuperação do leito (dessorção) mediante técnicas simples e físicas. (RUTHVEN, 1994; MCCABE, 2002; FONSECA, 2011).

É desejável que o adsorvente apresente características favoráveis como capacidade de adsorção, eficiência, seletividade, resistência mecânica, densidade, além de baixo custo (RUTHVEN, 1994 e YANG, 2008). A capacidade de adsorção é um dos principais fatores para a escolha dos adsorventes para processos de PSA. As opções disponíveis variam entre adsorventes tradicionais como a sílica-gel, óxido de alumínio ativado e carvão ativado, além de materiais cristalinos como aluminossilicatos e zeólitas (RUTHVEN, 1994). Outra característica importante é a área interfacial (área externa mais a área dos poros), dimensão dos poros e a sua distribuição.

O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes descobertos e é um dos mais utilizados atualmente. Ele pode ser obtido a partir da decomposição térmica de materiais carbonáceos seguido de ativação utilizando vapor ou de dióxido de carbono a altas temperatura (entre 700°C e 1100°C), é hidrofóbico e altamente organofílico devido sua superfície não polar (RUTHVEN, 1984). Se destaca pelo seu caráter seletivo pelo CO₂ em detrimento aos outros componentes (CUI et al, 2004). Essa seletividade é observada a elevadas pressões e temperaturas próximas a ambiente, condições que são aplicadas nas PSAs.

A sílica-gel é formada como um precipitado coloidal resultante da reação de neutralização de um sal solúvel a base de silicato com ácido sulfúrico. A superfície de uma sílica pura é inativa e hidrofóbica, mas se grupos hidroxila (OH⁻) estão presentes, a superfície se torna hidrofílica, como resultado da possibilidade de formação de ligações de hidrogênio. A sílica-gel, apesar de muito utilizada como um dessecante, não é comumente utilizada em processos de PSA pelo fato de sua resistência física ser inferior a de dessecantes a base de alumina ou zeólitas (RUTHVEN, 1984).

Já as zeólitas são aluminossilicatos com rede cristalina estruturada em canais e cavidades de dimensões microporosas, podendo ser encontradas naturalmente ou sintetizadas em laboratórios. As zeólitas sintetizadas apresentam um alto grau de pureza e uniformidade da rede cristalina. O alumínio contribui na formação de forças eletrostáticas em sua estrutura. Devido a estas propriedades, a zeólita se satura em baixas pressões/concentrações, não sendo necessários condições extremas para separar uma mistura. A grande desvantagem deste adsorvente é o seu caráter hidrofílico (RUTHVEN, 1984).

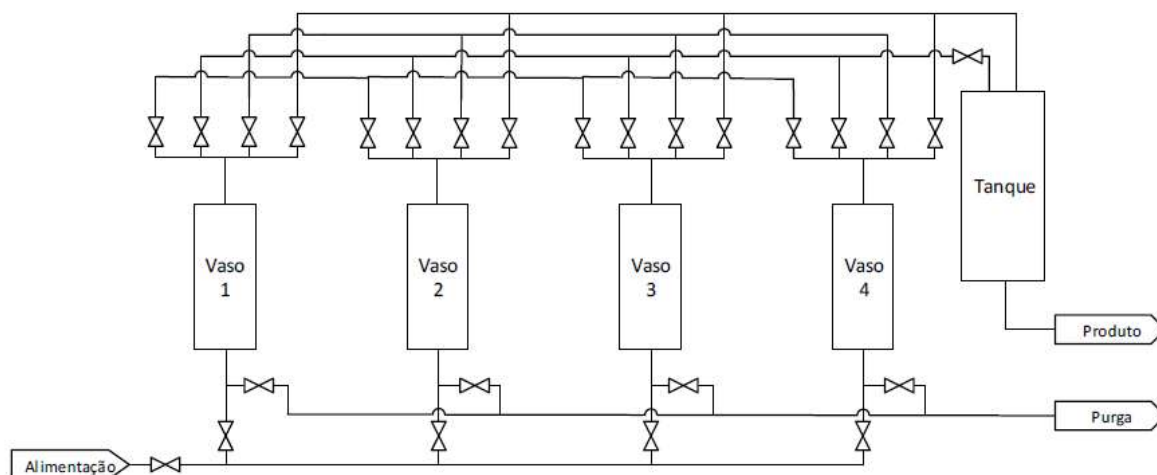
2.3.2. Descrição do processo

Em sua concepção, o PSA é um processo em batelada, no entanto, as unidades contam com várias colunas operando em paralelo, o que garante a continuidade do processo e o fornecimento de hidrogênio de maneira contínua (DO BRASIL et al, 2014). O sistema consiste em um conjunto de colunas adsorvedoras conectadas entre

si por meio de tubulações, válvulas automáticas de bloqueio e um vaso pulmão para recebimento do subproduto gasoso obtido, comumente chamado de gás de purga, conforme mostrado na Figura 10 (CRUZ, 2010).

Figura 10 - Fluxograma de um sistema de PSA composto por 4 colunas.

Fonte: Patrício, 2016, apud YANG *et al.*, 2008.



Após a purificação, o hidrogênio deixa a unidade com alta pureza, cerca de 99,9%. Uma parte do produto é direcionado para as unidades de hidrorrefino, e a outra parte é utilizada na etapa de pré-tratamento da carga, a hidrodessulfurização, na própria Unidade de Geração de Hidrogênio (UGH). A taxa de recuperação de $H_2(g)$ neste processo é da ordem de 70 a 80 % (YANG, 2008; FAHIM, 2010).

Em uma unidade de purificação por PSA, a recuperação de hidrogênio e a pureza do produto são parâmetros chaves, sendo a performance da unidade controlada pela variação desses dois parâmetros. A pureza do produto é a fração molar de hidrogênio que é coletada como produto durante o ciclo de operação. A recuperação do hidrogênio é a razão molar entre o hidrogênio coletado no produto e o alimentado na coluna (RAHIMPOUR, 2013).

O tempo de ciclo de operação é uma importante variável que tem efeito direto na performance da unidade e nos parâmetros operacionais. O aumento do tempo de adsorção aumenta a carga poluente no adsorvente e diminui a sua habilidade de adsorção. Apesar do aumento do tempo de ciclo diminuir a habilidade de adsorção do adsorvente e a pureza do produto, aumenta-se a recuperação de hidrogênio. Dessa forma, obter um tempo ótimo de ciclo é um procedimento necessário para aumentar a recuperação de hidrogênio com ligeira redução da pureza do produto. O tempo ótimo de ciclo tem uma forte relação com a vazão de alimentação e com os parâmetros operacionais (RAHIMPOUR, 2013).

Nikolic e Colaboradores (2007) desenvolveram um modelo genérico para avaliar a separação de misturas gasosas utilizando sistemas PSA multi-leitos. O sistema foi avaliado a partir de um leito de adsorção até um sistema com doze leitos. Com o

aumento do número de leitos, aumenta-se a recuperação de hidrogênio, porém com pouca variação de pureza do produto (~2-3% molar). Os resultados do trabalho ilustram um típico custo de oportunidade entre custos de investimento, operacional e qualidade de separação, portanto uma decisão entre custos e benefícios.

Nos processos de adsorção, diferentes tipos de adsorventes podem ser utilizados, sendo mais ou menos seletivos para determinados componentes. Os diferentes adsorventes podem ser empacotados em colunas diferentes ou, alternativamente, na mesma coluna em camadas superpostas. No último caso, eles operam sobre as mesmas condições de pressão e temperatura. O comportamento dinâmico e, portanto, o dimensionamento e operação de tais leitos com camadas superpostas é diferente a depender da sua configuração. A passagem das ondas de concentração de uma camada de adsorvente para outra e o fluxo reverso induzem fenômenos particulares de refração, dispersão e interferência (CHLENDI e TONDEUR, 1995).

Leitos com camadas superpostas de diferentes adsorventes são mais utilizados. Isso é de particular interesse quando componentes de diferentes adsorvidades e condensabilidades tem que ser adsorvidos a partir de uma mistura. Ao se realizar uma separação de uma mistura contendo vapor d'água, deve-se evitar a utilização de zeólita como primeiro leito de adsorção. A água possui grande afinidade pela zeólita e a clássica variação de pressão não é suficiente para desorve-la. A água deve ser removida antes do gás entrar em contato com a zeólita, utilizando um adsorvente mais fraco, como alumina ou sílica-gel, os quais permitem a desorção por redução de pressão (CHLENDI e TONDEUR, 1995).

A utilização de uma única coluna com sucessivos leitos de diferentes adsorventes cria um gradiente de adsorvidade. O dimensionamento e operação desse tipo de coluna é mais complexo que as colunas simples devido a presença de múltiplas e simultâneas curvas de avanço. Os leitos de adsorventes requerem fluxo reverso durante alguns passos da dessorção (blowdown e purga) de forma que os componentes de maiores massas molares que ocupam os primeiros leitos não interfiram na adsorção dos outros componentes em outras camadas superiores (CHLENDI e TONDEUR, 1995).

2.3.3. Ciclo de Operação em colunas PSA

Baseia-se na modulação de pressão interna dos vasos (colunas) para promover uma maior, ou menor, retenção das impurezas contidas na corrente de alimentação. O desempenho da unidade é extremamente dependente da pressão. Para dar continuidade ao processo, a operação se dá de forma cíclica e é essencial a presença das etapas de regeneração do leito de adsorção após a saturação (FAHIM, 2010; YANG, 2008; RUTHVEN, 1994). As etapas do ciclo de operação dos vasos do sistema PSA para a purificação do hidrogênio são apresentadas na Figura 11.

Figura 11 – Etapas de operação do sistema de PSA.

Fonte: Do Brasil et al, 2014.



- Etapa 1 - Adsorção: A corrente de hidrogênio a ser purificada é alimentada a pressões elevadas na coluna pela parte inferior e forçada a passar pelo leito adsorvente. As impurezas, como CH_4 , CO e CO_2 , que possuem maior afinidade com a fase sólida, se ligam ao leito adsorvente e conseqüentemente são removidas da fase gasosa. O hidrogênio, que tem baixa afinidade como o adsorvente, é retirado pelo topo da coluna, purificado.
- Etapa 2 - Despressurização cocorrente: É iniciado a despressurização da coluna. A alimentação do equipamento é interrompida e a coluna começa a ser despressurizada parcialmente pela remoção de gás através do bocal de saída do produto, topo da coluna, no sentido cocorrente. O hidrogênio retirado durante esta etapa é utilizado para purgar e pressurizar parcialmente outra unidade.
- Etapa 3 - Despressurização contracorrente: O processo de despressurização da coluna é continuado, no entanto, agora no sentido contracorrente da alimentação, sendo o gás removido pelo bocal de admissão do equipamento. A despressurização se dá até a pressão mínima de operação. Parte das impurezas retidas durante a etapa de adsorção são removidas nesta etapa e constituirão o gás de purga.
- Etapa 4 – Purga: O hidrogênio purificado produzido por uma coluna na etapa 2 é alimentado pela parte superior promovendo a purga. As impurezas são removidas do leito e arrastadas pelo gás, saindo pela parte inferior do equipamento. Esse gás é alinhado para o tanque de estocagem do gás de purga.
- Etapa 5 – Repressurização contracorrente: O leito após ser regenerado precisa ser pressurizado para o próximo ciclo de adsorção. O hidrogênio purificado proveniente de uma coluna em adsorção ou de outra em despressurização em cocorrente é utilizado para repressurizar o leito até a pressão de operação, completando o ciclo de operação.

2.3.4. Operação de um sistema de várias colunas

Ribeiro e Rodrigues (2013) desenvolveram em seu trabalho de conclusão de curso uma metodologia para a simulação dos ciclos de operação dos vasos de PSA para o processo de purificação do gás hidrogênio. O sistema estudado é composto de 6

vasos e pode ser operado por um ciclo formado por 11 etapas. Esse sistema pode ser visualizado na figura 12 e o ciclo contendo as etapas de operação estão presentes na Figura 13. Essa sequência de etapas é apenas uma das possíveis formas de operação para um sistema de 6 vasos.

Os fluxos das etapas Blowdown BD, Recebendo Purga RPG, Recebendo Equalização 1 REQ1 e Recebendo Equalização 2 REQ2 são contracorrente em relação a adsorção. Já os demais fluxos são cocorrentes. A etapa de espera, incluída nesse ciclo, tem a função de ajustar e facilitar a sincronização das etapas. As siglas de todas as etapas são apresentadas na Tabela 3.

figura 12 - Sistema PSA constituído por seis vasos para a purificação do hidrogênio.
Fonte: Ribeiro e Rodrigues, 2013.

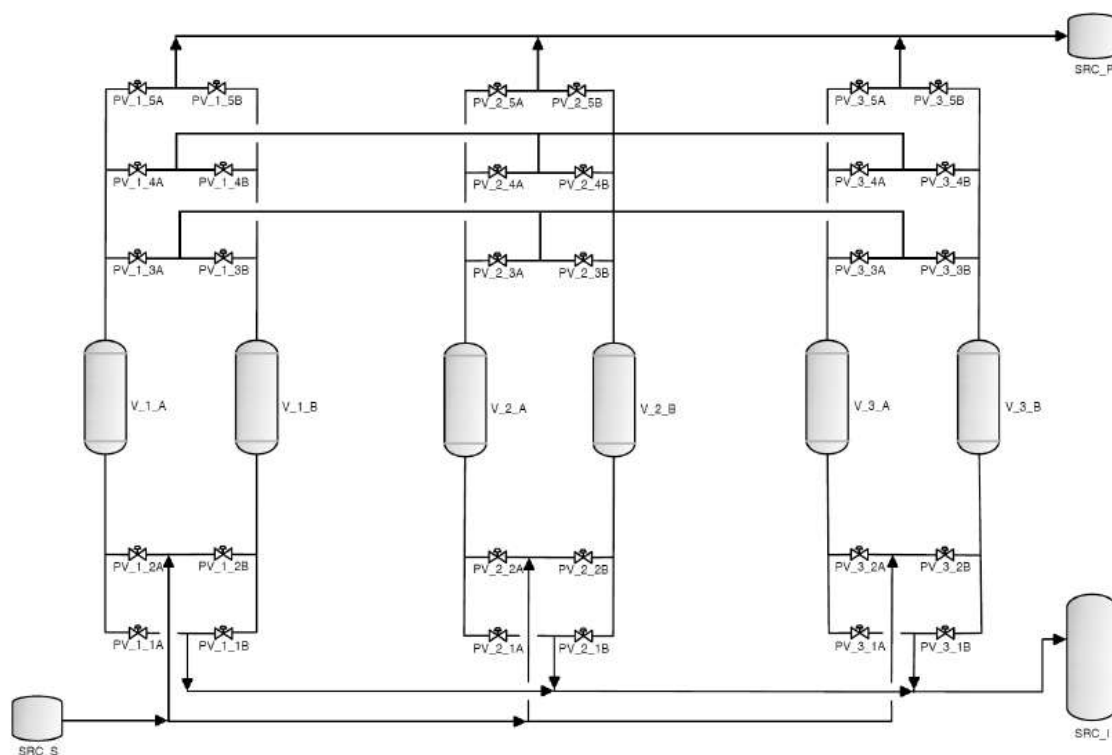


Figura 13 - Etapas que compõem o ciclo PSA para a purificação do hidrogênio.**Fonte: Ribeiro e Rodrigues, 2013.**

VASO 1A	PEQ1	H	PPG1	PEQ2	PPG2	BD			RPG			REQ2	REQ1	REP		ADS					
VASO 1B	RPG			REQ2	REQ1	REP		ADS			PEQ1	H	PPG1	PEQ2	PPG2		BD		RPG		
VASO 2A	ADS				PEQ1	H	PPG1	PEQ2	PPG2	BD			RPG				REQ2	REQ1	REP		
VASO 2B	BD		RPG				REQ2	REQ1	REP		ADS			PEQ1	H	PPG1	PEQ2	PPG2	BD		
VASO 3A	REQ1	REP		ADS				PEQ1	H	PPG1	PEQ2	PPG2	BD			RPG			REQ2		
VASO 3B	PPG2		BD			RPG				REQ2	REQ1	REP		ADS				PEQ1	H	PPG1	PEQ2

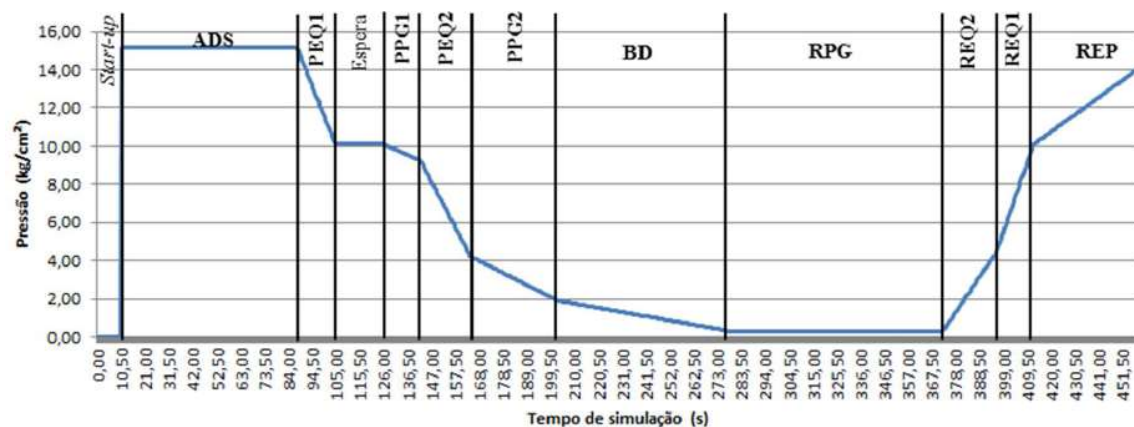
Recomenda-se que exista sempre um vaso na etapa de adsorção, sem haver, entretanto, variação no número de vasos nessa etapa, de forma a manter a vazão de gás de alimentação e produto purificado aproximadamente constante. O mesmo é desejado para a etapa de *blowdown*, assegurando que haja fluxo contínuo de gás de purga. Deve-se minimizar o tempo de espera de cada vaso, elaborando um projeto que assegure a sincronia entre as etapas que envolvem a interconexão entre dois vasos de adsorção (equalizações e purgas) (RIBEIRO e RODRIGUES, 2013).

Tabela 3 – Legenda das etapas que constituem o ciclo PSA.**Fonte: Ribeiro e Rodrigues, 2013.**

Legenda	
REP	Repressurização
ADS	Adsorção
PEQ1	Promovendo Equalização 1
REQ1	Recebendo Equalização 1
PEQ2	Promovendo Equalização 1
REQ2	Recebendo Equalização 2
PPG1	Promovendo Purga 1
PPG2	Promovendo Purga 2
RPG	Recebendo Purga
BD	Blowdown
H	Espera

O perfil de pressão interna do Vaso 2A, que se inicia na etapa de adsorção, é apresentado na Figura 14. Pode-se observar o comportamento da pressão interna em todas as etapas do ciclo no decorrer da operação do Vaso 2A.

Figura 14 – Pressão interna do Vaso 2A nas diversas etapas de um ciclo de operação de uma unidade PSA. Fonte: Ribeiro e Rodrigues, 2013.



3. DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DE UMA COLUNA PSA E A SUA CONEXÃO COM UM SIMULADOR COMERCIAL.

3.1. MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

Os modelos matemáticos, a partir de equações, descrevem os processos e permitem prever e controlar seus resultados. Eles são construídos com base nas leis físicas, químicas, da cinética da reação e termo-fluidodinâmicas, fazendo algumas considerações e utilizando condições de contorno. Para descrever a dinâmica das colunas de adsorção, é necessário considerar os efeitos do equilíbrio, da cinética e da fluidodinâmica, sendo que o fenômeno do equilíbrio é o determinante do comportamento dinâmico da adsorção (RUTHVEN, 1994).

Patrício (2016) em seu trabalho desenvolveu uma modelagem matemática de uma coluna de adsorção para purificação de hidrogênio, a partir de seu balanço de massa. As seguintes considerações foram efetuadas:

- Os gases são considerados ideais;
- Considerou-se o modelo de dispersão axial para representar o escoamento, isto é, desprezou-se as variações radiais da composição dos gases;
- O modelo de Força Motriz Linear foi utilizado para representar a transferência de massa;
- O modelo de Langmuir representou o equilíbrio termodinâmico para o sistema gás-sólido, sendo este a representação teórica mais simples para a adsorção em monocamada;
- Desconsideraram-se os efeitos difusivos de transferência de massa;
- Desprezaram-se os efeitos térmicos do processo;
- Considerou-se que a velocidade intersticial no leito não varia ao longo de z .

Para o desenvolvimento do modelo matemático, partiu-se do balanço de material da fase gasosa por componente em um volume de controle com altura ∂z , como pode ser observado na Figura 15 e na Equação 3.

Figura 15 – Representação do volume de controle em uma coluna de adsorção.
Fonte: PATRÍCIO, 2016



$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{ir}}{\partial r} + \frac{\partial N_{iz}}{\partial z} + \frac{\partial N_{i\theta}}{\partial \theta} \right) V = R_i \quad (3)$$

O qual: n_i – número de mols do componente i ;

N_{ir} – fluxo molar do componente i na direção radial;

N_{iz} - fluxo molar do componente i na direção axial;

$N_{i\theta}$ - fluxo molar do componente i na direção θ ;

t – tempo;

r – posição espacial ao longo do raio da coluna;

z – posição axial ao longo da coluna;

V – volume de controle para o balanço de massa na coluna;

R_i – taxa de reação química.

A adsorção é um processo físico sem ocorrência de reações químicas. O volume de controle da fase gasosa considerado corresponde ao volume intersticial ou livre. E, desconsiderando as variações radiais no balanço, tem-se a Equação 4.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{iz}}{\partial z} \right) \varepsilon V_{VC} = 0 \quad (4)$$

O primeiro termo da Equação 4 representa o acúmulo da espécie i no volume de controle, tanto da fase gasosa, representado pela Equação 5, quanto da sólida, Equação 6

$$\frac{\partial n_{i,g}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (C_i \varepsilon V_{VC}) = \varepsilon V_{VC} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (5)$$

$$\frac{\partial n_{i,s}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [\bar{q}_i \rho_p (1 - \varepsilon) V_{VC}] = \rho_p (1 - \varepsilon) V_{VC} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (6)$$

Nas quais: ε – porosidade do leito;

C_i - concentração do componente i na fase gasosa;

q_i - concentração do componente i na fase sólida.

O segundo termo da Equação 4 descreve a variação do fluxo molar total da espécie i , no sentido do escoamento, em relação a um referencial fixo. Este fluxo é composto por uma parte difusiva e uma parte convectiva, como pode ser observado na Equação 7.

$$N_{iz} = J_i + C_i u = -D_L \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i u \quad (7)$$

Na qual: J_i - é o fluxo molar difusivo do componente i na direção axial;

D_L é o coeficiente de dispersão axial.

Logo, o balanço material é descrito pela Equação 8.

$$\frac{\partial N_{iz}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(-D_L \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i u \right) = -D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} \quad (8)$$

Aplicando as definições apresentadas e as considerações assumidas ($\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \ll \frac{\partial u C_i}{\partial z}$), tem-se a Equação 9 que representa o balanço molar da espécie i na fase gasosa no meio poroso com base na concentração das espécies.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial z} - \rho_p \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (9)$$

Substituindo-se C_i por $y_i P / RT$, conforme equação de estado dos gases ideais, e considerando que a temperatura não varia ao longo da coluna, tem-se a Equação 10.

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + u \frac{\partial y_i}{\partial z} + \rho_p \frac{RT}{P} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (10)$$

O termo $\partial \bar{q}_i / \partial t$ representa a transferência de massa entre o gás e o sólido que é representada pelo modelo de Força Motriz Linear.

O modelo proposto consiste na equação acima para cada um dos $n-1$ componentes do sistema, o que resulta em um sistema de equações diferenciais parciais (EDPs). Em seu trabalho (PATRÍCIO, 2016), os componentes do gás de alimentação considerados foram hidrogênio (H_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). No entanto, considerou-se que o H_2 não é adsorvido. Sendo assim, para o cálculo da fração molar do H_2 utilizou-se a restrição proposta na Equação 11 de modo a fechar o balanço de massa.

$$y_{H_2} = 1 - y_{CH_4} - y_{CO} - y_{CO_2} \quad (11)$$

3.2. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

A simulação de processos permite projetar o modelo de um sistema real através de equações e conduzir experimentos com o propósito de entender o comportamento do sistema e avaliar várias estratégias de operação. Quando calibrada, é uma ferramenta poderosa para tomadas de decisões responsáveis pelo projeto e operação de processos. Permite estudo, análise e avaliação de situações que de outra forma não seria possível (SHANNON, 1998).

São vantagens da simulação de processos (PEGDEN, 1990):

- testes de novos procedimentos sem provocar distúrbios nos processos atuais;

- novos projetos podem ser testados antes da implantação, permitindo a avaliação sem a necessidade de investimentos iniciais ou alterações;
- hipóteses sobre como e por que certos fenômenos podem ocorrer e consequentemente ser avaliadas;
- permite a análise de quais variáveis são significativas para o desempenho do sistema e como estas variáveis se interagem, permitindo identificar os gargalos de produção.

No entanto, há algumas restrições ou dificuldades na implantação de um modelo de simulação: necessidade de treinamento, resultados de difícil interpretação, além disso, análises feitas através do uso de simuladores podem ser demoradas e dispendiosas, podendo até mesmo inviabilizar seu uso.

A utilização dos simuladores industriais na automação industrial proporciona (MAITELLI, 2003):

- aumento da qualidade do produto ao se mapear e reduzir as falhas através de um controle de qualidade eficiente;
- aumento de produtividade ao se utilizar de forma mais eficiente seus insumos como consequência da supervisão da qualidade;
- flexibilidade na produção por admitir alterações nos parâmetros do processo com facilidade e rapidez, tornando o processo viável tecnicamente.

Os simuladores permitem ao operador experimentar a sensação de controlar a planta e lidar com vários cenários de operação. Isso se dá por simulação dinâmica em tempo real dos eventos presentes na planta e eventos infrequentes, como parada e partida de equipamentos.

Ferreira (2013) desenvolveu em seu trabalho uma metodologia para a construção sistemática de modelos dinâmicos de unidades operacionais tipicamente encontradas em plantas de refino de petróleo. O seu enfoque principal foi a representação das lógicas de abertura e fechamento das válvulas que controlam a admissão da carga gasosa, a liberação do hidrogênio purificado, regeneração do material adsorvente e repressurização do leito. Foram identificadas cinco etapas sequenciais que constituem a elaboração de modelos de simulação, a saber:

- Etapa 1 – Preparação de Informações Básicas;
- Etapa 2 – Elaboração do modelo;
- Etapa 3 – Verificação e Validação do modelo;
- Etapa 4 – Execução do modelo Dinâmico;
- Etapa 5 – Documentação do Trabalho.

Dentro da etapa 2 cabem quatro atividades principais: configuração básica do modelo; aquisição das informações de engenharia; ajuste dos parâmetros de equipamentos e sistemas especiais; alimentação das informações de engenharia no simulador. A Figura 16 resume as etapas de elaboração dos modelos de simulação (FERREIRA, 2013).

Figura 16 - Etapas para a elaboração de modelos dinâmicos de processos.
Fonte: Ferreira, 2013.



3.2.1. Simulador de processos ASPEN PLUS

ASPEN PLUS é o *software* comercial de simulação de processos químicos mais conhecido na área industrial e acadêmica com ferramentas integradas de otimização, análise de sensibilidade e avaliação econômica de processos. Ele permite a simulação em regime estacionário e dinâmico, tanto na operação, quanto nos projetos de plantas industriais. Oferece também ferramentas para o monitoramento de desempenho, localização de falhas, melhorias operacionais e gerência de recursos (ASPENTECH, 2015).

O simulador possui uma estrutura modular, isto é, a planta industrial é composta por um conjunto de unidades modulares (geralmente representando uma operação unitária) conectadas umas às outras através de fluxos de massa e energia. Dessa forma, é possível reproduzir parte ou todo sistema, a partir das composições de alimentação, condições operacionais e pacotes termodinâmicos. Estas análises permitem melhorar a operação da planta durante o seu ciclo de vida, além da otimização da mesma (LIRA, 2012).

O *software* apresenta quatro características chaves (ASPEN PLUS, 2000; ASPENTECH 2011):

- operações orientadas a eventos – Combina a interatividade da simulação com o acesso instantâneo à informação, isto é, a informação é processada a medida que é fornecida e os cálculos são realizados automaticamente.
- operações modulares – São combinados com algoritmos não sequenciais, sendo todos os cálculos propagados ao longo de todo o fluxograma.
- arquitetura de multfluxogramas – permite criação de vários fluxogramas em uma única simulação.
- *design* orientado a objeto – Permite que a informação seja compartilhada em diferentes localidades e atualizadas em todas elas a cada mudança.

Pelo fato de ser orientado ao objeto, o ASPEN PLUS se torna uma ferramenta de flexível customização, ideal para o desenvolvimento de novas funcionalidades e automatismos, o que permite potencializar ainda mais o seu uso. O guia de customização apresenta duas abordagens para tal conceito (ASPEN PLUS, 2000; ASPENTECH 2011):

- *Automation* – Permite a exposição de objetos de um programa para a utilização por um outro. É a capacidade de interagir por programação com uma aplicação através de objetos expostos pelos seus desenvolvedores. Uso de ferramentas externas, como VBA, EXCEL, WORD, para rodar aplicações do ASPEN PLUS em uma relação cliente/servidor.
- *Extensibility* – Criação de novas unidades modulares (*User Operation*), representação das operações unitárias (equipamentos industriais), diferente das existentes e customizadas pelo usuário, para serem executadas em conjunto com o simulador.

A simulação de um projeto de planta industrial deve ser iniciada com a definição dos equipamentos básicos necessários ao processo, isto é, construção de um projeto conceitual. Baseado neste projeto, pode-se construir um modelo em regime permanente e otimizar as condições de operação. Em seguida, pode-se realizar o dimensionamento e os cálculos de custo para as opções de projetos, vislumbrando uma opção que seja economicamente viável. A partir da modelagem em regime permanente é possível realizar a modelagem dinâmica para avaliar o comportamento do sistema frente as perturbações operacionais e assim determinar estratégias de controle apropriadas para a planta industrial projetada.

A simulação de um processo no ASPEN PLUS é representada por um fluxograma de processos “*flowsheet*” que trata de um diagrama sistemático que representa de forma simples e ordenada as correntes de processo, os equipamentos utilizados, permitindo a construção do diagrama da planta de processo desejado. Utilizando as ferramentas disponíveis no simulador é possível inserir, deletar, conectar, recircular, mudar objetos de posição, verificar e editar suas propriedades.

No ASPEN PLUS quando se inicia uma nova simulação deve-se inserir um pacote termodinâmico, que contém as informações sobre os componentes e as equações termodinâmicas que serão utilizadas nos cálculos para um fluxograma particular. Dependendo do que é requerido em um fluxograma específico, o pacote termodinâmico também pode conter outras informações, como parâmetros para caracterização de petróleo ou parâmetros cinéticos.

3.3. INTERPROCESS COMMUNICATION (IPC)

Para modelos e processos mais complexos, o compartilhamento de dados entre *softwares* implementados em diferentes linguagens de programação é de fundamental importância, onde cada um contribui com suas funções específicas gerando um único

sistema. Essa comunicação entre programas computacionais é chamada de IPC, *Interprocess Communication*. O sistema operacional Windows fornece mecanismos para facilitar a comunicação e compartilhamento de dados entre programas computacionais através do IPC em uma arquitetura tipo cliente/servidor. O cliente é um aplicativo ou programa que requisita um serviço de outra aplicação, não compartilhando qualquer de seus recursos. O servidor, que está executando um ou mais serviços ou programas, responde à requisição do cliente (MICROSOFT, 2017).

A ferramenta *OLE Automation (Object Linking and Embedding)*, mais tarde renomeada para simplesmente Automação (*Automation*), é um mecanismo de IPC criado pela Microsoft e a sua base é o *Component Object Model (COM)*. Ela permite que uma aplicação manipule objetos implementados em outra aplicação ou exponha objetos que por sua vez possam ser manipulados. A aplicação que utiliza COM pode se comunicar com uma grande variedade de outros componentes. Os componentes interagem como objetos e clientes. Os objetos COM fornecem acesso aos dados de um objeto através de um ou mais conjuntos de funções relacionadas, conhecidas como interfaces (MICROSOFT, 2017).

3.3.1. Interface entre o MATLAB e o ASPEN PLUS

O ASPEN PLUS incorpora à sua arquitetura de *software* a tecnologia de Automação, permitindo que os usuários dos programas computacionais desenvolvidos em linguagens de programação suportadas por essa tecnologia possam acessar objetos e variáveis do ASPEN PLUS. O simulador também permite o aumento de suas funcionalidades através da adição de novas extensões na forma de banco de dados, unidades modulares de operação e reações cinéticas escritas em linguagem de programação que suporte *OLE Automation* (ASPEN PLUS, 2004).

O MATLAB também oferece uma interface *OLE Automation* para comunicação. Os servidores de automação são baseados na interface *IDispatch*. Qualquer aplicação que possa ser configurada como um controlador *Automation* pode controlar o MATLAB (MATHWORKS, 2017a).

Claumann e colaboradores (2015) realizaram a integração entre o ASPEN PLUS e o MATLAB por meio do Visual Basic (EXCEL) para reduzir o consumo de energia na separação por destilação de uma mistura benzeno-tolueno, comparando a coluna de destilação clássica com a de integração térmica. A coluna de destilação clássica foi simulada no ASPEN PLUS e a otimização de energia implementada no MATLAB. O MATLAB não interagiu diretamente com o ASPEN, mas sim indiretamente através do EXCEL, que permitiu a leitura e a escrita de dados em ambos os programas.

A comunicação entre os *flowsheets* foi iniciada com o MATLAB por meio da sua conexão ao EXCEL. A planilha do EXCEL deve conter as funções de comunicação com o ASPEN. No MATLAB pode-se utilizar uma série de funções para acessar dados e interagir com o arquivo do EXCEL. A principal função do MATLAB é a “Run” que

permite executar funções implementadas em Visual Basic (VB) no EXCEL, as quais permitem a conexão entre o MATLAB e o ASPEN (CLAUMANN et al, 2015)

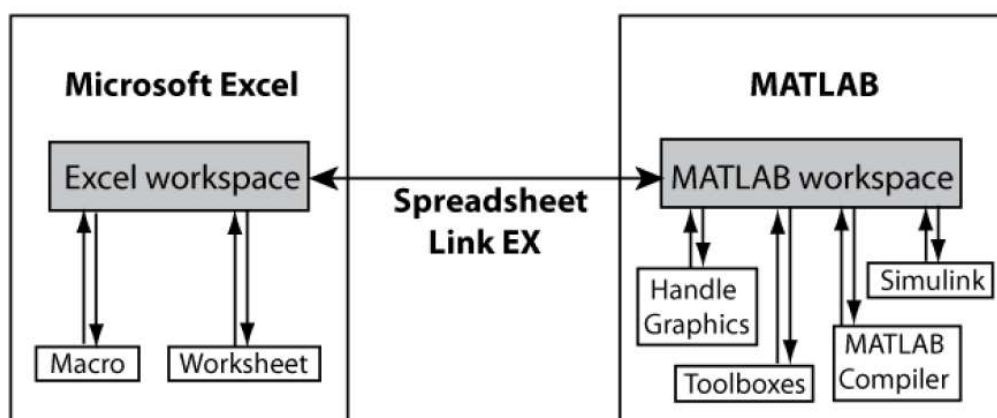
Fontalvo (2014) desenvolveu uma ferramenta para integrar o ambiente de simulação de processos do ASPEN PLUS com o modelo desenvolvido no MATLAB. A interface cria uma conexão entre os programas computacionais, mantendo as funcionalidades e cálculos de simulação do ASPEN e adicionando os cálculos realizados a partir das equações implementadas no MATLAB, sendo importante para novos processos e projetos. Essa integração soma as funcionalidades de ambos os *softwares*.

A interface entre os dois *softwares* também foi realizada por intermédio do EXCEL. O ASPEN fornece as propriedades das correntes e parâmetros da simulação para o EXCEL. Essas informações compreendem a alimentação do modelo implementado pelo usuário no MATLAB. O EXCEL automaticamente organiza essas informações e as envia para a rotina de cálculo do MATLAB, que calcula as propriedades das correntes de saída do modelo e se necessário, os parâmetros adicionais. O resultado da simulação do MATLAB é exportado para o EXCEL, que o retorna para o ASPEN. Uma vez que esses resultados são obtidos pelo ASPEN, as outras unidades modulares lá inseridas são calculadas como usualmente (FONTALVO, 2014).

3.3.1.1. Spreadsheet Link

O *Spreadsheet link* é uma subrotina do EXCEL que permite a sua conexão à área de trabalho do MATLAB. Esta subrotina permite o acesso ao ambiente MATLAB a partir de uma planilha do EXCEL, realizando os fluxos de informação, conforme apresentados na Figura 17. Pode-se realizar a troca de dados aproveitando a simples interface do EXCEL com a velocidade computacional do MATLAB. Dessa forma, permite-se a utilização do MATLAB a partir do Microsoft EXCEL (MATHWORKS, 2017b).

Figura 17 – Conexão entre o EXCEL e o MATLAB por meio da subrotina Spreadsheet link.
Fonte: Mathworks, 2018.



Existem dois tipos de funções compreendidas nesta subrotina que são: gerenciamento de vínculo e gerenciamento de dados. As funções de gerenciamento de vínculos permitem a conexão, a execução e a finalização dos programas, devendo ser executadas dentro de uma Macro. Já as funções de gerenciamento de dados permitem a transferência de dados entre os programas. Essas funções executam funções do MATLAB no EXCEL. Elas podem ser executadas diretamente de uma célula da planilha do EXCEL, exceto as funções MLPutVar e MLGerVar que devem ser executadas dentro de uma Macro. Exemplos dessas funções e aplicações são encontrados no item 4.2.2. A Tabela 4 apresenta os métodos de execução das funções do Spreadsheet link com suas vantagens e limitações (MATHWORKS, 2017b).

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens na execução das funções do Spreadsheet Link.
Fonte: MATHWORKS, 2017b.

Implementação da função	Vantagens	Limitações
Célula do EXCEL	Executa qualquer função do Spreadsheet Link; Executa funções do MATLAB.	As funções MLGetVar, MLPutVar e MATLABinit não podem ser executadas.
VBA macro	Executa qualquer função do Spreadsheet Link; Executa funções do MATLAB. Executa funções avançadas de VBA.	

3.3.1.2. User Unit Operation Model – ASPEN PLUS

O ASPEN PLUS oferece algumas interfaces com o usuário, incluindo a customização do módulo ou modelos que podem ser inseridos no ambiente de simulação do ASPEN PLUS. Os modelos *User* e *User 2* permitem ao usuário a construção do seu próprio modelo por meio da criação de uma unidade modular no ASPEN PLUS. Isso pode ser realizado por meio de uma sub-rotina ou de um modelo de planilha do EXCEL (template). Para usar seus próprios modelos orientados a equação, deve-se utilizar o *User 3* (ASPEN PLUS, 2008).

Caso se deseje combinar modelos do EXCEL com o ASPEN e alimentar dados ou parâmetros adicionais no EXCEL por meio da interface gráfica do ASPEN, deve-se utilizar o modelo *User 2*. Este modelo possui uma planilha template do EXCEL para realizar os cálculos referentes ao modelo do usuário. Neste caso, permite-se executar modelos do EXCEL como parte da simulação do ASPEN. Para ser compatível com a extensão do *User 2* do ASPEN PLUS, o modelo do EXCEL deve seguir algumas diretrizes que estão apresentadas na planilha template, *userxltemplate.xls*, que se encontra no diretório do usuário do ASPEN PLUS (ASPEN PLUS, 2008).

4. METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido em três etapas, a saber:

- (1) A primeira delas foi estudar e adaptar o modelo de uma coluna de adsorção para purificação de hidrogênio previamente desenvolvido por Patrício (2016) a fim de avaliar o sistema e realizar análise de sensibilidade para avaliar o efeito de algumas variáveis operacionais.
- (2) Na segunda etapa, estabeleceu-se uma interface entre o simulador de processos ASPEN PLUS e o MATLAB com o objetivo de implementar no ambiente da simulação com o ASPEN o modelo de adsorção desenvolvido no MATLAB, já que o simulador não dispõe da operação unitária de adsorção em sua biblioteca de unidade modulares.
- (3) Por fim, simulou-se uma unidade de geração de hidrogênio, que é constituída de duas etapas principais: a seção de reforma a vapor e a segunda de purificação do hidrogênio. Esta simulação foi realizada por meio das unidades modulares existentes no simulador ASPEN PLUS para representar a etapa da reforma a vapor, já para representar a etapa de purificação de hidrogênio utilizou-se a modelagem matemática da coluna de adsorção desenvolvida no MATLAB, sendo que os balanços de toda a unidade são realizados a partir da interface entre o MATLAB e o ASPEN Plus.

O detalhamento de cada uma dessas etapas do trabalho será discutido nos três próximos itens 4.1, 4.2 e 4.3.

4.1. MODELO DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

Para a simulação da coluna de adsorção, utilizou-se o programa computacional MATLAB para a implementação das equações referentes ao equilíbrio termodinâmico de adsorção, da cinética e da fluidodinâmica, combinados.

O balanço molar para a espécie i na fase gasosa, percorrendo um elemento poroso unidimensional de extensão dz é dado pela Equação 12.

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -u \frac{\partial y_i}{\partial z} - \rho_p \frac{RT}{P} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (12)$$

A transferência de massa entre o gás e o sólido, representada pelo termo $\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}$, é descrita pelo modelo de Força Motriz Linear, dada pela Equação 13.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - q_i) \quad (13)$$

Descrevendo o equilíbrio gás-sólido pelo modelo de Langmuir expandido, a quantidade da espécie i adsorvida na condição de equilíbrio entre o adsorvente e adsorvato é dada pela Equação 14.

$$q_i^* = \frac{q_i^{sat} b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j} \quad (14)$$

O modelo de Langmuir é a representação teórica mais simples para a adsorção em monocamada e as seguintes considerações foram assumidas (RUTHVEN, 1984. YANG, 1997):

- número de sítios no adsorvente é fixo e bem definido;
- cada sítio adsorve apenas um adsorvato;
- todos os sítios são equivalentes energeticamente e as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si.

Este modelo considera a competição do adsorvato pelos sítios de adsorção quando o fluido é uma mistura gasosa multicomponente.

Os termos q_i^{sat} e b_i , da Equação 14, são obtidos por meio de correlações empíricas representadas pelas Equações 15 e 16:

$$q_i^{sat} = a_{1,i} + \frac{a_{2,i}}{T} \quad (15)$$

$$b_i = b_{0,i} e^{\left(\frac{b_{1,i}}{T}\right)} \quad (16)$$

Os parâmetros de Langmuir $a_{1,i}$, $a_{2,i}$, $b_{0,i}$, $b_{1,i}$ são específicos para cada componente do gás e para cada leito de adsorvente. Os componentes do gás de alimentação avaliados no modelo da coluna são constituídos pelos seguintes elementos ou compostos: hidrogênio (H_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). O hidrogênio é considerado inerte ao leito adsorvente e portanto, a sua composição é dada pela restrição de fração molar total no sistema, dada pela Equação 11.

$$y_{H_2} = 1 - y_{CH_4} - y_{CO} - y_{CO_2} \quad (11)$$

O modelo proposto consiste na resolução da equação 12 para cada um dos $n-1$ componentes do sistema, resultando em um sistema de equações diferenciais parciais (EDP). Para solucioná-lo, o *software* MATLAB e o Método das Diferenças Finitas são empregados utilizando a estratégia *upwind* para discretizar o domínio em z . O modelo de EDPs é, então, transformado em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs), que é solucionado utilizando-se a função ODE15s do MATLAB.

As condições iniciais e de contorno utilizadas na modelagem para a simulação da coluna de adsorção da planta de purificação do hidrogênio são representadas pelas Equações 17, 18, 19 e 20:

$$y_i = y_{i_{alim}}, \text{ para } \forall t \text{ e } z = 0 \quad (17)$$

$$y_{H_2} = 1, \text{ para } t = 0 \text{ e } z \neq 0 \quad (18)$$

$$q_i = 0, \text{ para } t = 0 \text{ e } \forall z \quad (19)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = 0, \text{ para } \forall t \text{ e } z = 0 \quad (20)$$

Para realizar o balanço de massa da unidade, considerou-se que somente o H_2 não é adsorvido durante o processo de purificação, isto é, comporta-se como inerte. Dessa forma, realizou-se um balanço molar do componente hidrogênio para determinar a vazão de saída da coluna de adsorção como corrente purificada (H_2 puro), conforme apresentado nas Equações 21, 22 e 23.

$$\dot{n}_{H_2 \text{ alim}} = \dot{n}_{H_2 \text{ outlet}} \text{ [mol/s]} \quad (21)$$

$$Feed \cdot y_{H_2 \text{ alim}} = y_{H_2 \text{ puro}} \cdot Outlet \quad (22)$$

$$Outlet = \frac{\dot{n}_{H_2 \text{ alim}}}{y_{H_2 \text{ puro}}} \text{ [mol/s]} \quad (23)$$

O modelo implementado fornece resultados do perfil de composição dos componentes ao longo da coluna para um determinado tempo de adsorção, assim como a curva de ruptura (*breakthrough*), que representa o perfil de concentração dos componentes na saída da coluna ao longo do tempo. Portanto, é possível determinar em qualquer tempo e posição da coluna a concentração dos componentes em questão.

4.1.1. Análise de sensibilidade da coluna de adsorção em relação às variáveis operacionais e de projeto

Realizou-se análise de sensibilidade com o objetivo de avaliar as variáveis operacionais e de projeto da coluna de adsorção. A coluna de adsorção simulada é composta por duas camadas de adsorventes: carvão ativado (CA) e zeólita 5A (Z5A). Os parâmetros avaliados foram a capacidade de adsorção dos leitos de carbono ativado (CA) e zeólita Z5A e o efeito da pressão na regeneração do leito.

Os parâmetros de Langmuir, os coeficientes de transferência de massa e as características dos leitos adsorventes foram obtidos a partir do trabalho de Rahimpour

e colaboradores (2013). A velocidade interticial ajustada do gás foi de $u = 1,5$ m/s e os parâmetros da alimentação da corrente gasosa e características do leito são apresentados nas Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5 - Dados da alimentação da corrente gasosa e características da coluna de adsorção.
Fonte: PATRÍCIO, 2016.

Parâmetro	Valor	Unidade
L	4,80	m
$y_{\text{alim}}(\text{H}_2)$	0,7633	mol/mol
$y_{\text{alim}}(\text{CO}_2)$	0,1651	mol/mol
$y_{\text{alim}}(\text{CO})$	0,0402	mol/mol
$y_{\text{alim}}(\text{CH}_4)$	0,0314	mol/mol
T	313,15	K
P	1,49	MPa
CA/Z5A	5/3	-

Tabela 6 - Parâmetros de Langmuir, coeficientes de transferência e características do leito adsorvente.

Fonte: RAHIMPOUR *et al.*, 2013 (adaptado).

Componente		$a_{1,i} \times 10^3$ [mol/g]	$a_{2,i}$ [K]	$B_{0,i} \times 10^3$ [1/mmHg]	$B_{1,i}$ [K]	K_i [1/s]	ε [-]	ρ_P [kg/m ³]
CA	H ₂	4,32	0,0	6,72	850,5	1,0	0,4	510
	CO	0,92	0,52	7,86	1730,9	0,3		
	CO ₂	-14,2	6,63	33,03	1496,6	0,1		
	CH ₄	-1,78	1,98	26,6	1446,7	0,4		
Z5A	H ₂	1,24	0,36	2,20	1159,3	1,0	0,4	720
	CO	-0,58	0,83	2,53	2616,3	0,15		
	CO ₂	2,09	0,63	0,67	3994,3	0,05		
	CH ₄	-0,29	1,04	6,44	1862,1	0,4		

4.2. CONEXÃO DO SIMULADOR ASPEN PLUS AO SOFTWARE MATLAB

A interface de conexão entre o ASPEN PLUS e o MATLAB desenvolvida neste trabalho é realizada por meio do *software* EXCEL, que foi utilizado como uma ponte de conexão entre os *softwares* e que permitiu a leitura e a escrita de dados em ambas as aplicações. Esta conexão é representada pela Figura 18.

Figura 18 – Conexão dos programas computacionais MATLAB e ASPEN PLUS por meio do software EXCEL.

Fonte: Do Autor, 2018.



4.2.1. Interface entre o ASPEN PLUS e o EXCEL

Para a inserção de uma nova unidade modular, operação unitária que represente um equipamento industrial, o simulador de processos ASPEN PLUS conta uma biblioteca de unidade modulares específicas e de unidades que podem ser configuradas pelo usuário, chamadas de *User Units*. Para a simulação da etapa de adsorção, o módulo *User 2* foi utilizado.

O módulo *User 2* permite ao usuário executar as equações ou os modelos que estejam em planilhas do EXCEL como parte da simulação do ASPEN. Além disso, parâmetros adicionais podem ser alimentados no EXCEL por meio da interface gráfica do ASPEN. Para ser compatível com a extensão do *User 2* do ASPEN PLUS, o modelo do EXCEL deve seguir algumas diretrizes inseridas na planilha template, *userxltemplate.xls*, disponível na pasta de instalação (diretório do usuário) do simulador de processos ASPEN PLUS.

Neste *template*, os dados estão divididos em quatro tabelas que se encontram em quatro diferentes planilhas, conforme pode ser observado nas telas da Figura 19. A planilha *Aspen_Input*, Figura 19 (c), fornece as informações das correntes de entrada, as quais contém:

- Fluxo molar de cada componente por corrente;
- Temperatura, pressão e fluxo total da corrente;
- Massa específica, entalpia, fração de vapor, fração de líquido, entropia, densidade e massa molar de cada um dos componentes envolvidos.

As planilhas *Aspen_RealParams*, Figura 19 (b), e *Aspen_IntParams*, Figura 19 (a), contém a lista de parâmetros reais e inteiros da coluna de adsorção, respectivamente. No caso geral, estes parâmetros estão relacionados aos parâmetros operacionais ou de projeto dos equipamentos, unidades modulares, que compõem ao fluxograma de processo. E por fim, a planilha de saída de dados, a *Aspen_Output*, Figura 19 (d), a qual é do mesmo formato que a planilha de dados de alimentação, *Aspen_Input*, já discutida anteriormente.

A seguir são apresentados os passos para o estabelecimento da conexão entre o ASPEN PLUS e o EXCEL por meio do módulo *User 2*.

Como em toda a simulação, inicialmente, é necessário a definição do pacote termodinâmico a ser utilizado para calcular as propriedades dos compostos envolvidos. Como será avaliada a reforma a vapor do gás natural e a purificação do hidrogênio por meio de uma coluna de adsorção, os compostos presentes na simulação são: H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO , CO_2 e H_2O . Para estes compostos, os manuais do ASPEN e as informações da literatura sugerem a utilização da correlação de Peng-Robinson, pois descreve com boa precisão o fenômeno de equilíbrio de fase para hidrocarbonetos sob alta pressão.

Figura 19 – Planilhas contendo as informações das correntes de entrada e saída que são transferidas entre os dois programas, EXCEL e ASPEN PLUS, a saber: (a) planilha Aspen_IntParams; (b) planilha Aspen_RealParams; (c) planilha Aspen_Input; (d) Aspen_Output
Fonte: Do Autor, 2018.

(a)

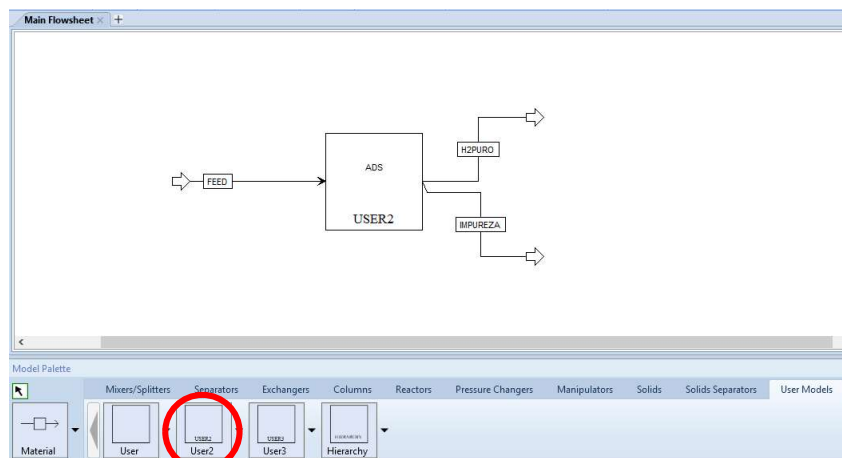
(b)

(c)

(d)

Após entrar no ambiente do simulador de processos ASPEN PLUS, deve-se inserir o módulo *User 2* e as respectivas correntes de alimentação e produtos, conforme pode ser visualizado na Figura 20. Neste ambiente é possível ver o fluxograma, *flowsheet*, assim como uma barra de unidades modulares com destaque para o módulo *User 2*.

Figura 20 – Flowsheet para a unidade modular, User Unit, do ASPEN PLUS.
Fonte: Do Autor, 2018.



A corrente de alimentação da unidade modular *User2* foi preenchida com as informações do gás de entrada da coluna de adsorção, compreendendo a pressão, a temperatura e as composições molares dos componentes que compõem a mistura gasosa, conforme pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 – Propriedades e composições molares da corrente de alimentação da unidade modular *User2* para a simulação da unidade de geração de hidrogênio.
Fonte: Do Autor, 2018.

Component	Value
HYDRO-01	0.7633
METHA-01	0.0314
CARBO-01	0.0402
CARBO-02	0.1651

Total: 1

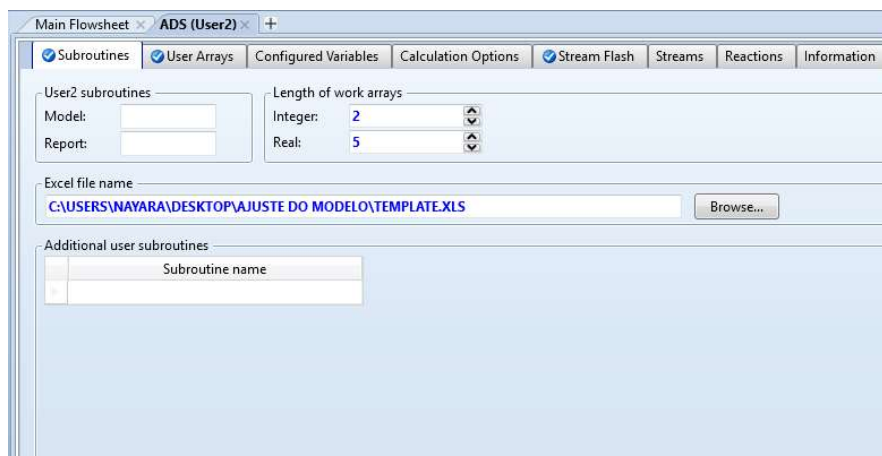
O próximo passo corresponde à configuração da unidade modular *User2* pelo usuário. Basta um duplo clique na unidade modular para que o quadro de informações iniciais seja visualizado. Na primeira aba, *subrotines*, deve-se referenciar o endereço em que se encontra a planilha *template* do EXCEL com o modelo a ser implementado, de acordo com a Figura 22.

O nome do arquivo EXCEL a ser inserido no User 2 do ASPEN PLUS deve conter o endereço completo de onde se encontra o arquivo. Em adição ao nome do arquivo EXCEL, é possível inserir uma rotina de cálculo em Fortran para resolver a unidade modular *User 2*. Caso essa rotina não seja inserida, então uma rotina padrão será

utilizada. Nela todos os dados de entrada serão copiados para uma planilha e então os cálculos serão realizados a partir das informações iniciais dadas pelo EXCEL. Os dados de saída são copiados para uma planilha de fluxo do ASPEN para continuar a simulação. Toda a troca de informações entre o ASPEN PLUS e o EXCEL deve ser feita a partir de parâmetros cujas as unidade devem estar no sistema internacional SI.

Figura 22 - Informações iniciais e endereço da planilha EXCEL para o cálculo da unidade modular fornecida pelo Usuário.

Fonte: Do Autor, 2018.



Na aba seguinte, *user arrays*, estão definidos os parâmetros do modelo. Eles são divididos em duas colunas, sendo uma para armazenar os parâmetros inteiros e a outra para depositar os reais. Os parâmetros definidos para esta unidade modular estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros do modelo.

Fonte: Do autor, 2018.

Parâmetro		Descrição
Inteiro	Real	
100	75	Nº de divisões do comprimento da coluna/tempo de adsorção (s)
100	4,8	Nº unidade de tempo/ Comprimento da coluna (m)
	0,4	Porosidade do Carvão ativado
	0,4	Porosidade da Zeólita Z5A
	1,5	Velocidade intersticial (m/s)

Ao finalizar este processo, a simulação da unidade modular inserida no ASPEN PLUS encontra-se conectada à planilha de EXCEL, permitindo assim o fluxo das informações.

A planilha *template* do EXCEL, conforme já citada, possui abas pré-definidas para a troca de informações com o ASPEN PLUS. Esta planilha possui uma macro em VBA (*Visual Basic for Applications*) previamente implementada que define as funções que realizam a comunicação entre os dois programas computacionais.

Para facilitar a construção do modelo no EXCEL, existe no ASPEN um modelo, *template*, contendo uma série de funções, *Aspen helps*, implementadas na rotina do VBA. As equações e os parâmetros do modelo devem ser implementadas em uma planilha, *sheet 1* do *template*, e transferidas para as planilhas de resultados com auxílio das funções *Aspen helps*.

Neste trabalho, utilizou-se um modelo implementado no *software* MATLAB para representar a operação de uma coluna de adsorção. Desta forma, necessita-se implementar a interface entre o EXCEL e o MATLAB para a troca de dados.

4.2.2. Interface entre o EXCEL e o MATLAB

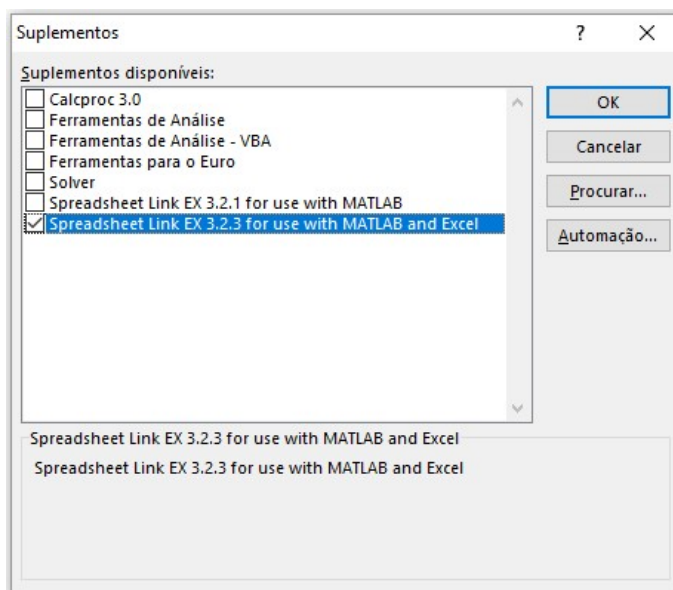
A interface entre os programas EXCEL e MATLAB é estabelecida por meio do *Spreadsheet Link* (subrotina do EXCEL). Este o conecta à área de trabalho do MATLAB, permitindo o acesso ao ambiente MATLAB a partir de uma planilha do EXCEL. Dessa forma, pode-se utilizar o MATLAB a partir do MICROSOFT EXCEL (MATHWORKS, 2017b).

Essa subrotina encontra-se disponível na seguinte pasta de instalação do MATLAB: MATLABroot/toolbox/exlink. Na pasta *exlink*, encontram-se os arquivos necessários para esta implementação:

- *exclink2003.xla*: Subrotina Spreadsheet Link EX para MICROSOFT EXCEL 2003 e versões anteriores.
- *exclink.xlam*: Subrotina Spreadsheet Link EX para MICROSOFT EXCEL 2007 e versões posteriores.
- *ExliSamp.xls*: Exemplo de aplicação da subrotina.

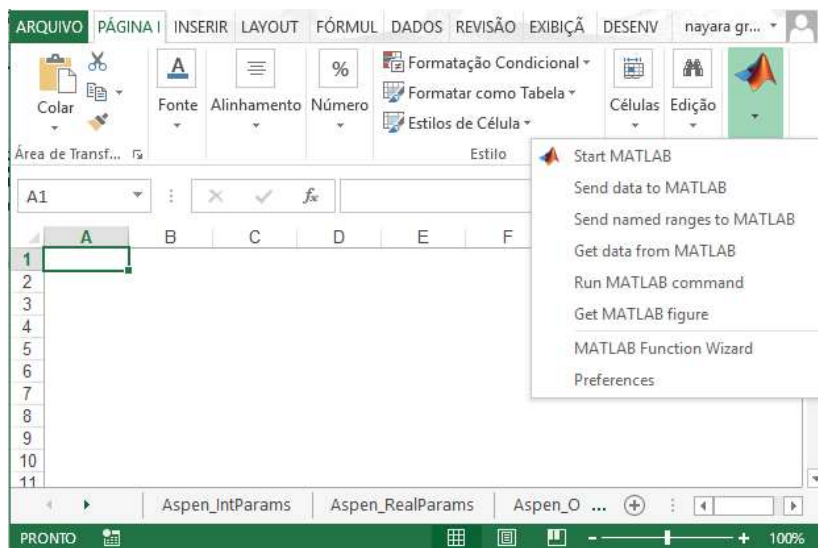
Para habilitar esta subrotina do EXCEL é necessário ir ao guia de suplementos e procurar o arquivo no endereço descrito acima. A opção “*Spreadsheet Link EX for use with MATLAB and EXCEL*” deve ser selecionada, conforme apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Habilitação da subrotina Spreadsheet Link no EXCEL.
Fonte: Do Autor, 2018



Após ser ativada, a subrotina será conduzida a cada sessão subsequente do EXCEL e o botão da janela de comandos do MATLAB aparecerá na barra de tarefas do EXCEL, conforme visualizado na Figura 24.

Figura 24 - Barra de tarefas do EXCEL após a inserção da subrotina Spreadsheet Link EX.
Fonte: Do Autor, 2018.



Ao se utilizar o Spreadsheet Link EX, funções desta subrotina permitem a comunicação do EXCEL com o MATLAB. Dentre elas, destacam-se funções para: iniciar ou finalizar a conexão, personalizar, exportar e importar dados para o MATLAB e executar comandos do MATLAB. As funções do Spreadsheet Link são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Comandos e Funções do Spreadsheet Link.
Fonte: MATWORKS, 2017b.

Iniciar e Finalizar	
MATLABinit	Iniciar o Spreadsheet link e o MATLAB
MLAutoStart	Iniciar automaticamente o MATLAB
MLClose	Fechar o MATLAB
MLOpen	Iniciar o MATLAB
Personalização	
MLProgramId	Especificar a versão MATLAB
MLStartDir	Especificar a pasta de trabalho atual do MATLAB após a inicialização
MLUseFullDesktop	Especificar se deve usar a área de trabalho MATLAB completa ou a janela de comando
MLMissingDataAsNaN	Definir células vazias para NaN ou 0
Exportar dados para o MATLAB	
MLAppendMatrix	Criar ou adicionar matriz ao MATLAB com dados da planilha do MICROSOFT EXCEL
MLDeleteMatrix	Deletar matriz no MATLAB
MLPutMatrix	Criar ou substituir matriz no MATLAB com dados da planilha do EXCEL
MLPutRanges	Enviar dados em intervalos nomeados do Microsoft EXCEL para o MATLAB
MLPutVar	Criar ou substituir Matriz do MATLAB com dados da variável VBA do Microsoft EXCEL
Importar dados do MATLAB	
MLGetFigure	Importar a figura atual do MATLAB na planilha do EXCEL
MLGetMatrix	Escrever o conteúdo da matriz do MATLAB na planilha do EXCEL
MLGetVar	Escrever o conteúdo da matriz do MATLAB na variável do EXCEL VBA
Funções do MATLAB no EXCEL	
MATLABfcn	Executar comandos do MATLAB dados no EXCEL
MLEvalString	Executar comandos do MATLAB no MATLAB
MLShowMATLABErrors	Retornar erros padrões do Spreadsheet Link ou do MATLAB.

Neste trabalho, as funções utilizadas para a transferência de dados entre os programas foram MLPutMatrix, MLGetMatrix e MLEvalString. A função MLPutMatrix envia as matrizes com os dados de entrada do modelo e parâmetros reais e inteiros. O comando MLEvalString executa o modelo de adsorção previamente programado no MATLAB e por fim, o comando MLGetMatrix importa os resultados do modelo do

MATLAB para o EXCEL. Essas trocas de informações são realizadas por meio de uma MACRO escrita em VBA, cujo conteúdo é apresentado na Figura 25. A Figura 26 apresenta as funções utilizadas nas trocas de informações. Caso a célula de implementação da função apresente o valor 0, a troca de dados é realizada com sucesso, caso contrário, algumas mensagens de erros podem ocorrer e as mais corriqueiras são apresentadas na Tabela 9 com os seus respectivos significados e soluções.

Figura 25 – Macro para a troca de informações entre o MATLAB e o EXCEL.
Fonte: Do Autor, 2018.

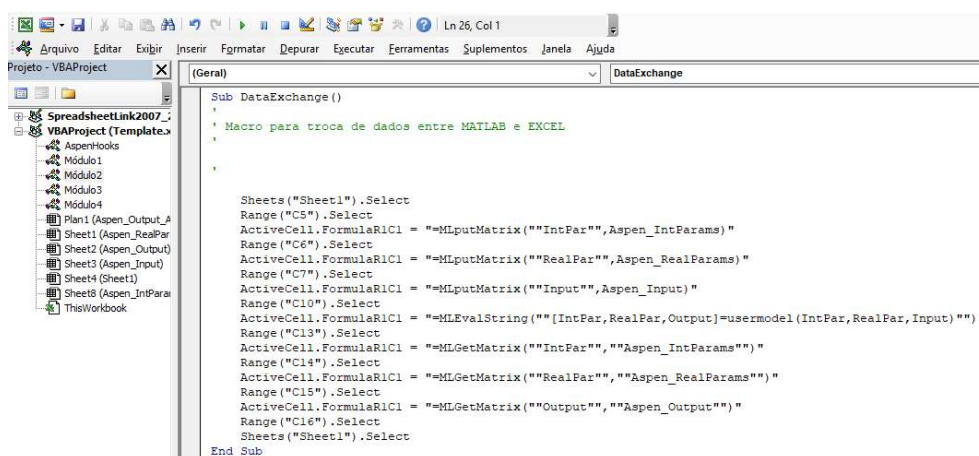


Figura 26 – Funções utilizadas para a troca de informações entre os programas.
Fonte: Do Autor, 2018.

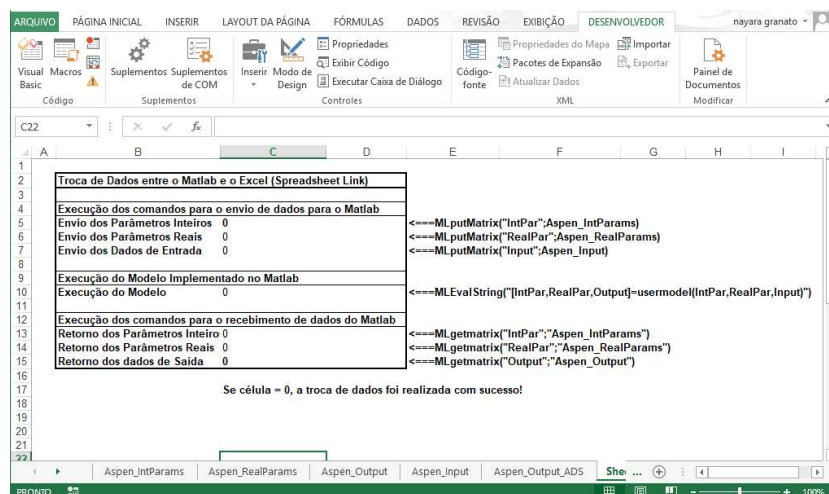


Tabela 9 – Mensagens de erro com os seus respectivos significados e soluções.
Fonte: MATWORKS, 2017c.

Mensagem de Erro	Significado	Solução
#COMMAND!	O MATLAB não reconheceu o comando em uma função MLEvalString. O comando pode estar mal escrito.	Verificar escrita e ortografia do comando.
#INVALIDNAME!	Inseriu-se um nome inválido para a variável.	O nome da variável deve começar com uma letra seguida por no máximo 30 caracteres.
#INVALIDTYPE!	Especificou-se um tipo de dado inválido com as funções MLGertVar ou MLGetMatrix.	Certifique-se que são utilizados dados suportados pelo MATLAB.
#MATLAB?	Utilizou-se da função Spreadsheet Link e o MATLAB não estava sendo executado.	Ao iniciar o Spreadsheet Link verifique se o MATLAB já foi iniciado.
#NAME?	O nome da função não foi reconhecido. A subrotina pode não ter sido carregado ou o nome da função mal escrito.	Verifique se a subrotina está ativo e se a ortografia da função está correta.
#NONEXISTE!	Foi referenciado uma matriz inexistente nas funções MLGetMatrix ou MLDeleteMatrix	Verificar a correta escrita das matrizes. Utilize o comando <i>whos</i> no MATLAB para verificar as matrizes existentes.
#SYNTAX?	Erro de sintaxe nas funções.	Verificar a correta sintaxe da função.

4.3. SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO (UGH)

Foram avaliadas algumas das funcionalidades disponíveis no ASPEN PLUS para a construção de modelos representativos da Unidade de Geração de Hidrogênio, UGH, a seguir: disponibilidade dos componentes estudados na biblioteca do programa; correlações termodinâmicas apropriadas para o sistema avaliado; operações unitárias previamente disponíveis no simulador e interface do simulador com elementos externos como planilhas eletrônicas, bancos de dados e outros programas.

Foi possível a elaboração de um fluxograma de processo para a simulação da unidade de geração de hidrogênio. A unidade simulada contou com as seguintes

operações unitárias (equipamentos): tanque flash, compressor, reatores, misturadores, trocadores de calor e coluna de adsorção.

O simulador de processos ASPEN PLUS possui uma grande variedade de unidades modulares referentes aos principais equipamentos encontrados em uma planta de geração de hidrogênio. As seguintes unidades modulares foram utilizadas:

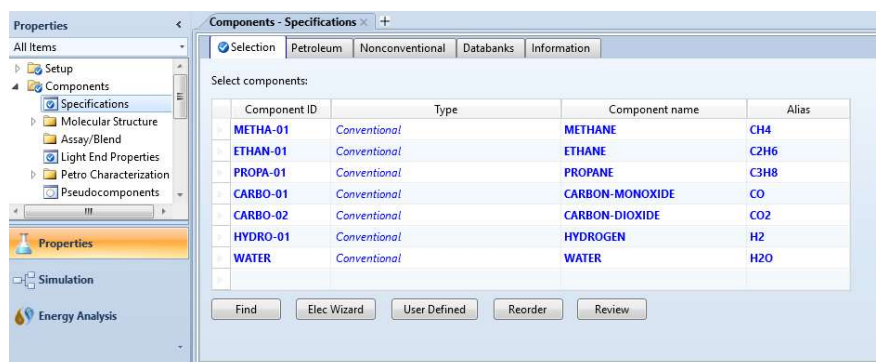
- Tanque Flash – *Flash Separator*.
- Compressor – *Compressor, Pressure Changers*.
- Reator de Equilíbrio – *Gibbs reactor*.
- Reator de Conversão – *Stoichiometric reactor*.
- Trocador de calor – *Heater e Cooler*.
- Coluna de Adsorção (desenvolvida no MATLAB e inserida no ASPEN) – *User unit 2*.

Devido a inexistência da operação unitária de adsorção no ASPEN PLUS, foi identificada a necessidade do desenvolvimento de uma unidade modular a ser inserida pelo usuário, *user unit*, para o fenômeno de adsorção no equipamento de PSA. Como o ASPEN PLUS possui interface de comunicação com outros programas, esse bloco de simulação foi integrado a um modelo de adsorção previamente desenvolvido no MATLAB, conforme descrito no item 4.2.2.

A partir dos conceitos fundamentais apresentados nos capítulos de revisão bibliográfica e com o suporte de dados experimentais obtidos da literatura, foi possível desenvolver um fluxograma simples da unidade de geração de hidrogênio.

Após o desenvolvimento do fluxograma de processo, a primeira etapa a se fazer é a definição dos componentes participantes da unidade a ser simulada, conforme pode ser visualizado na Figura 27.

Figura 27 – Definição dos componentes participantes da unidade a ser simulada.
Fonte: Do Autor, 2018.



Logo depois da definição dos componentes, é preciso selecionar um pacote termodinâmico para a simulação. Neste caso, o pacote utilizado foi o de Peng-Robinson. E posteriormente à essas definições iniciais, parte-se para o ambiente de

simulação, onde são inseridas as correntes de processo e as unidades modulares, operações unitárias, envolvidas.

4.3.1. Alimentação

A unidade de geração de hidrogênio pode utilizar como carga o gás natural ou a nafta. Neste estudo, utilizou-se o gás natural com a composição de entrada expressa na Tabela 10, obtida a partir da composição média típica de gás natural encontrados no país apresentada na Tabela 11.

Tabela 10 - Composição do gás natural utilizada na simulação.
Fonte: Do Autor, 2017.

Componente	Percentual molar, %
Metano	80
Etano	10
Propano	10

Tabela 11 – Composição Típica de gás natural no Brasil.
Fonte: VAZ, MAIA e SANTOS, 2008.

Comp. % vol	Ceará/Rio Grande do Norte	Sergipe/ Alagoas	Bahia	Espírito Santo	Rio de Janeiro	São Paulo	Amazonas
C1	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
C2	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
C3	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
C4	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
C5	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
C6+	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18
N ₂	1,39	1,51	1,43	1,62	0,80	1,16	11,12
CO ₂	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,23	0,20
H ₂ S (mg/m ³)	1,50	7,50	7,60	7,50	6,70	Traços	-

4.3.2. Pré-Tratamento

Sendo a reforma a vapor um processo catalítico, há vários componentes que podem envenenar o catalisador, como por exemplo compostos contendo enxofre e cloreto. Normalmente, cloreto não está presente no gás natural, mas pode estar na nafta.

Como estamos utilizando o gás natural como carga da unidade, os compostos de enxofre são removidos pela etapa de pré-tratamento (hidrodessulfurização), que ocorre a uma pressão relativamente baixa (de 1 a 4 MPa) quando comparada às condições de hidrotratamento empregadas a destilados médios (nafta) e a temperaturas de 340 a 400 °C. Como a reação consome hidrogênio, é normalmente necessário recircular o hidrogênio gerado para a entrada do reator (DO BRASIL, 2014).

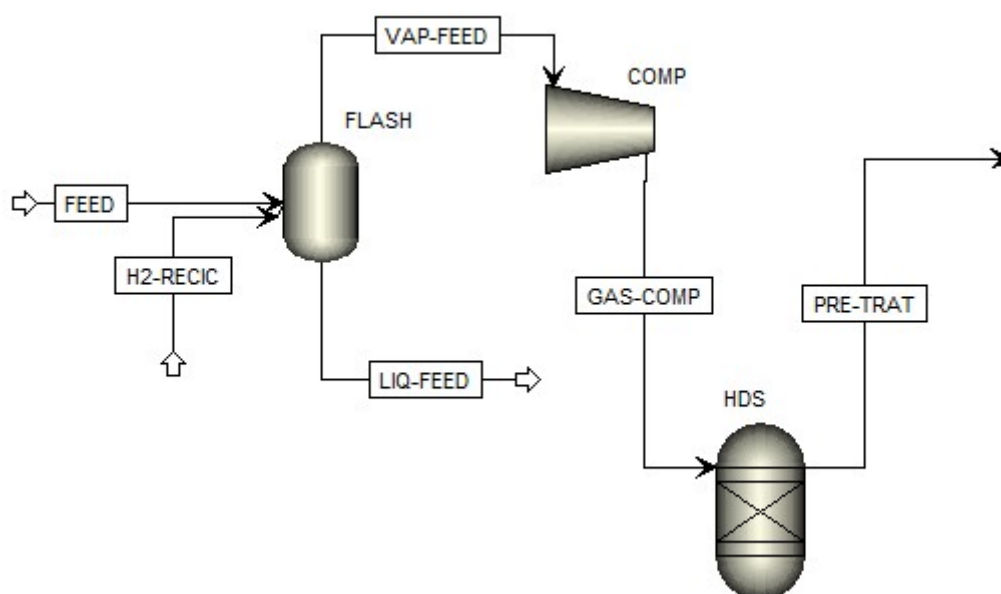
Como a reação de reforma ocorre entre o metano e o vapor d'água, os hidrocarbonetos com maiores números de carbono precisam ser reduzidos a metano para sofrerem a reação de reforma. Essa etapa é iniciada também no reator de pré-tratamento. A carga da unidade é alimentada a um tanque flash para a separação de alguma fase líquida que possa vir a formar no tanque com o gás natural. O hidrogênio, reciclado após a sua purificação é adicionado à carga e ambos são direcionados para o compressor, a fim de atingir a pressão necessária no forno reformador. A presença do hidrogênio permite a realização da hidrodesulfurização (HDS), isto é, conversão do enxofre dos compostos sulfurados a H_2S e posterior adsorção em leito constituído de ZnO . Esta etapa pode ser representada por um único reator de HDS, sendo representada na Figura 28 e seus parâmetros operacionais são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros Operacionais para o pré-tratamento da unidade de geração de hidrogênio.

Fonte: Do Autor, 2018.

Elemento do <i>Flowsheet</i>	Parâmetro	Valor
Corrente de alimentação	Temperatura	20 °C
	Pressão	2 MPa
Tanque Flash	Temperatura	20 °C
	Perda de carga	3,5 KPa
Reciclo de H_2	Temperatura	40°C
	Pressão	2 MPa
	Vazão	2% da vazão de alimentação
Compressor	Pressão de Saída	3 MPa
	Eficiência Isentrópica	0,72
HDS	Temperatura	350 °C
	Perda de carga	0,1 MPa
	Eficiência	Assume-se que as condições de equilíbrio foram atingidas

Figura 28 – Pré-tratamento da carga.
Fonte: Do Autor, 2018.



4.3.3. Reforma a vapor

A carga pré-tratada recebe a adição de vapor d'água em uma razão vapor/carbono igual a 4 e segue para a etapa de pré-reforma. O reator de pré-reforma opera a uma temperatura mais baixa (510 °C) que o reator de reforma (820 a 880°C), o que permite a conversão dos hidrocarbonetos em metano, a produção de hidrogênio e a utilização de catalisadores mais ativos que os empregados na reforma a vapor.

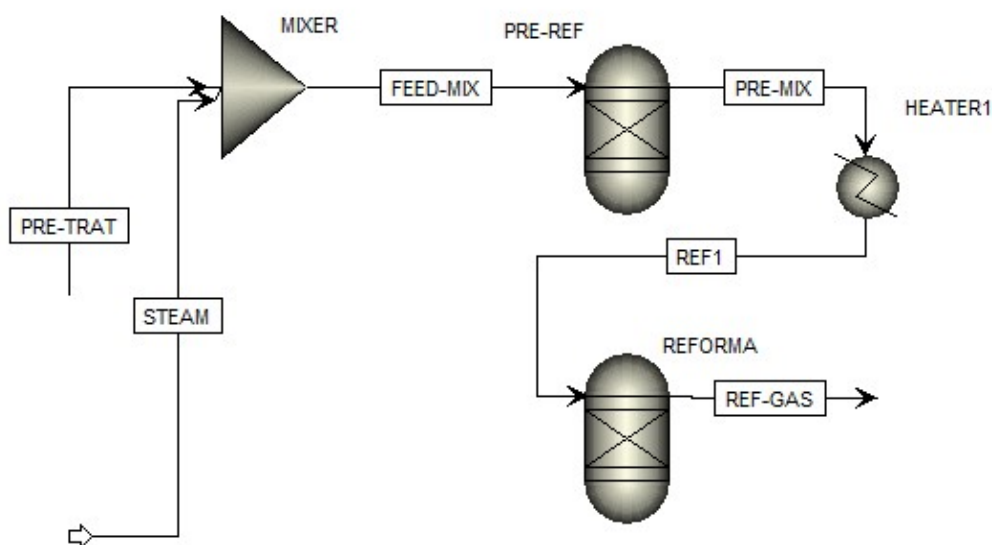
No forno reformador, a reação de reforma acontece em maior extensão. A carga é pré-aquecida na seção de convecção e alimentada aos tubos do reformador, onde se encontra o catalisador. A reação dos hidrocarbonetos com o vapor d'água produz hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). Essa reação ocorre na faixa de pressão entre 2 a 2,5 MPa e em temperaturas entre 820 a 880°C, sendo a reação fortemente endotérmica. Ainda no forno, ocorre a reação de deslocamento, embora ela seja exotérmica (DO BRASIL, 2014).

As condições operacionais dos reatores e o arranjo dos processos são apresentados na Tabela 13 e na Figura 29.

Tabela 13 - Parâmetros Operacionais para a Reforma a Vapor.
Fonte: Do Autor, 2018.

Elemento do <i>Flowsheet</i>	Parâmetro	Valor
Steam	Temperatura	510 °C
	Pressão	3 MPa
Pré-reformador	Temperatura	510 °C
	Perda de carga	0,1 MPa
	Eficiência	Assume-se que as condições de equilíbrio foram atingidas
Heater 1	Temperatura	850 °C
	Pressão de Saída	2,7 MPa
Reformador	Temperatura	850°C
	Pressão	2,5 MPa
	Eficiência	Assume-se que as condições de equilíbrio foram atingidas

Figura 29 - Pré-reforma e Reforma a Vapor.
Fonte: Do Autor, 2018.



4.3.4. Conversão de CO – dois estágios

Devido às elevadas temperaturas, o gás efluente do forno é aproveitado para gerar vapor d'água em uma caldeira recuperadora de calor. No entanto, suprimiu-se esta etapa e resfriou-se o gás em um resfriador para seguir para os reatores de conversão de CO.

No primeiro conversor, de alta temperatura – HTS (*High Temperature Shift*), a carga é alimentada ao reator a uma temperatura de 340 a 360°C. No modelo, utilizou-se o reator de conversão fixa para representar esta etapa, estabelecendo que 90% (molar) do monóxido de carbono (CO) é convertido a dióxido de carbono (CO₂).

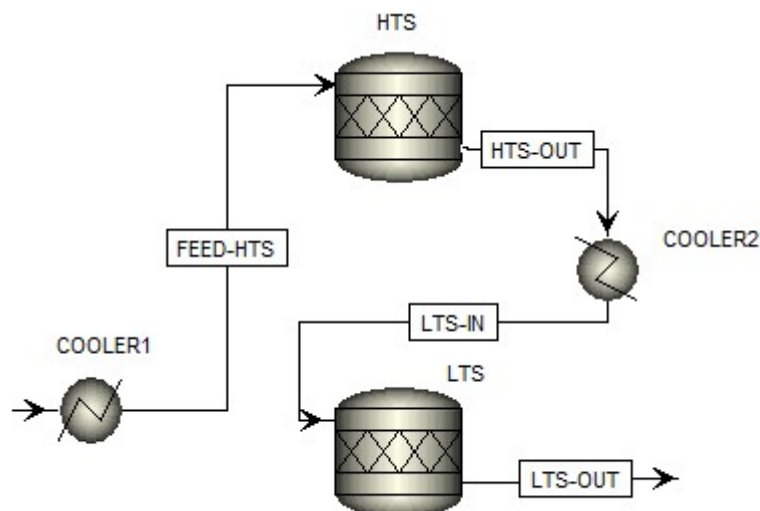
No conversor de baixa temperatura, LTS (*Light Temperature Shift*), a temperatura de entrada é de 210 a 230°C. Também se utilizou o reator de conversão fixa para representar o reator de shift, estabelecendo que 90% do monóxido de carbono (CO) é convertido a dióxido de carbono (CO₂).

As condições operacionais do reator e o arranjo do processo são apresentados na Tabela 14 e na Figura 30.

Tabela 14 - Parâmetros Operacionais para as reações de Shift.
Fonte: Do Autor, 2018.

Elemento do <i>Flowsheet</i>	Parâmetro	Valor
Cooler 1	Temperatura	350 °C
	Pressão de Saída	1,9 MPa
HTS	Temperatura	350 °C
	Perda de carga	0,1 MPa
	Eficiência	90% de conversão de CO
Cooler 2	Temperatura	210°C
	Pressão de Saída	1,7 MPa
LTS	Temperatura	210 °C
	Perda de carga	0,1 MPa
	Eficiência	90% de conversão de CO

Figura 30 – Conversão de CO em dois estágios.
Fonte: Do Autor, 2018.



4.3.5. Purificação do Hidrogênio

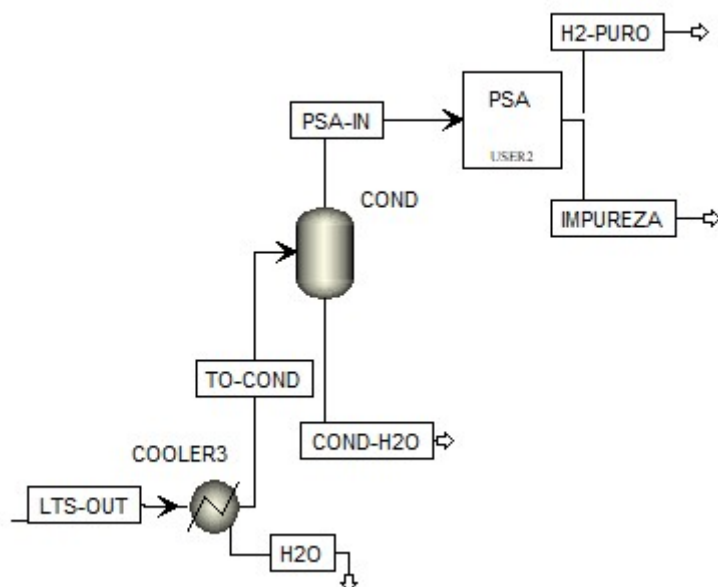
O gás efluente do conversor, além de conter hidrogênio contém excesso de vapor d'água utilizado no processo, CO e CO₂. Portanto, o mesmo precisa passar pelas

etapas de purificação. A primeira etapa de purificação é a simples remoção de água por resfriamento e para a separação dos demais contaminantes, utilizou uma coluna de adsorção por PSA apresentada no item 4.2. Os parâmetros operacionais e o arranjo da etapa de purificação do hidrogênio são apresentados na Tabela 15 e na Figura 31.

Tabela 15 - Parâmetros Operacionais da etapa de purificação do hidrogênio.
Fonte: Do Autor, 2018.

Elemento do <i>Flowsheet</i>	Parâmetro	Valor
COOLER 3	Temperatura	20 °C
	Perda de carga	0,1 MPa
COND	Temperatura	20°C
	Pressão de Saída	1,5 MPa
PSA	Temperatura	20 °C
	Tempo de adsorção	75s

Figura 31 – Etapa de purificação do hidrogênio.
Fonte: Do Autor, 2018.



5. RESULTADOS

Após executar as atividades previamente delineadas na metodologia, os resultados obtidos por meio das simulações foram tratados e analisados. As inferências e interpretações levantadas a partir da análise dos dados são apresentadas e discutidas a seguir. Com o intuito de facilitar a apresentação dos resultados, estes se encontram divididos em quatro partes principais:

- Validação do modelo matemático da coluna de adsorção a partir de informações obtidas na literatura;
- Análise de sensibilidade das variáveis operacionais e de projeto de uma coluna de adsorção;
- Simulação de uma coluna de adsorção a partir da conexão do simulador ASPEN PLUS com o *software* MATLAB;
- Simulação de toda unidade de geração de hidrogênio (UGH) por meio do ASPEN PLUS, utilizando suas unidades modulares e a unidade de uma coluna de adsorção desenvolvida no ambiente MATLAB.

5.1. VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

Para validar o modelo matemático da coluna de adsorção realizaram-se simulações procurando reproduzir os experimentos executados por Park e colaboradores (1998). Eles avaliaram a dinâmica de adsorção por meio da passagem de um gás multicomponente em uma coluna multicamadas, mediante a realização de experimentos e simulações computacionais. Os leitos de adsorção eram compostos por carvão ativado seguidos de zeólita Z5A para a separação do hidrogênio de uma mistura típica de gás contendo: H₂, CO₂, CH₄ e CO. Pode-se observar as condições experimentais em que os testes foram realizados e os parâmetros referentes as características do leito adsorvente, nas Tabelas 16 e 17, respectivamente.

Tabela 16 - Condições experimentais da coluna de adsorção avaliada.
Fonte: Park et al, 1998.

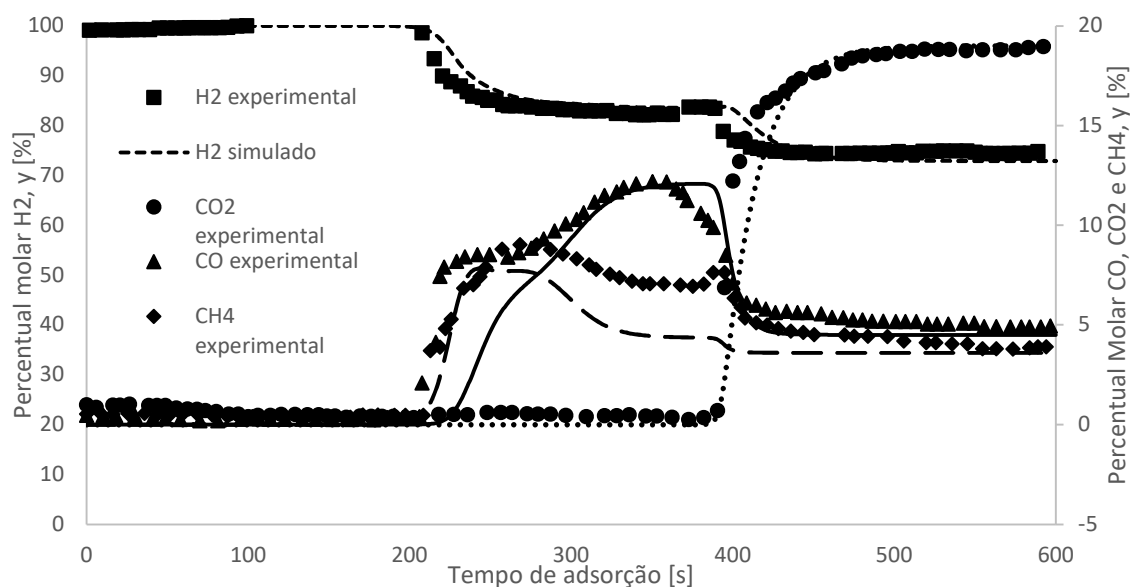
Parâmetro	Valor	Unidade
L	1,20	m
diam	0,0246	m
y _{alim} (H ₂)	0,729	-
y _{alim} (CO ₂)	0,19	-
y _{alim} (CO)	0,045	-
y _{alim} (CH ₄)	0,036	-
T	293,15	K
P	2,61	MPa
CA/Z5A	2/1	vol/vol

Tabela 17 - Parâmetros de Langmuir e características do leito adsorvente.
Fonte: Park et al, 1998.

Componente		$a_{1,i} \times 10^3$ [mol/g]	$a_{2,i}$ [K]	$B_{0,i} \times 10^3$ [1/mmHg]	$B_{1,i}$ [K]	K_i [1/s]	ε [-]	ρ_P [kg/m ³]
CA	H ₂	4,32	0,0	6,72	850,5	1	0,36	544
	CO	0,92	0,52	7,86	1730,9	0,3		
	CO ₂	-14,2	6,63	33,03	1496,6	0,1		
	CH ₄	-1,78	1,98	26,6	1446,7	0,4		
Z5A	H ₂	1,24	0,36	2,2	1159,3	1	0,36	691
	CO	-0,58	0,83	2,53	2616,3	0,15		
	CO ₂	2,09	0,63	0,67	3994,3	0,05		
	CH ₄	-0,29	1,04	6,44	1862,1	0,2		

A velocidade intersticial do gás foi o parâmetro de ajuste ($u=0,45m/s$) dos dados experimentais ao modelo, sendo esse ajuste obtido graficamente. A Figura 32 apresenta uma comparação entre as curvas de composição química dos componentes do gás geradas pelo modelo matemático e valores de composições pontuais dos mesmos componentes na saída de uma coluna de adsorção multicamadas. Estes perfis de composições são denominados curvas de ruptura, ou curvas *breakthrough*, pois é possível observar a evolução da concentração dos componentes na saída da coluna, identificando o ponto em que se atinge a saturação do leito adsorvente em relação aquele adsorvato.

Figura 32 – Comparação entre as curvas de rupturas experimentais e a simulação numérica.
Fonte: Do Autor, 2018.



Por meio da análise da Figura 32, observa-se que até o tempo de 200s de operação da coluna na condição de adsorção, todos os contaminantes são retidos nos adsorventes, produzindo hidrogênio com pureza próxima a 100%. Até este momento,

a coluna possui a capacidade para adsorver todos as moléculas de contaminantes. A partir dos 200s, as primeiras frentes de adsorção de contaminantes começam a aparecer na saída da coluna. As primeiras impurezas a deixarem a coluna são o monóxido de carbono e o metano, conforme relatado por Park e colaboradores (1998). As frentes de adsorção para esses contaminantes (CO e CH_4) se deslocam com maiores velocidades comparadas à frente de adsorção do CO_2 e assim atingem a saída da coluna primeiro. A partir desse momento, perde-se a pureza do hidrogênio. A redução da concentração de hidrogênio na saída da coluna, a partir dos 200s de adsorção, pode ser verificada em ambas as situações, experimental e simulado. Na operação usual de colunas de adsorção, a operação é finalizada um pouco antes do início da perda de pureza do produto, de modo a garantir a especificação do componente a ser purificado. A partir daí são iniciadas as etapas de regeneração do leito, de maneira a permitir a operação cíclica do sistema. No entanto, para o estudo das curvas de ruptura, o experimento prossegue até a completa saturação do leito, podendo assim, perceber a evolução da concentração da corrente de saída da coluna.

Entre 200 e 400s de adsorção, percebe-se o início da completa passagem do CO e do CH_4 , sem haver a adsorção dos mesmos, isto é, neste momento suas frentes de adsorção atingem o fim da coluna. Dessa forma, observa-se o aumento de concentração desses componentes na corrente de produto final. Observa-se um desvio entre os valores experimentais e os simulados, porém seguem a mesma tendência qualitativa. No caso do monóxido de carbono, a curva obtida pela simulação se encontra deslocada em relação aos dados experimentais (mais a direita), mas o comportamento de ambas é semelhante, apresentando a mesma tendência. Esse deslocamento entre as curvas se deve ao ajuste da curva obtida pelo modelo por meio da variação da velocidade intersticial, que influencia diretamente a frente da curva de *breakthrough*. Em relação ao metano, verifica-se um desvio quase que constante em relação aos valores experimentais e simulados, sendo os valores da curva simulada sempre inferiores aos experimentais, porém com a mesma tendência.

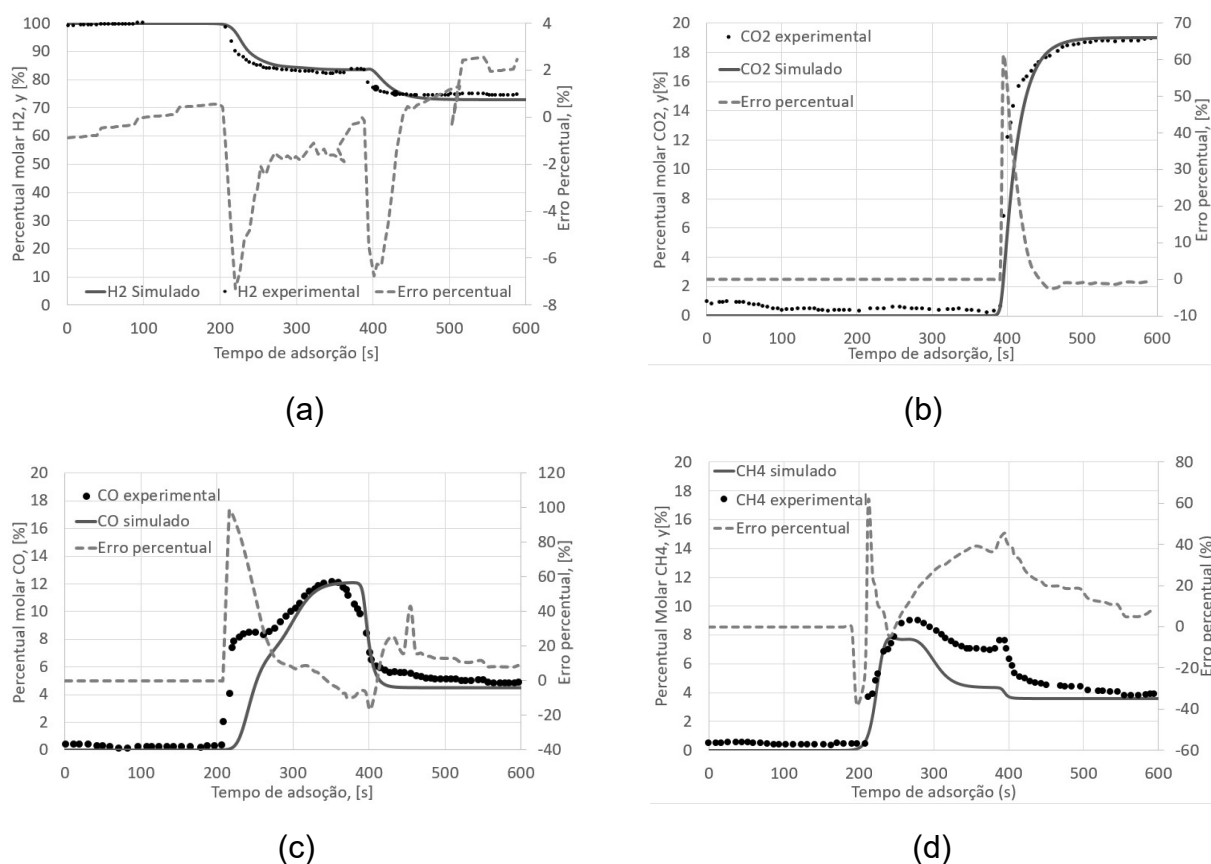
A partir dos 400s, a frente de adsorção do CO_2 atinge a saída da coluna, contribuindo ainda mais na contaminação produto. A redução nas concentrações dos contaminantes CO e CH_4 é devida a contribuição da concentração do CO_2 no produto final, tendendo estes às concentrações de alimentação da coluna. Outro ponto a se observar é a rápida passagem de todo o CO_2 na coluna após a sua frente atingir a saída, isto é, a sua frente de adsorção tem velocidade inferior à dos outros componentes, no entanto, ela é curta, pois logo que atinge o fim da coluna a concentração já atinge o valor estacionário.

O erro entre as curvas de ruptura simulada e experimental foi calculado e apresentado na Figura 33. O gráfico apresenta a curva do erro ao longo do tempo para cada um dos componentes avaliados. Para os tempos iniciais de adsorção, foi desconsiderado o erro no gráfico e no erro médio devido aos pequenos valores da curva e a dificuldade de se obter os valores experimentais por meio do gráfico. O valor médio do erro compreendeu todo o restante da curva, sendo ponderado pela sua

frequência. Erros mais significativos são observados no momento que a frente de adsorção atinge a saída da coluna. Para o hidrogênio, o erro médio calculado foi de 1,67%, com boa concordância de resultados ao longo de toda a curva. Para o CO_2 , o erro médio foi de 9,22%, sendo mais significativo no momento em que a primeira frente de adsorção atinge a saída da coluna. Para o CO e o CH_4 , os erros foram de 19,37% e 23,4%, respectivamente. Esses maiores erros são devidos ao ajuste do modelo, em que houve um pequeno deslocamento de uma curva em relação à outra, conforme já abordado.

Figura 33 – Erro calculado entre as curvas de rupturas experimentais e a simulação numérica para cada componente, sendo (a) H_2 , (b) CO_2 , (c) CO , (d) CH_4 .

Fonte: Do Autor, 2018.



Dessa forma, pela comparação das curvas de ruptura experimentais e simuladas, observa-se uma pequena discrepância entre os resultados simulados e os reportados por Park e colaboradores (1998), podendo concluir de modo que o modelo matemático desenvolvido no MATLAB representou de maneira adequada e satisfatória os dados experimentais. O modelo foi capaz de representar as tendências das curvas de ruptura, assim como o tempo em que as frentes de adsorção de cada componente atingem a saída da coluna.

5.2. MODELO DE ADSORÇÃO – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Com o objetivo de avaliar o efeito de alguns parâmetros operacionais e de projeto de uma coluna de adsorção, foi realizada uma análise de sensibilidade do processo de adsorção a partir da variação da pressão do sistema e do tipo de adsorvente utilizados na coluna.

5.2.1. Efeito do tipo de adsorvente

Avaliou-se a capacidade de adsorção de um gás contendo H_2 , CO , CO_2 e CH_4 por dois tipos de tipos de adsorventes, a saber: leito de carvão ativado e leito de zeólita 5A. Para isso, alterou-se a proporção das camadas dos dois adsorventes no leito de adsorção e analisou-se a curva de ruptura para cada um dos componentes. Os parâmetros e condições da simulação são os apresentados no item 4.1.1, com exceção da proporção entre as camadas de adsorventes, que foi o parâmetro avaliado.

O carvão ativado, obtido a partir da decomposição térmica de materiais carbonáceos seguido de sua ativação utilizando vapor ou de dióxido de carbono a altas temperatura (entre $700^{\circ}C$ e $1100^{\circ}C$), é hidrofóbico e altamente organofílico devido sua superfície não polar (RUTHVEN, 1984). Ele se destaca pelo seu caráter seletivo pelo CO_2 em detrimento aos outros componentes (CUI et al, 2004). Essa seletividade é observada a elevadas pressões e temperaturas próximas a ambiente, condições que são aplicadas nas PSAs.

Já as zeólitas são aluminossilicatos com rede cristalina estruturada em canais e cavidades, de dimensões microporosas. O alumínio contribui na formação de forças eletrostática em sua estrutura. Devido a estas propriedades, a zeólita se satura em baixas pressões/concentrações, não sendo necessários condições extremas para separar uma mistura. A grande desvantagem deste adsorvente é o seu caráter hidrofílico (RUTHVEN, 1984).

Conforme apresentado no item 4.1, a coluna é composta por duas camadas de adsorventes em um único leito. Para avaliar a influência do tipo de adsorvente utilizado, esse parâmetro foi estabelecido como variável de entrada nas simulações e as curvas de rupturas para os componentes foram plotadas e comparadas entre si. A primeira simulação foi realizada considerando um leito composto apenas por carvão ativado, a segunda 50% de carvão ativado - 50% de zeólita 5A (vol/vol) e a última considerando apenas zeólita.

Na operação de adsorção estudada, o hidrogênio é o produto de interesse e o CO , CO_2 e CH_4 são os contaminantes que deverão ser adsorvidos de forma a elevar a pureza do produto final. Quanto maior a sua pureza, melhor. O hidrogênio tem baixa afinidade de adsorção com os adsoventes em questão, já os outros componentes devem ser totalmente adsorvidos, ficando retidos ao longo do leito. A zeólita, geralmente tem uma estrutura cristalina mais homogênea, é mais seletiva que o

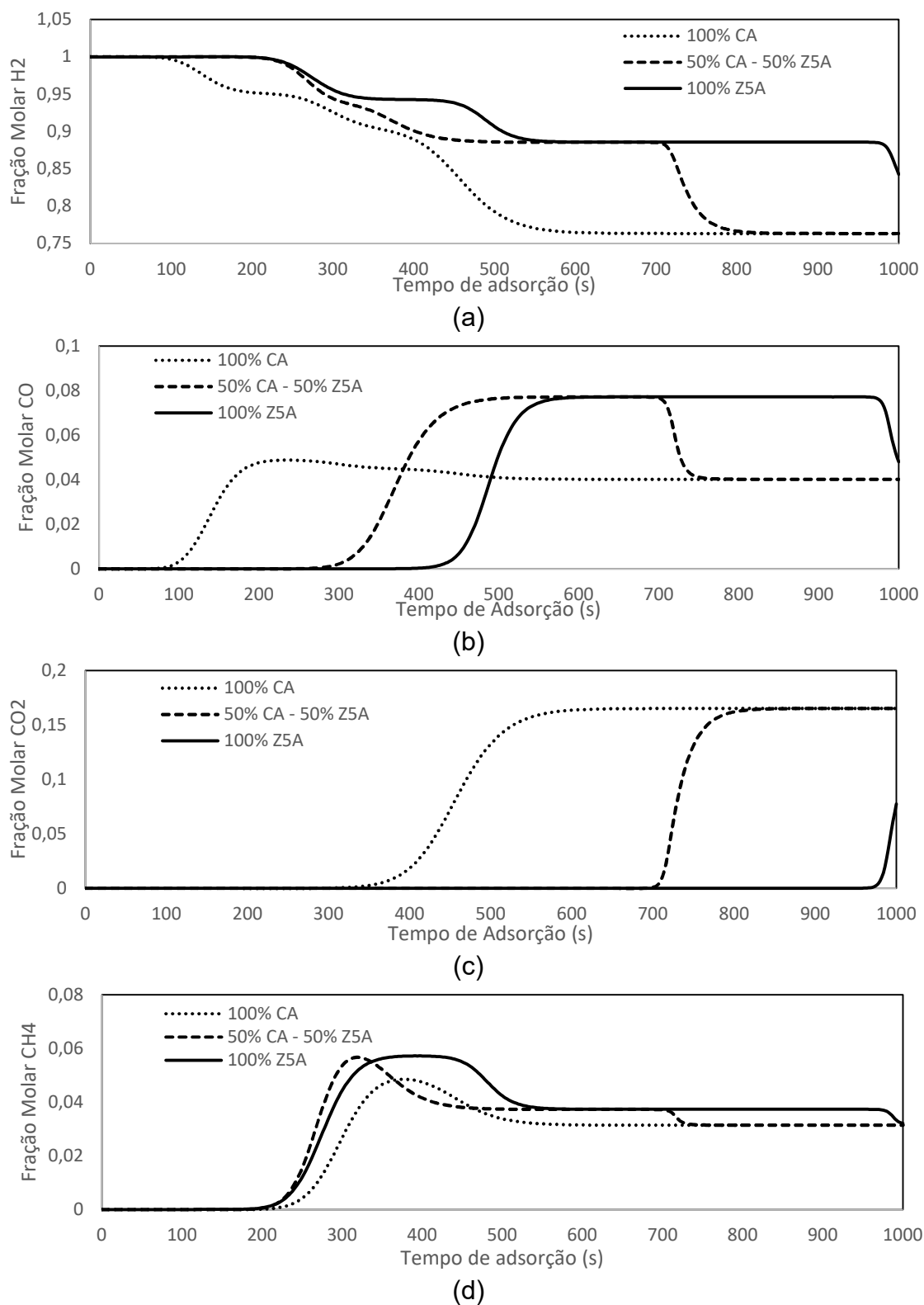
carvão ativado e possui maior capacidade de adsorção, no entanto apresenta um custo mais elevado. Na Figura 34, tem-se as curvas de ruptura para o hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano para as 3 diferentes configurações de leitos adsorventes avaliados. Conforme já exposto, essas curvas representam a concentração dos componentes na saída da coluna ao longo do tempo de operação da coluna. Foram plotadas curvas de adsorção para cada componente gasoso em separado, nas três configurações de leitos adsorventes avaliados.

A Figura 34 (a) apresenta a curva de ruptura para o hidrogênio considerando as diferentes composições de leito. O comportamento decrescente de composição é observado em todas as situações, isto é, no início da adsorção, ambos os leitos avaliados conseguem garantir hidrogênio purificado na saída da coluna e com o passar do tempo, a pureza do hidrogênio produto é reduzida. No entanto, o tempo em que essa redução de pureza ocorre é dependente do tipo e composição do leito de adsorção. Observa-se que a curva de composições de hidrogênio para o leito constituído por apenas zeólita 5A apresenta composições sempre superiores quando comparadas as outras duas configurações. Nos leitos que contém zeólita, a coluna entrega um produto purificado por um período maior de tempo, isto é, nesses leitos tem-se hidrogênio com alta pureza até 200s de adsorção, no caso de um leito composto apenas por carvão ativado, tem-se hidrogênio com alta pureza somente nos primeiros 100s de operação. A zeólita possui maior capacidade de adsorção dos contaminantes da alimentação, garantindo o hidrogênio puro para um tempo maior de adsorção.

Dessa forma, os leitos com zeólita conseguem garantir um produto purificado por um tempo maior quando comparado ao leito de carvão ativado. O interessante é que se postergue ao máximo a chegada da frente de adsorção de uma impureza no topo da coluna de adsorção.

Na Figura 34 (b), (c) e (d) podem ser observadas as curvas de ruptura para o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄) componentes indesejados no produto final. No caso dos contaminantes, o objetivo da coluna é adsorver esses componentes, isto é, retê-los na coluna e evitar que a frente de adsorção atinja a saída da coluna. A curva de ruptura para as impurezas possuem a mesma tendência, independente do leito de adsorção, isto é, no início, sua concentração de saída na coluna é muito baixa, próxima de zero, e vai aumentando com o tempo, a medida que a frente de adsorção atinge o fim da coluna.

Figura 34 – Curva de ruptura para o H_2 (a), CO (b), CO_2 (c) e CH_4 (d) considerando 3 diferentes tipos de leito: 100% carvão ativado, 50% carvão ativado e 50% zeólita 5A e 100% zeólita 5A.
Fonte: Do Autor, 2018.



A velocidade de avanço da frente de adsorção é dependente do tipo e da composição do leito. No caso específico para o monóxido de carbono, Figura 34 (b), as frentes de adsorção de CO atingem o fim da coluna em momentos diferentes. Para o leito de carvão ativado, em aproximadamente 100s de adsorção, já se inicia a saída de CO pela coluna. Nos leitos que contêm zeólita, a frente de adsorção atinge o fim da coluna em um tempo posterior, 250s para o leito 50% CA e 50%Z5A e 350s para o leito de zeólita apenas.

Para o dióxido de carbono, essa diferença entre os leitos de adsorção é ainda mais significativa. No entanto, independente do leito, ele só é liberado em tempo de adsorção superior a 300s, sendo o último elemento a ser liberado pela coluna. O CO₂ apresenta grande adsorvidade em relação aos outros componentes, não sendo um dos componentes limitantes da operação de purificação.

Em relação aos contaminantes, quanto menores as suas concentrações na saída da coluna, melhor a configuração do leito. O comportamento observado para os contaminantes é o mesmo, sendo que a zeólita possui maior capacidade de adsorção que o carvão ativado e permite a saída da coluna com um teor mais baixo de contaminantes por um tempo maior de adsorção.

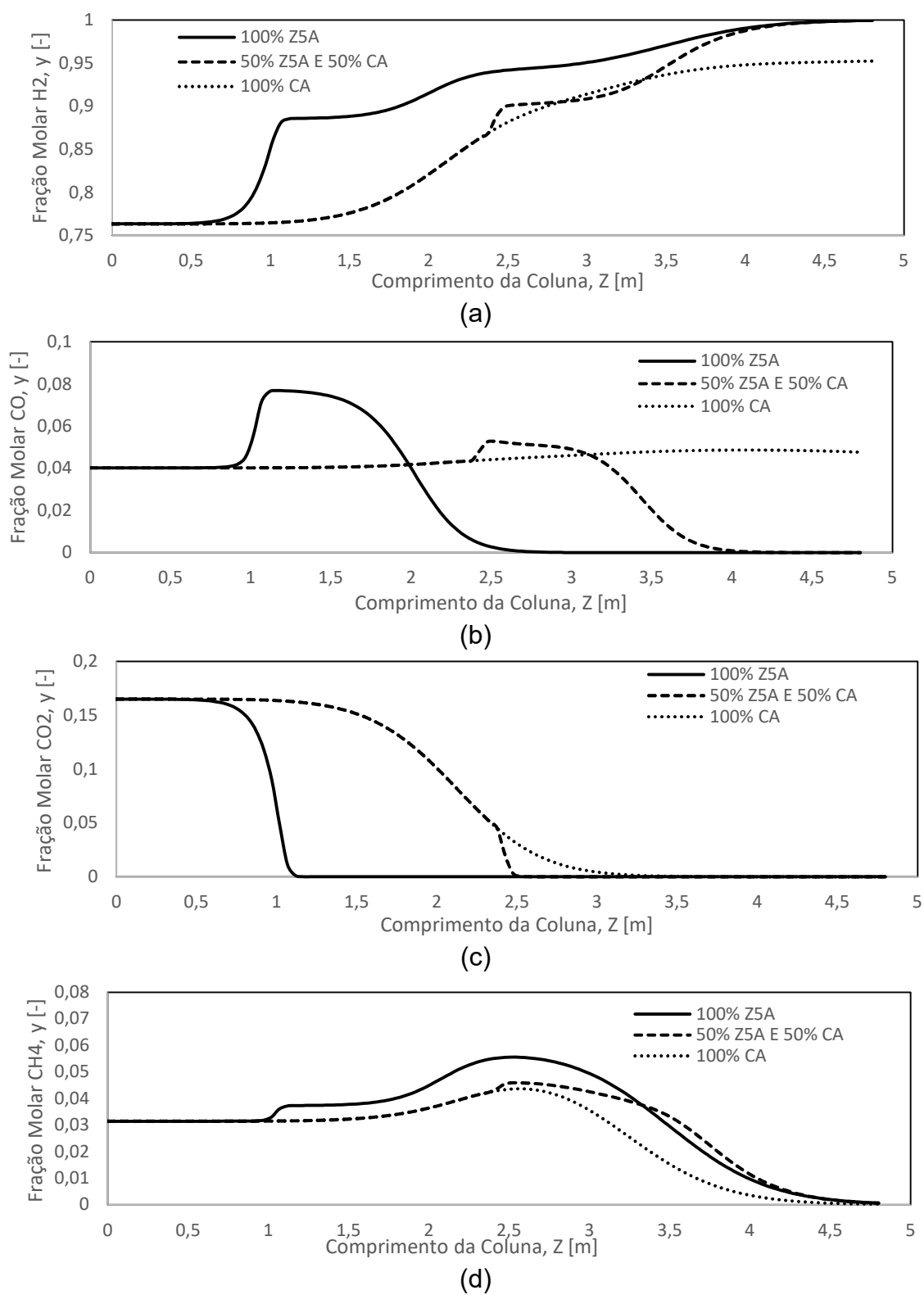
Para tempos de adsorção inferiores a 200s, os leitos que contêm zeólitas, seja em sua totalidade ou em apenas 50%, adsorvem praticamente todos os contaminantes, sendo muito próxima de zero as suas concentrações na saída da coluna, o que garante a pureza do produto final. O leito composto apenas por zeólita é mais eficiente na separação dos contaminantes, garantindo a pureza do produto para períodos de operação maiores, no entanto, o seu custo é elevado quando comparado ao do carvão ativado.

O leito composto por 50% de carvão ativado e 50% de zeólita apresenta uma curva de ruptura para o H₂ bem próxima a curva do leito constituído apenas por zeólita, mantendo o hidrogênio com elevada pureza até 200s de adsorção. Por meio de uma análise qualitativa, como o interesse de hidrogênio muitas vezes requer alta pureza, superior 99%, ambos os leitos que contêm zeólita seriam satisfatórios para a purificação desejada, considerando um tempo de adsorção próximo a 200s.

É interessante observar a distribuição das composições dos componentes ao longo da coluna para as três configurações de leitos avaliadas no tempo de adsorção de 200s, que são apresentadas na Figura 35. Observa-se o mesmo comportamento descrito na Figura 34, que as composições de H₂ são superiores ao longo de toda a coluna para o leito de zeólita. No leito 50% CA e 50% Z5A, após 2,5m de altura, ponto onde começa o leito de zeólita, observa-se um aumento nas composições de H₂. Esse aumento do teor de hidrogênio ao longo da coluna realça a eficiência da zeólita em adsorver os componentes indesejados presentes na alimentação do gás.

Figura 35 – Distribuição do H_2 (a), CO (b), CO_2 (c) e CH_4 (d) ao longo da coluna para 200s de adsorção.

Fonte: Do Autor, 2018



Analisando a Figura 35 (b), pode-se observar que a capacidade de adsorção do monóxido de carbono pelo carvão ativado é baixa. Pela distribuição da sua composição ao longo da coluna, no tempo de adsorção de 200s, percebe-se que o leito de carvão ativado já se encontra saturado de CO e portanto, sua concentração pouco varia ao longo do comprimento da coluna. A mesma observação pode ser feita para o leito que contém 50% CA e 50% de Z5A, pois só há alteração na composição de CO na altura de 2,5m do leito, local onde já se encontra a zeólita.

A capacidade de adsorver o CO₂ pela zeólita é muito maior que a do carvão ativado, garantido menor composição de CO₂ na corrente gasosa ao longo da coluna por um tempo de adsorção maior. A partir da distribuição das composições de CO₂ ao longo do leito, Figura 35 (c), todas as configurações de leitos possuem capacidade de adsorver grande parte do dióxido de carbono para um tempo de adsorção de 200s, sendo que para o leito constituído apenas por zeólita é necessário um metro de leito para reter praticamente todo o CO₂ alimentado inicialmente.

A distribuição das composições de metano ao longo da coluna pode ser visualizada na Figura 35 (d). A adsorção deste componente se inicia somente após a corrente gasosa percorrer 1 m de coluna, isto é, outros componentes são preferencialmente adsorvidos em relação ao CH₄. No entanto, o comprimento restante da coluna é suficiente para reduzir a composição do metano a valores desejáveis na saída da mesma.

Os componentes de maiores massas molares são adsorvidos pelo leito de carvão ativado e os outros, componentes mais leves, são separados pelo leito de zeólita Z5A. Somente utilizando o carvão ativado como adsorvente, fica muito difícil obter um produto com alta pureza e razoável recuperação. No entanto, com a utilização das zeólitas, torna-se bem mais fácil obter um produto com pureza superior a 99% e alta taxa de recuperação.

A seleção de um leito adsorvente apropriado para um processo de separação constitui uma etapa importante do processo de adsorção. Os dados de equilíbrio, a cinética da adsorção das espécies envolvidas e as características do adsorvente e seus custos são a base para a escolha do adsorvente a ser utilizado. O princípio básico para determinar a configuração do leito adsorvente é utilizar um adsorvente fraco (carvão ativado) na entrada, seguido com uma camada de adsorvente mais forte (zeólita Z5A) de forma a maximizar o uso de ambas as camadas e minimizar o tamanho do leito. Um estudo de otimização é necessário para determinara proporção dos dois leitos (YANG et al, 2003).

5.2.2. Efeito da pressão

Com o intuito de avaliar o efeito da pressão no processo de adsorção ao longo da coluna, foram realizadas simulações nas quais a pressão foi considerada como um parâmetro de entrada. Para realizar esta análise, considerou-se todos os outros parâmetros, características operacionais e de projeto, apresentadas na Tabela 5 e na

Tabela 6, como constantes. A etapa de adsorção da coluna em estudo é realizada na pressão de 1,49 MPa, dessa forma, avaliou-se o perfil de concentração dos componentes nesta pressão e em uma pressão inferior, 98 kPa. Os perfis de concentração são apresentados na Figura 36.

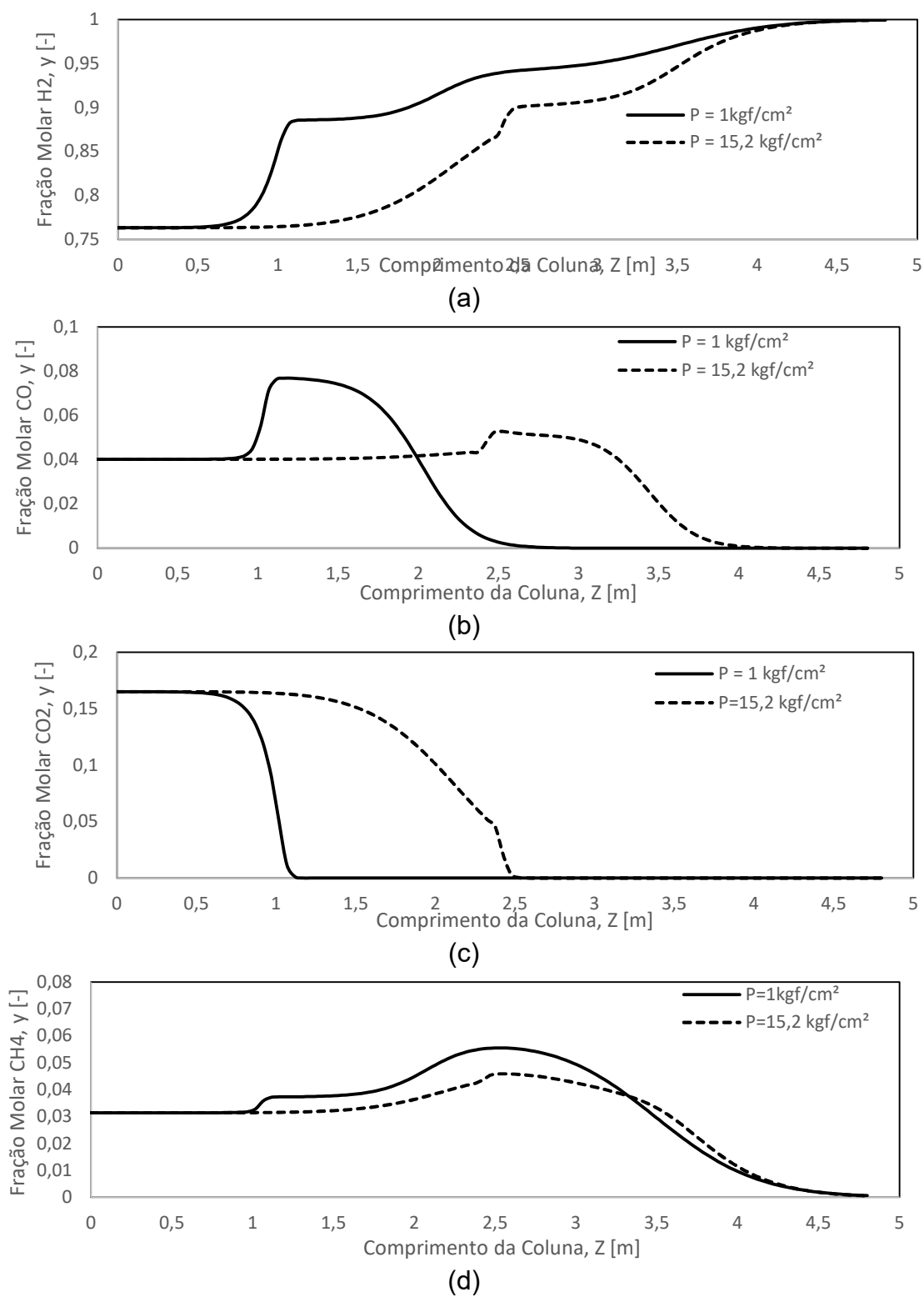
Observando a Figura 36 (a), percebe-se que a distribuição de hidrogênio ao longo da coluna é dependente da pressão de operação. Ao reduzir a pressão, recua-se a frente de adsorção, concentrando-se os componentes na parte inferior da coluna. No caso do hidrogênio, o produto de interesse, tem-se apenas uma ligeira redução de sua concentração ao longo da coluna. O mesmo comportamento, porém mais pronunciado, pode ser observado para os outros componentes, considerados contaminantes, como pode ser visto na Figura 36 (b), (c) e (d). Ao reduzir a pressão de operação para 98 kPa, a curva de concentração ao longo da coluna é deslocada para a esquerda, retraindo a frente de adsorção quando comparada com a pressão de 1,49 MPa.

Para os componentes que são adsorvidos pelo leito, a redução da pressão reduz a sua composição ao longo do comprimento da coluna. A adsorção desses componentes é favorecida pelo aumento da pressão. É observado um comportamento oposto para o hidrogênio H_2 , componente este considerado inerte e não adsorvido. Ao reduzir a pressão, aumenta-se as suas composições ao longo da coluna.

É importante ressaltar, que a operação de PSA conta com a redução da pressão para dessorver as espécies adsorvidas no leito, isto é, reduz-se a pressão para regenerar o leito. Observando novamente a Figura 36, percebe-se que a redução das composições dos componentes adsorvidos no leito por meio da redução da pressão, não é suficiente para a regeneração do leito. Portanto, não se consegue reduzir de forma efetiva as concentrações das impurezas para renovar a capacidade de adsorção do leito, liberando os poros dos adsorventes para receber novas moléculas de adsorvato. Neste ponto, ressalta-se a importância da introdução do gás de purga no sentido contracorrente de modo a retraindo a frente de adsorção no leito, removendo os componentes mais fortemente adsorvidos. A etapa de purga é essencial para uma separação eficiente, pois garante que os componentes mais fortemente adsorvidos sejam expulsos pela entrada do leito e não contamine o produto.

Dessa forma, conclui-se que o aumento da pressão é favorável ao processo de adsorção e a sua redução contribui na regeneração do leito em parceria com a ação do gás de purga introduzido em contra-corrente na coluna.

Figura 36 - Perfil de concentração do H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo da coluna para diferentes pressões.
Fonte: Do Autor, 2018.



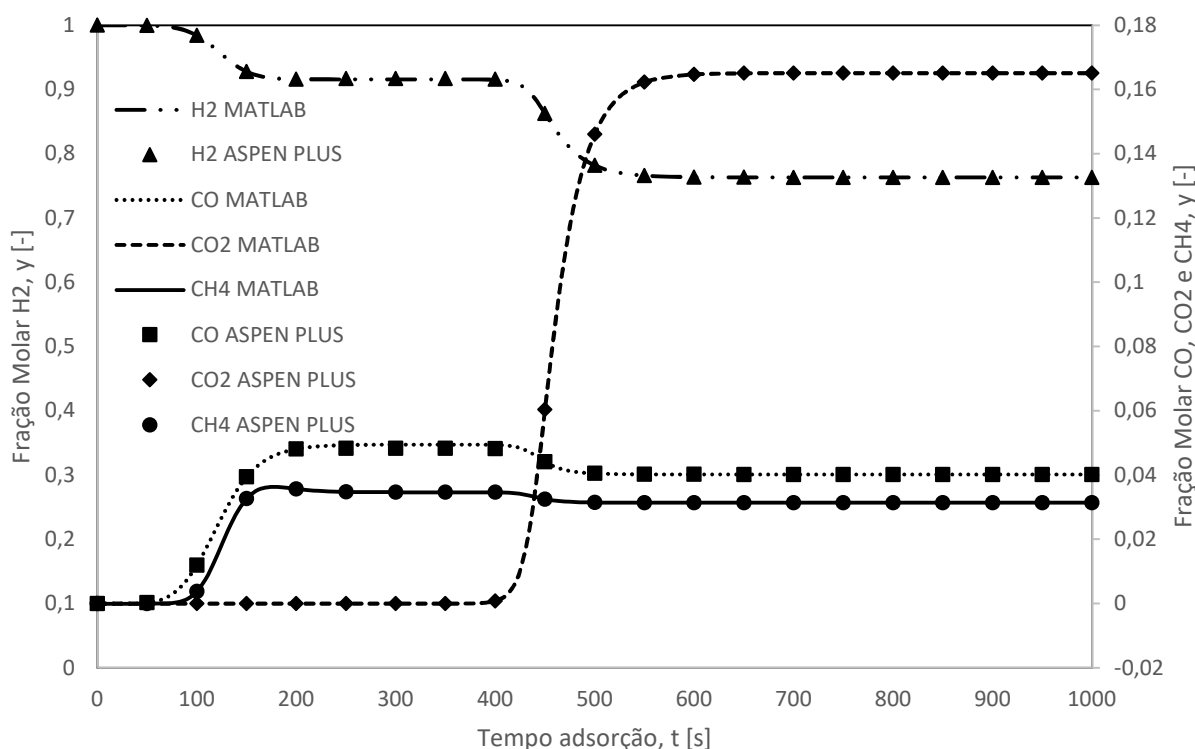
5.3. CONEXÃO DO SIMULADOR ASPEN PLUS AO SOFTWARE MATLAB

A comunicação entre o simulador de processos ASPEN PLUS e o *software* MATLAB foi realizada com êxito. Essa conexão ocorreu por meio da utilização da unidade *user unit 2*, um módulo do ASPEN PLUS que permite a utilização dos modelos implementados no EXCEL. A comunicação do EXCEL com o MATLAB ocorreu por meio da subrotina *spreadsheet link* e macros implementadas em VBA.

Para verificar a eficiência da conexão e analisar os resultados gerados nas simulações, compararam-se os resultados obtidos do modelo desenvolvido no MATLAB por meio de duas metodologias diferentes: a primeira executada separadamente e a segunda por intermédio do simulador ASPEN, conforme pode ser visualizado na Figura 37.

Figura 37 – Comparação entre os resultados do modelo do MATLAB e da unidade modular do ASPEN.

Fonte: Do Autor, 2018.



A Figura 37 apresenta a curva de ruptura de todos os componentes alimentados na coluna, em função do tempo de adsorção. Os dados obtidos pela simulação direta do modelo desenvolvido pelo MATLAB, representados pelas curvas, coincidem com os dados, representados pelos símbolos geométricos, gerados pelo modelo desenvolvido no MATLAB, porém intermediado pelo ASPEN. O modelo utilizado em ambos os casos é o mesmo. A Figura 37 mostra que a conexão entre os dois *softwares* não influenciou os resultados. É importante ressaltar que o modelo de adsorção implementado no MATLAB foi validado frente a comparação dos dados

simulados com os dados experimentais apresentados por Park e colaboradores (1998). Portanto, a unidade modular inserida no ASPEN PLUS, reproduziu fielmente os resultados apresentados anteriormente.

O modelo desenvolvido no MATLAB fornece o comportamento dinâmico do processo de adsorção em uma coluna, que apresenta as composições dos componentes em função do tempo de operação e as composições ao longo do comprimento da coluna para um determinado tempo de adsorção. No ASPEN PLUS, utilizou-se deste modelo para estabelecer uma simulação estática, que retorna a composição na saída da coluna. Para isso, é necessário fornecer determinados parâmetros de operação, como por exemplo, o tempo de adsorção, o comprimento da coluna, a porosidade do leito e a velocidade intersticial. Para cada conjunto de pontos relacionados a um tempo de adsorção foi necessário realizar uma simulação diferente no ASPEN PLUS.

Dessa forma, a conexão entre o simulador de processos ASPEN PLUS e o MATLAB foi realizada com sucesso. Assim, implementou-se no ambiente do ASPEN o modelo de adsorção desenvolvido no MATLAB, já que o simulador não dispõe da operação unitária de adsorção em sua biblioteca de unidades modulares.

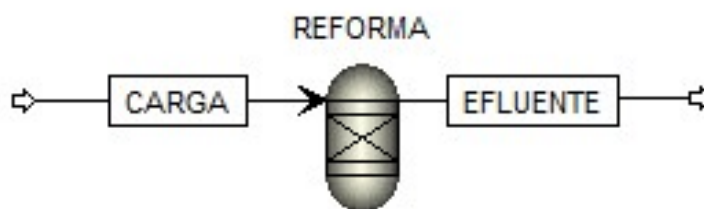
5.4. SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO (UGH)

5.4.1. Validação da simulação

A Unidade de Geração de Hidrogênio (UGH) é constituída por diferentes equipamentos industriais. Para representá-los no simulador ASPEN PLUS, foram utilizadas as seguintes unidades modulares: tanque Flash, compressor, reator de equilíbrio, reator de conversão, trocador de calor e coluna de adsorção (desenvolvida no MATLAB e inserida no ASPEN). O compressor foi utilizado para elevar a pressão do gás até a pressão de operação do sistema, já o tanque flash para a remoção de compostos condensáveis nas devidas condições operacionais. Sendo assim, as representações dos equipamentos que necessitam ser validadas, são: a dos reatores e da coluna de adsorção de forma a garantir a validade da simulação realizada.

Os dados obtidos na simulação dos reatores de reforma a vapor foram confrontados com os dados reportados por Fahim e colaboradores (2010). A simulação foi realizada a 850°C, 2,4 MPa, razão vapor/carbono (molar) igual a 4 e metano como carga, mesmas condições operacionais e composições que os dados reportados por Fahim e colaboradores (2010). O fluxograma do reator de reforma a vapor simulado é apresentado na Figura 38. Os resultados experimentais, assim como o da simulação no ASPEN são apresentados na Tabela 18.

Figura 38 – Simulação do reator de reforma a vapor.
Fonte: Do Autor, 2018.



Por meio da avaliação dos resultados e os erros percentuais da simulação em relação aos dados da literatura, observa-se uma boa representatividade do modelo da simulação no ASPEN PLUS em relação aos dados experimentais reportados por Fahim e colaboradores (2010). O reator de reforma a vapor é bem representado pela unidade modular RGibbs, reator de equilíbrio, disponível no simulador, sendo que o maior erro encontrado foi para a composição do metano, de 7,84%. A unidade modular realiza os cálculos das reações de reforma de maneira a minimizar a energia livre de Gibbs dos produtos formados, atingindo o equilíbrio. Isso representa bem a situação real do forno reformador. Neste equipamento são empregados catalisadores e condições ótimas de pressão e temperatura de forma a favorecer o equilíbrio químico e maximizar a conversão do metano em hidrogênio.

Tabela 18 - Comparação entre as composições de saída do forno reformador em base seca.
Fonte: Do Autor, 2018.

Componentes do efluente do reformador	Composição (percentual molar, %)		Erro (%)
	Resultados reportados por FAHIM et al (2010)	Resultados da simulação no ASPEN PLUS	
CH ₄	3,06	2,82	-7,84
CO	12,16	12,00	-1,32
CO ₂	9,66	9,83	1,76
H ₂	75,12	75,34	0,29

Os reatores de deslocamento (shift) foram simulados por meio da unidade modular “reatores de conversão fixa”. A reação de deslocamento do monóxido de carbono (CO) foi inserida no simulador e a conversão do CO em 90% (molar) foi utilizada como um parâmetro da simulação para cada uma das etapas, de modo a atingir a composição de CO na saída dos reatores de shift, conforme reportada na literatura. Segundo Twigg (1989), a composição de CO na saída do primeiro estágio é de 2 a 4% e no segundo menor que 0,5%. Fahim e colaboradores (2010) relataram encontrar composições de CO entre 2 a 3% no efluente do conversor de alta temperatura e composições inferiores a 0,2% na saída do conversor de baixa temperatura. Os resultados encontrados na simulação foram 1,06% e o segundo, 0,1% de CO (v/v).

A simulação da coluna de adsorção foi validada nos itens 5.1 e 5.3, por meio da validação do modelo matemático frente aos resultados experimentais reportados por

Park e colaboradores (1998) e também por meio da comparação dos resultados da unidade modular pertencente ao ASPEN com os resultados obtidos pela resolução do modelo matemático desenvolvido.

5.4.2. Simulação da UGH

Com o objetivo de simular a unidade modular desenvolvida no MATLAB por intermédio do ASPEN, realizou-se a completa simulação de uma Unidade de Geração de Hidrogênio. Conforme já descrito anteriormente, a simulação foi realizada por meio de unidades modulares que representassem os seguintes equipamentos: reatores de pré-tratamento, de pré-reforma, reforma, LTS e HTS, compressor, trocadores de calor e coluna de adsorção. Cada unidade modular foi configurada conforme já exposto no item 4.2.

A unidade foi simulada a partir de uma vazão molar de 1 kmol/h de gás natural, com a seguinte composição: 80% CH₄, 10% C₂H₆ e 10% C₃H₈ (molar) com o objetivo de gerar 3,6 kmol/h de produto purificado, H₂, com 99,8% de pureza.

Foram suprimidos da alimentação alguns contaminantes que podem estar presentes em menores proporções no gás, como por exemplo, compostos contendo enxofre. Simulou-se o reator de pré-tratamento, Hidrodessulfurização (HDS), no entanto o reator para adsorção dos componentes gerados pela reação de hidrodessulfurização da carga não foi considerado. Manteve-se o reator de pré-tratamento pois nele já se iniciam as reações de quebra dos hidrocarbonetos de maior massa molar para formação de metano, que sofrerá posteriormente a reação de reforma a vapor.

Para a reação de pré-reforma, utilizou-se a unidade modular que representa um reator de equilíbrio de Gibbs disponível no ASPEN PLUS. Esse reator minimiza a energia livre de Gibbs de todo o sistema, gerando produtos com menores energias de formação. Este modelo não requer as estequiometrias das reações, no entanto, é necessário fornecer a temperatura e a pressão de operação, assim como os possíveis produtos a serem formados. As composições e as condições operacionais das correntes de entrada e saída do reator de pré-reforma são apresentadas na Tabela 19.

No reator de pré-reforma, cerca de 99,99% de todo o etano e propano se converteram a metano. A corrente de saída deste reator, após ser aquecido, segue para o reator de reforma, onde o metano reagirá com vapor d'água para formação do hidrogênio. Para simular esta reação, também, utilizou-se a unidade modular, reator de Gibbs do ASPEN, assumindo-se que a reação de reforma atinge o equilíbrio. O reator de reforma foi simulado a 850°C e a 2,5 MPa e as composições das correntes de entrada e saída do reator são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 19 – Composição das correntes do reator de pré-reforma.
Fonte: Do Autor, 2018.

Corrente	FEED-MIX	PRE-MIX
T (°C)	449,8	510
P (MPa)	29	28
y CH₄ (%)	20,69192	24,95481
y C₂H₆ (%)	2,396716	0,000878
y C₃H₈ (%)	2,284316	1,7E-07
y CO (%)	0	0,178176
y CO₂ (%)	0	4,304397
y H₂ (%)	0,000178	11,41227
y H₂O (%)	74,62687	59,14949
F (kmol/h)	4,02	4,41589

Tabela 20 - Composição das correntes do reator de reforma.
Fonte: Do Autor, 2018.

Corrente	REF1	REF-GAS
T (°C)	850	850
P (MPa)	27	25
y CH₄ (%)	24,95481	5,550656
y C₂H₆ (%)	0,000878	0,000296
y C₃H₈ (%)	1,7E-07	5,54E-08
y CO (%)	0,178176	10,64461
y CO₂ (%)	4,304397	5,621848
y H₂ (%)	11,41227	49,72233
y H₂O (%)	59,14949	28,46025
F (kmol/h)	4,41589	5,95846

Neste reator, 70% (molar) do metano foi convertido pela reação de reforma a monóxido de carbono e hidrogênio. A corrente de saída do reator de reforma passa à etapa de conversão de CO, com o intuito de produzir mais hidrogênio por meio da reação de deslocamento. Essa etapa foi realizada em dois estágios, HTS e LTS. A reação no reator HTS ocorreu a 350°C e a reação do LTS, a 210°C. Para ambos os reatores, utilizou-se o reator de conversão do ASPEN PLUS e fixou-se a conversão do CO em 90%. O efluente do primeiro reator tem um percentual volumétrico de CO de 1,06% e o segundo, de 0,1%. As composições das correntes de entrada e saída dos reatores de deslocamento são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21 - Composição das correntes do reator de reforma.
Fonte: Do Autor, 2018.

Corrente	FEED-HTS	HTS-OUT	LTS-OUT
T (°C)	350	350	210
P (MPa)	24	23	21
y CH₄ (%)	5,550656	5,550656	5,550656
y C₂H₆ (%)	0,000296	0,000296	0,000296
y C₃H₈ (%)	5,54E-08	5,54E-08	5,54E-08
y CO (%)	10,64461	1,064461	0,106446
y CO₂ (%)	5,621848	15,202	16,16002
y H₂ (%)	49,72233	59,30248	60,2605
y H₂O (%)	28,46025	18,88011	17,92209
F (kmol/h)	5,95846	5,95846	5,95846

A corrente de saída do conversor contém o excesso do vapor d'água utilizado no processo e outros contaminantes, sendo assim, precisa passar por etapas de purificação. A água foi removida por resfriamento e condensação. O gás foi resfriado até a temperatura de 20°C para a remoção dos condensáveis e água, conforme pode ser visualizado na Tabela 22. Este método para remover a água é necessário, pois ela tende a se acumular no leito, o que dificulta a adsorção dos outros componentes. Outro ponto importante é que a variação de pressão, método mais comum de regeneração do leito, não é suficiente para dessorvê-la. A água deve ser removida previamente do gás, antes dela entrar em contato com os leitos de carvão ativado ou zeólitas, sendo necessário utilizar um leito prévio de alumina ou sílica gel.

Tabela 22 - Composição das correntes da etapa de remoção de água.
Fonte: Do Autor, 2018.

Corrente	LTS-OUT	PSA-IN
T (°C)	210	20
P (MPa)	21	15
y CH₄ (%)	5,550656	6,753829
y C₂H₆ (%)	0,000296	0,00036
y C₃H₈ (%)	5,54E-08	6,74E-08
y CO (%)	0,106446	0,12952
y CO₂ (%)	16,16002	19,6629
y H₂ (%)	60,2605	73,32271
y H₂O (%)	17,92209	0,130686
F (kmol/h)	5,95846	4,89698

Para a remoção dos demais contaminantes, utilizou-se o módulo de adsorção previamente desenvolvido no MATLAB e executado pelo intermédio ASPEN PLUS. Utilizaram-se as mesmas configurações da coluna de uma unidade industrial descrita no item 5.1. Como quase todo etano e propano foram convertidos a metano e a água foi removida por resfriamento, consideraram-se no modelo na alimentação somente

os componentes: CH₄, CO, CO₂ e H₂. O tempo de adsorção considerado foi de 75s, tempo suficiente para atingir a pureza desejada do produto. A composição da corrente de saída da coluna é apresentada na Tabela 23.

Tabela 23 - Composição das correntes da etapa de adsorção.

Fonte: Do Autor, 2016.

Corrente	PSA-IN	H2-PURO
T (°C)	20	20
P (MPa)	15	15
y CH ₄ (%)	6,753829	2,09E-17
y C ₂ H ₆ (%)	0,00036	0,000491
y C ₃ H ₈ (%)	6,74E-08	9,17E-08
y CO (%)	0,12952	1,08E-16
y CO ₂ (%)	19,6629	1,58E-68
y H ₂ (%)	73,32271	99,8216
y H ₂ O (%)	0,130686	0,177917
F (kmol/h)	4,89698	3,59702

Com esta última etapa de purificação, o hidrogênio sai com uma pureza de 99,8% molar. Devido ao fato dos componentes etano, propano e água não terem sido incorporados ao modelo de representação do processo de adsorção (a mesma quantidade que entra na coluna, sai), a composição do hidrogênio na corrente de saída da coluna ficou um pouco abaixo dos valores obtidos nos processos reais.

A Tabela 24 apresenta um resumo das variáveis operacionais de algumas unidades de geração de hidrogênio encontradas na literatura e os utilizadas na simulação da unidade no ASPEN.

Tabela 24 – Resumo dos parâmetros operacionais utilizados na simulação e os relatados na literatura.

Fonte: DO BRASIL, 2014.

Etapa/Parâmetros Operacionais	Temperatura (°C)		Pressão (MPa)	
	DO BRASIL, 2014.	Simulação	DO BRASIL, 2014.	Simulação
Pré-tratamento da Carga	340 - 400	350	1 - 4	2,9
Pré-reforma	500 - 550	510	2,5 - 3	2,8
Reforma a vapor	820 - 880	850	2 - 2,5	2,5
Conversor de alta temperatura HTS	340 - 360	350	-	1,8
Conversor de baixa temperatura LTS	210 - 230	210	-	1,6
PSA (adsorção)	T ambiente	20	2 - 2,5	1,5

As condições utilizadas, os resultados encontrados e a pureza do produto final obtida na simulação estão de acordo com os valores reportados na literatura. O fluxograma de processo, PFD, completo do processo simulado é apresentado na Figura 39, assim como as composições químicas dos componentes e as condições operacionais das correntes são apresentadas na Tabela 25.

Figura 39 - PFD da Unidade de Geração de Hidrogênio
Fonte: Do autor, 2018.

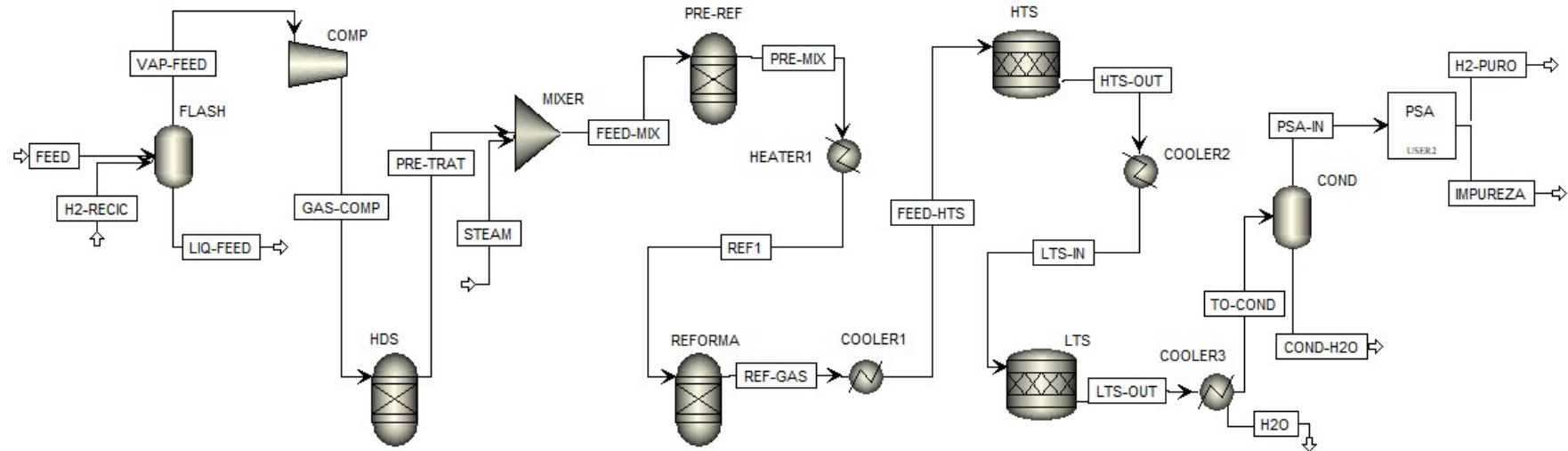


Tabela 25 – Composição e condições das correntes.
Fonte: Do Autor, 2018.

	FEED	VAP-FEED	GAS-COMP	PRE-TRAT	STEAM	FEED-MIX	PRE-MIX	REF1	REF-GAS	FEED-HTS	HTS-OUT	LTS-IN	LTS-OUT	TO-COND	PSA-IN	H2-PURO
T (°C)	20	20	55,16455	350	510	449,8487	510	850	850	350	350	210	210	5	20	20
P (MPa)	20	19,965	30	29	30	29	28	27	25	24	23	22,9	21,9	20,9	15	15
y CH4	0,8	0,784314	0,784314	0,815505	0	0,206919	0,249548	0,249548	0,055507	0,055507	0,055507	0,055507	0,055507	0,067538	0,067538	2,09E-19
y C2H6	0,1	0,098039	0,098039	0,094459	0	0,023967	8,78E-06	8,78E-06	2,96E-06	2,96E-06	2,96E-06	2,96E-06	2,96E-06	3,6E-06	3,6E-06	4,91E-06
y C3H8	0,1	0,098039	0,098039	0,090029	0	0,022843	1,7E-09	1,7E-09	5,54E-10	5,54E-10	5,54E-10	5,54E-10	5,54E-10	6,74E-10	6,74E-10	9,17E-10
y CO	0	0	0	0	0	0	0,001782	0,001782	0,106446	0,106446	0,010645	0,010645	0,001064	0,001295	0,001295	1,08E-18
y CO2	0	0	0	0	0	0	0,043044	0,043044	0,056218	0,056218	0,15202	0,15202	0,1616	0,196629	0,196629	1,58E-70
y H2	0	0,019608	0,019608	7,02E-06	0	1,78E-06	0,114123	0,114123	0,497223	0,497223	0,593025	0,593025	0,602605	0,733227	0,733227	9,98E-01
y H2O	0	0	0	0	1	0,746269	0,591495	0,591495	0,284602	0,284602	0,188801	0,188801	0,179221	0,001307	0,001307	1,78E-03
F (kmol/h)	1	1,02	1,02	1,02	3	4,02	4,415891	4,415891	5,958462	5,958462	5,958462	5,958462	5,958462	4,896735	4,896735	3,596771

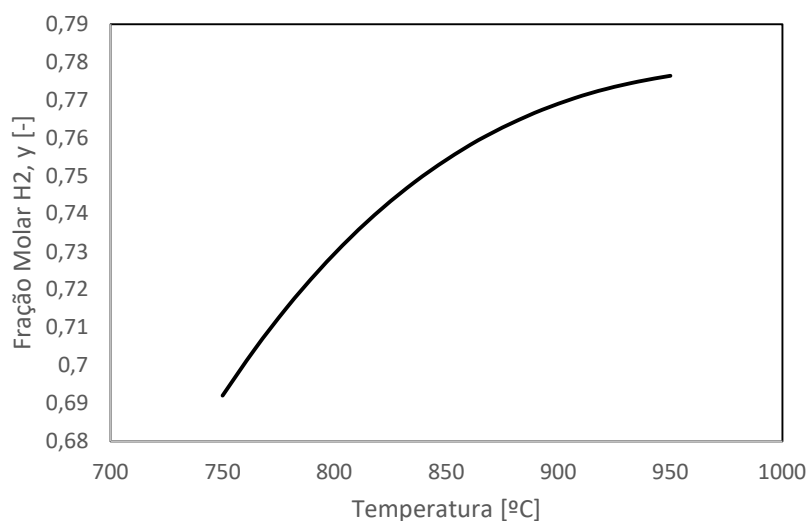
Analisando os resultados da simulação da UGH, conclui-se que a mesma representa de forma satisfatória o processo de produção e purificação de hidrogênio. Nela, foi possível observar todas as etapas do processo assim como as operações unitárias envolvidas. Foi possível também avaliar as composições das correntes intermediárias assim como as composições do produto final, fornecendo uma ampla visão da unidade avaliada.

5.4.3. Análise de Sensibilidade das Principais Variáveis Operacionais

Devido ao fato da reação de reforma a vapor ser endotérmica, simulou-se o reator em diversas temperaturas tendo a preocupação de manter constante as demais variáveis operacionais. Pode-se observar na Figura 40, que a elevação da temperatura do forno reformador aumenta a conversão do metano, favorecendo a produção de hidrogênio. No entanto, é importante ressaltar que o limite máximo de temperatura é definido em função dos custos operacionais e de projeto da planta. Por exemplo, uma temperatura elevada requer uma metalurgia mais apropriada do material dos tubos do reator de reforma, o que recai em custo de projeto mais elevado.

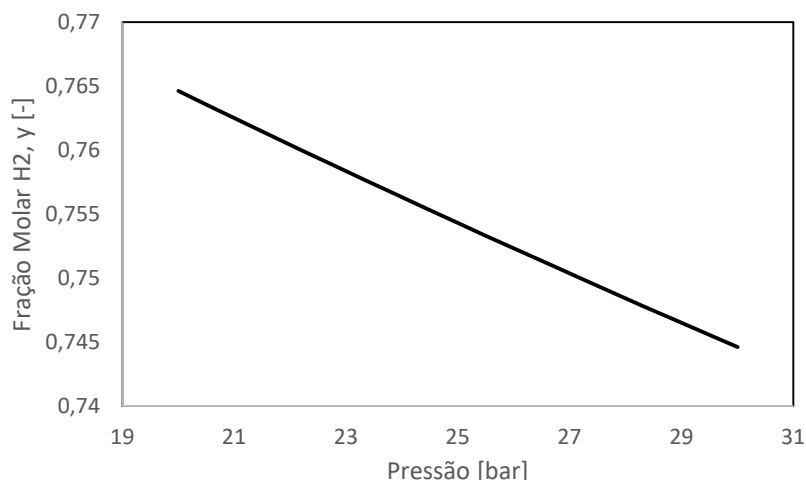
Figura 40 - Efeito da temperatura da reforma sobre o teor de H₂ no efluente do reformador (base seca).

Fonte: Do Autor, 2018.



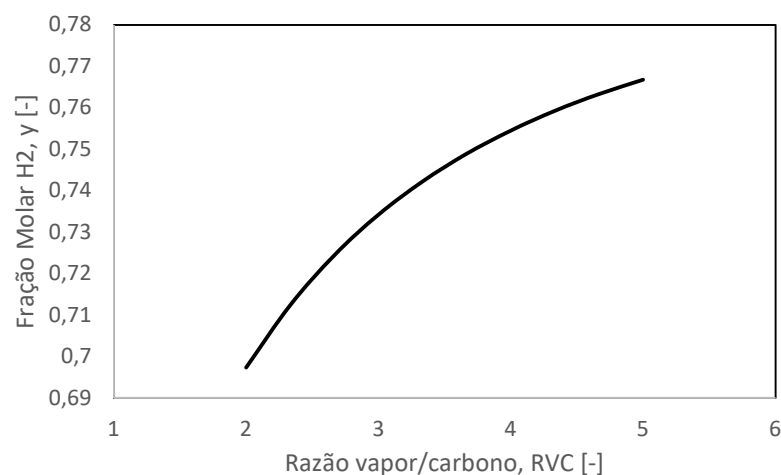
A reação de reforma a vapor é uma reação que provoca uma expansão volumétrica da fase gasosa, isto é, 2 mols de reagentes (CH₄ e H₂) geram 4 mols de produtos (3H₂ e CO) – acarretando um aumento de 100% na vazão volumétrica dos gases no forno reformador. Dessa forma, a redução da pressão favorece a reação de reforma, deslocando o equilíbrio no sentido do maior volume molar, conforme pode ser visualizado na Figura 41. No entanto, não se realiza as reações sob pressões muito baixas devido à necessidade de equipamentos maiores com a finalidade de amenizar o aumento da pressão provocado pela expansão da fase gasosa.

Figura 41 – Efeito da pressão sobre o efluente do reator de reforma.
Fonte: Do Autor, 2018.



Outra variável que merece atenção é a razão vapor-carbono utilizada na reação de reforma a vapor. Pela estequiometria das reações, é necessário apenas um mol de água para reagir com um mol de metano. No entanto, uma razão vapor/carbono (RVC) maior desloca o equilíbrio das reações de reforma e de *shift* no sentido da formação dos produtos, aumentando a conversão e a produção de hidrogênio, conforme pode ser observado na Figura 42. Por outro lado, o aumento significativo da RVC pode acarretar em uma redução da alimentação de hidrocarbonetos (gás natural ou nafta) na unidade devido à restrição da capacidade volumétrica do equipamento, reator, e conseqüentemente em uma redução produção de hidrogênio, o que aumenta os custos de produção. Dessa forma, deve-se operar em um valor médio que priorize a conversão e que não afete tanto a carga da unidade. Geralmente, os valores de RCV situam-se entre 3 e 3,5 para gás natural e entre 4 e 4,5 para nafta (TWIGG, 1989).

Figura 42 - Efeito da RCV sobre o efluente do reator LTS.
Fonte: Do Autor, 2018.



Por meio das análises de sensibilidade das principais variáveis operacionais e de projeto, geralmente, percebe-se uma mudança de diversas outras variáveis de processo, tanto localmente (em um determinado equipamento), quanto globalmente (em toda a unidade industrial). A alteração de uma variável operacional tem efeito sobre todo o processo e pode garantir um aumento de eficiência de toda a unidade industrial. Ressalta-se aqui importância de se realizar simulações de uma unidade de geração de hidrogênio de forma a permitir ao operador e/ou usuário um melhor entendimento e acompanhamento do processo industrial.

6. CONCLUSÕES

A seguir serão apresentadas as principais conclusões obtidas a partir da elaboração deste trabalho de pesquisa, assim como sugestões para trabalhos futuros.

6.1. CONCLUSÕES GERAIS

A partir da análise dos resultados obtidos, pode-se verificar que o objetivo principal deste trabalho foi alcançado. Foi apresentado um modelo matemático que quando solucionado, gera dados que descrevem o comportamento dinâmico de uma coluna de adsorção para purificação de hidrogênio. Apesar das simplificações realizadas no modelo, a sua representação não foi prejudicada, uma vez que os dados gerados na simulação apresentaram uma boa correlação com resultados experimentais reportados na literatura. A capacidade de resposta do modelo frente a variação de alguns parâmetros, como tipo de adsorvente e pressão de operação, foi avaliada. Os resultados obtidos mostraram-se coerentes com as informações obtidas na literatura. Observou-se uma forte influência nas características do material adsorvente e na pressão de operação no desempenho do processo. A relação direta da pressão na regeneração do leito e a importância da etapa de purga também foram observadas.

A conexão entre o ASPEN PLUS e o MATLAB, por intermédio do EXCEL, foi realizada com êxito. Essa conexão conseguiu realizar a troca de dados entre os dois programas computacionais, ora enviando dados do ASPEN para o MATLAB, e do MATLAB para o ASPEN. As simplificações e considerações realizadas com o objetivo nos balanços de massa no ASPEN não alteraram os resultados obtidos por meio da resolução da modelagem matemática desenvolvida no MATLAB. Os resultados obtidos reforçam, também, a versatilidade do EXCEL ao se utilizar os recursos da linguagem de programação VBA.

O protocolo para a integração de modelos desenvolvidos em outros ambientes computacionais utilizando o ambiente e a interface do ASPEN PLUS foi descrito. Com essa integração, o usuário se beneficia das ferramentas tanto do ASPEN PLUS, como otimização, análise de sensibilidade e estimativa de custos, quanto da funcionalidade e performance numérica de um programa como o MATLAB.

Por fim, vale realçar a importância de se realizar a simulação de uma planta de geração de hidrogênio. Esse trabalho é um passo para o desenvolvimento de simulações, visando o Treinamento de Operadores (OTS). A partir dos resultados de uma simulação, quando bem ajustados, permite ao operador e/ou usuário um melhor entendimento e acompanhamento do processo, de forma a atuar sobre suas variáveis de uma maneira muito mais consciente, podendo avaliar avaliando previamente os seus efeitos e impactos.

6.2. TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento deste trabalho diversas questões foram discutidas e investigadas, porém ainda há outras que merecem ser abordadas em trabalhos futuros, tais como:

- Simular as outras etapas do ciclo de operação do processo PSA por meio das alterações das condições de contorno do modelo desenvolvido para uma coluna de adsorção, desenvolvido no MATLAB;
- Aperfeiçoar a simulação da unidade de geração de hidrogênio, inserindo uma modelagem mais robusta para os outros equipamentos da planta, por meio da criação de novas unidades modulares no MATLAB.
- Considerar o efeito dos catalisadores em todo o processo da reforma catalítica.

7. REFERÊNCIAS

- ANP a. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em: 21 nov 2017.
- ANP b. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2017. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155combustiveis/1855-gasolina>>. Acesso em 21 nov 2017.
- ASPEN PLUS. **Aspen Plus Features - ASPENTECH**. 2004. Disponível em: <http://home.aspentech.com/>. Acesso em 30 nov de 2017.
- ASPEN PLUS. **User Models** – Aspentech. 2008.
- ASPEN PLUS. **User Guides** – Aspentech. 2000.
- ASPENTECH. **Jump Start: Getting Started with Aspen Plus**. 2015
- ASPENTECH. **Aspen HYSYS: Customization Guide**. 2011.
- CAMERON, D.; CLAUSER, C.; MORTON, W. Dynamic Simulators for Operator Training (chapter 5.3). **Software Architectures and Tools for Computer Aided Process Engineering**. v. 11. 2002.
- CLAUMANN, C. A., PARISOTTO, I. G., PERUZZO, T., DE FELICE, V., MARANGONI, C., & MACHADO, R. A. **Modeling and process optimization: an approach using aspen plus and matlab in the energy integration study of distillation columns**. 2015. VIII CAIQ2015 y 3 JASP
- CHLENDI, M.; TONDEUR, D. **Dynamic behaviour of layered columns in pressure swing adsorption**. Gas separation & purification, v. 9, n. 4, p. 231-242, 1995.
- CRUZ, Flávio Eduardo da. **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação energética e custo de produção**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- DO BRASIL, Nilo Índio; ARAÚJO, Maria Adelina Santos; DE SOUSA, Elisabeth Cristina Molina; QUELHAS, André Domingues; PASSOS, Cristina Neves; LAGE, Débora Forte da Silva; ABADIE, Elie; CORDEIRO, Fernanda Garcia; KRHAL, Ilê Maria, FARAH, Marco Antônio; CAMARGO, Paulo Roberto; PINTO, Ricardo Rodrigues da Cunha. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. Grupo Gen-LTC, 2014.
- FAHIM, M.A.; AL-SAHHAF, T.A., ELKILANI, A. **Fundamentals of Petroleum Refining**. 1ª.ed. Oxford: Elsevier B.V, 2010.
- FARAH, Marco Antônio. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. LTC, 2012.

FERREIRA, Rafael Villela. **Desenvolvimento de uma metodologia para a simulação dinâmica do processo de purificação de hidrogênio**. 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais

FONSECA, Natalie Alexandra Amézquita. **Simulação do processo de adsorção PSA para separação da mistura etanol-água**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.

FONTALVO, Javier. **Using user models in MATLAB® within the ASPEN PLUS® interface with an EXCEL® link**. *Ingeniería e Investigación*, v. 34, n. 2, p. 39-43, 2014.

HWANG, Kye S.; JUN, Jae Ho; LEE, Won K. **Fixed-bed adsorption for bulk component system. Non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model**. *Chemical Engineering Science*, Pergamon Press, v. 50, n. 5, p. 813-825, 1995.

JEE, Jeong-Geun; KIM, Min-Bae; LEE, Chang-Ha. **Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary, and Five-Component Mixtures**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 40, p. 88-878, 2001.

LIRA, Rodrigo Lucas Tenorio Calazans de. **Análise e otimização da produção de Hidrocarbonetos líquidos via a reação de Fisher Tropsch por meio da Tecnologia Gas To Liquid (GTL)**. 2012. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

MAITELLI, André Laurindo; CRUZ, V. S. **Controladores lógicos programáveis**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2003

MATHWORKS a. **MATLAB COM Automation Server Interface**. 2017 Disponível em: <https://www.mathworks.com/help/MATLAB/MATLAB_external/introduction_brd0vd4-1.html>. Acesso em 29 nov de 2017.

MATHWORKS b. **Spreadsheet Link**. 2017 Disponível em: <<https://www.mathworks.com/help/exlink/>>. Acesso em 29 nov de 2017.

MATHWORKS c. **Worksheet Cells Errors**. 2017 Disponível em: <<https://www.mathworks.com/help/exlink/worksheet-cell-errors.html>>. Acesso em 4 dez de 2017.

MATHWORKS. **Working with Spreadsheet Link™**. 2018. Disponível em: <<https://se.mathworks.com/products/excellink.html>>. Acesso em 14 jan de 2018.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. 5 ed. Madrid: McGraw-Hill, 2002, 797 p.

MICROSOFT. **Interprocess Communications**. 2017. Disponível em: <https://msdn.microsoft.com/en-us/library/aa365574#base.using_com_for_ipc>. Acesso em 29 nov de 2017.

NIKOLIC, D., GIOVANOGLIOU, A., GEORGIADIS, M. C., & KIKKINIDES, E. S. **Modelling and simulation of multi-bed pressure swing adsorption processes**. Computer Aided Chemical Engineering, v. 24, p. 159-164, 2007.

OKLANY, J. S.; HOU, K.; HUGHES, R. **A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane**. Applied Catalysis A: General, v. 170, n. 1, p. 13-22, 1998.

PARK, J. H., Kim, J. N., Cho, S. H., Kim, J. D., & Yang, R. T. **Adsorber dynamics and optimal design of layered beds for multicomponent gas adsorption**. Chemical Engineering Science, Elsevier, v. 53, n. 23, p. 3951-3963, jun. 1998.

PATRÍCIO, Paôlla Chrystine Pinheiro. **Proposta de Simulação Dinâmica de Colunas PSA (Pressure Swing Adsorption) para Treinamento de Operadores**. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais.

PEDGEN, C. D.; SHANNON, R. E.; SADOWSKI, R. P. **Introduction to simulation using Siman**. New Jersey: System Modeling Corporation and McGraw Hill. 1990.

PETROBRAS. **Óleo Diesel**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/oleo-diesel/>> Acesso: 10 jan de 2018.

RAHIMPOUR, M. R., GHAEMI, M., JOKAR, S. M., DEHGHANI, O., JAFARI, M., AMIRI, S., & RAEISSI, S. **The enhancement of hydrogen recovery in PSA unit of domestic petrochemical plant**. Chemical engineering journal, v. 226, p. 444-459, 2013.

RIBEIRO, Leandro; RODRIGUES, Rodrigo. **Desenvolvimento de uma Metodologia para Simulação dos Ciclos de Operação dos Vasos de PSA (Pressure Swuing Adsorption) para o Processo de Purificação do Gás Hidrogênio**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Minas Gerais.

RUTHVEN, Douglas M; FAROOQ, Shamsuzzaman; KNAEBEL, Kent S. **Pressure Swing Adsorption**. New York: VCH Publishers, Inc., 1994.

SHANNON, Robert E. **Introduction to the art and science of simulation**. In: Proceedings of the 30th conference on Winter simulation. IEEE Computer Society Press, 1998.

SOUZA, Vivian Passos. **Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Pt-Ni/ α -Al₂O₃: efeito das condições de síntese e do teor da Pt nas propriedades de oxi-redução, estruturais e catalíticas**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia.

TISSOT, B. P; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas explanation**. New York: Berlin-Heidelberg, 1978.

TWIGG, Martyn V. **Catalyst handbook**. CRC, 1989.

US DEPARTMENT OF ENERGY. **Hydrogen Production**. Disponível em: <<https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production>>. Acesso em: 20 ago de 2017.

VAZ, Célio Eduardo Martins, MAIA, João Luiz Ponce, SANTOS, Walmir Gomes dos. **Tecnologia da indústria do gás natural**. 1ª edição – São Paulo: Blucher, 2008.

YANG, Ralph T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2003.

YANG, S. I., CHOI, D. Y., JANG, S. C., KIM, S. H., & CHOI, D. K. **Hydrogen separation by multi-bed pressure swing adsorption of synthesis gas**. Adsorption, 14(4-5), 583-590. 2008.