

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAEL VILLELA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA A
SIMULAÇÃO DINÂMICA DO PROCESSO DE
PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

BELO HORIZONTE

2013

RAFAEL VILLELA FERREIRA

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA A SIMULAÇÃO DINÂMICA
DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada ao
Departamento de 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.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Cardoso

BELO HORIZONTE

2013

F383d Ferreira, Rafael Villela.
Desenvolvimento de uma metodologia para a simulação dinâmica do processo de purificação de hidrogênio [manuscrito] / Rafael Villela Ferreira. – 2013.
185 f., enc.: il.

Orientador: Marcelo Cardoso.

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

Bibliografia: f. 179-185.

1. Engenharia química - Teses. 2. Hidrogênio - Purificação - Teses. 3. Adsorção - Teses. I. Cardoso, Marcelo. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)

*Dedico este trabalho à minha querida esposa Ludmila,
a todos os amigos e familiares que me
acompanharam nesta caminhada.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por todas as oportunidades de crescimento.

Agradeço à minha esposa Ludmila pelo companheirismo incondicional, pela paciência para ouvir minhas dúvidas, por emprestar seu ombro amigo nos momentos de angústias e pelo incomensurável auxílio nos momentos derradeiros deste trabalho.

Agradeço igualmente aos meus pais, irmãos, sobrinho e demais familiares simplesmente por estarem presentes em minha vida.

Outrossim, agradeço imensamente ao amigo e orientador prof. Marcelo Cardoso pelas enriquecedoras conversas e, principalmente, por acreditar no sucesso deste trabalho.

De maneira mais do que justa, agradeço também a todos os integrantes do Laboratório de Processos Industriais pelo auxílio durante o desenvolvimento do projeto; sobretudo aos colegas Daniel Coelho, Marcio Neto, Rodrigo Rodrigues e Leandro Ribeiro.

Agradeço também aos colegas da Refinaria, por ajudarem a tornar este trabalho possível; principalmente aos engenheiros George Avelar e Ubirajara Fumega.

À minha grande amiga Andréia Sant'Anna, sou extremamente grato pelas valorosas contribuições.

Não poderia de sobremaneira deixar expressar meus préstimos aos colegas de trabalho da Chemtech, SEI Engenharia e Andritz. Agradeço especialmente à amiga Adriana Britto pelo apoio e incentivo contínuos.

Não menos importante, agradeço ao Colegiado de Pós-graduação do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG.

*“Man’s mind, once stretched by a new idea,
never regains its original dimension.”*

Oliver Wendell Holmes Jr.

RESUMO

O estudo de modelagem e simulação dinâmica possui grande importância na área de Processos Industriais. Dentre as suas possibilidades de aplicação, o uso como ferramenta para o treinamento de operadores vem se mostrando promissora. Entretanto, este tipo de tecnologia ainda permanece pouco explorado devido, dentre outras questões, à carência de profissionais especializados e os elevados custos para o desenvolvimento dos modelos. Logo, a consolidação de metodologias para suporte à elaboração e ajuste de modelos de processos apresenta-se como uma alternativa para o desenvolvimento de sistemas complexos com custos e prazos mais enxutos. O estudo ora apresentado tem como principal objetivo propor as orientações básicas para o desenvolvimento de uma metodologia para a construção sistematizada de modelos dinâmicos de unidades operacionais tipicamente encontradas em plantas de refino de petróleo. Foi utilizado o simulador de processos Dynsim[®] na elaboração do modelo de um Sistema de Adsorção por Variação de Pressão (PSA) para a Purificação de Hidrogênio. O principal enfoque dado a esse modelo foi direcionado à representação das lógicas de abertura e fechamento das válvulas que controlam a admissão da carga gasosa, a liberação de $H_{2(g)}$ purificado, regeneração do material adsorvente (despressurização e purga dos leitos) e repressurização do sistema. Por meio desse trabalho foi também possível desenvolver um modelo no programa computacional Excel[®] para se descrever o fenômeno de adsorção que ocorre durante o ciclo de operação do sistema de PSA, em que se pôde avaliar a funcionalidade de interface do simulador com outros *softwares* comumente utilizados na área de engenharia de processos. A partir desse trabalho de pesquisa, foi possível ampliar os conhecimentos relativos à utilização de *softwares* dedicados à simulação dinâmica, compreender a dinâmica dos ciclos de operação de sistemas de PSA dentro do processo de purificação de hidrogênio, bem como ampliar os conhecimentos associados à modelagem matemática do fenômeno de adsorção física. Os resultados obtidos através da realização das atividades supracitadas apresentaram-se conforme esperado. Assim, pode ser considerado que os objetivos propostos foram atingidos. Ao se aplicar a metodologia de trabalho sugerida no sistema de PSA, foi possível construir o modelo da unidade de forma simples, orientada e com baixo tempo de desenvolvimento. A simulação dinâmica desse sistema comportou-se de forma adequada, onde o comportamento temporal das lógicas de abertura e fechamento das válvulas de controle, assim como os perfis de pressão e os *status* de operação das colunas de adsorção, foram reproduzidos de maneira fidedigna à unidade real. Analogamente, as curvas de concentração de hidrogênio em função do tempo obtidas pelo modelo desenvolvido no Excel[®] se mostraram em conformidade com os dados disponíveis na literatura, corroborando a consistência do modelo. Contudo, dada à forte influência das características da corrente gasosa de alimentação do sistema e do material adsorvente no desempenho do processo de adsorção, foi observada a necessidade de ajustes nos parâmetros de entrada do modelo desenvolvido para que se possa descrever satisfatoriamente o sistema estudado.

Palavras chaves: Simulação Dinâmica; Purificação de Hidrogênio; Adsorção por Variação de Pressão (PSA)

ABSTRACT

The study of modeling and dynamic simulation has great importance in the Processes Industrial area. Among its possible applications, the use as a tool for training operators has proved to be promising. However, this type of technology remains underexplored due to, among other issues, the lack of skilled professionals and high costs for developing the models. Thus, the consolidation of methodologies to support the development and adjustment of process models presents itself as an alternative for the development of complex systems with costs and timelines leaner. This study has as main objective to propose the basic guidelines for the development of a systematic methodology for building dynamic models of operational units typically found in petroleum refining plants. The process simulator Dynsim[®] was used to develop the model of a Pressure Swing Adsorption (PSA) system for hydrogen purification. The main focus given to this model was directed to the opening and closing logical representation of the valves that control the feed gas admission, the release of purified $H_{2(g)}$, the adsorbent material regeneration (depressurization and purging of beds) and the system repressurization. Through this study, it was also possible to develop a model in the computer program Excel[®] in order to describe the phenomenon of adsorption that occurs during the PSA cycle operation and evaluate the interface with others simulator functionality of the with other software commonly used in the area of process engineering. Further, it was possible to expand the knowledge about the use of dedicated software for dynamic simulation, understand the dynamics of cycles of operation systems within the PSA hydrogen purification process, as well as expand the knowledge associated with mathematical modeling the phenomenon of physical adsorption. The results obtained by carrying out the activities mentioned above showed up as expected. Thus, it is possible consider that the objectives have been achieved. Applying the methodology of work suggested in the PSA system, it was possible to build the model of the unit simple, focused and with low development time. Dynamic simulation of this system behaved appropriately in the temporal behavior of the logic of opening and closing of control valves, as well as the profiles of pressure and operating status of the adsorption columns were reproduced reliably at actual unit. Similarly, the hydrogen concentration curves versus time obtained by the model developed in Excel[®] has showed in accordance with the data available in literature, supporting the model consistency. However, given the strong influence of the characteristics of the gas stream feeding system and the adsorbent material in the performance of the adsorption process, noted the need for adjustments in the input parameters of the model developed so that we can satisfactorily describe the studied system.

Key words: Dynamic Simulation; Hydrogen Purification; Pressure Swing Adsorption (PSA)

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Consumo mundial de energia por fonte geradora. Fonte: Balanço Energético Nacional (MME, 2012).....	29
Figura 2.2 – Perfil do consumo mundial de petróleo. Fonte: Site Index Mundi.....	30
Figura 2.3 – Consumo setorial de gás natural. Fonte: MME, 2012.	37
Figura 2.4 – Exemplo de curva de destilação do petróleo. Fonte: SZKLO; ULLER, 2008	38
Figura 2.5 – Principais elementos de um processo de hidrotratamento. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010.....	42
Figura 2.6 – Classificação de catalisadores utilizados em unidades de HCC. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010.....	43
Figura 2.7 – Diagrama simplificado do processo de HDT em um estágio (com e sem reciclo). Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010.....	45
Figura 2.8 – Diagrama simplificado do processo de hidrocraqueamento em dois estágios. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010.....	45
Figura 3.1 – Teores de enxofre de diferentes óleos segundo sua acidez. Fonte: SZKLO; ULLER, 2008.	46
Figura 3.2 – Fontes de produção de Hidrogênio gasoso. Fonte: IEA, 2006 (Adaptada).....	48
Figura 3.3 – Diagrama de blocos de uma Unidade de Geração de Hidrogênio a partir do processo SMR. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010 (Adaptada).	50
Figura 3.4 – Fluxograma de uma Unidade de Geração de Hidrogênio a partir do processo SMR. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010 (Adaptada).	51
Figura 3.5 – Efeitos da temperatura de reação na pureza do hidrogênio. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010 (Adaptada).....	54
Figura 3.6 – Efeitos da razão V/C na pureza do hidrogênio. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010 (Adaptada).....	54
Figura 3.7 – Tipos de fornos reformadores, classificados conforme a localização dos queimadores. Fonte: SOUZA, 2011.	56

Figura 3.8 – Representação esquemática do tubo de um forno reformador com queimadores no topo (à esquerda) e dos internos deste equipamento (à direita). Fonte: SOUZA, 2011.....	57
Figura 3.9 – Exemplos de uma planta real e desenho esquemático da conexão entre os equipamento de unidades típicas de PSA.Fontes: Linde e Mahler-ags	61
Figura 3.10 – Filtro de adsorção contendo multi leitos. Fonte: Centro de Pesquisa Cooperativa para Tecnologias de Gases do Efeito Estufa – CO2CRC (Adaptada). .	62
Figura 3.11 – Etapas do ciclo de operação do sistema de PSA. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010 (Adaptada).....	63
Figura 3.12 – Isotermas de adsorção em função da pressão. Fonte: RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994 (Adaptada).....	64
Figura 3.13 – Processo <i>Polybed</i> contendo nove colunas de adsorção. Fonte: YANG, 2008	66
Figura 3.14 – Gráfico do projeto do ciclo de operação. Fonte: YANG, 2008.....	67
Figura 3.15 – Influência da pressão do gás de purga (relativo à pressão do gás de alimentação) na taxa de recuperação de H _{2(g)} Fonte: VOSS, 2005.....	68
Figura 4.1 – Micrografias da estrutura de amostras de carvão ativado Fonte: CAVALCANTE, 2009.....	76
Figura 4.2 – Representação esquemática da estrutura de zeólitas dos tipos X (a) e Y (b). Fonte: YANG, 2008.....	81
Figura 4.3 – Dependência da temperatura na constante de Henry para a adsorção de oxigênio, nitrogênio e metano. Fonte: RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994 (Adaptada).....	84
Figura 4.4 – Classificação das isotermas segundo Brunauer. Fonte: (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)	84
Figura 4.5 – Classificação das isotermas segundo IUPAC. Fonte: (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).	85
Figura 4.6 – Resistências de transferência de massa em um sólido adsorvente. Fonte: RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994 (Adaptada).	90
Figura 5.1 – Solução de Buffon-Laplace. Fonte: LANDER SIMULATION & SOLUTIONS.....	99
Figura 5.2 – Metodologia de desenvolvimento de modelos de simulação. Fonte: CENTENO, 1996 (Adaptada)	106

Figura 5.3 – Esquema de classificação de pacotes de simulação. Fonte: CENTENO, 1996 (Adaptada).....	112
Figura 5.4 – Tela principal do simulador. Fonte: INVENSYS, sem data (Adaptada)	114
Figura 5.5 – Telas secundárias para seleção de unidades modulares. Fonte: INVENSYS, sem data (Adaptada).....	115
Figura 6.1 – Etapas de operação de uma coluna de adsorção durante um ciclo do sistema.	120
Figura 6.2 – Croqui do fluxograma do processo da unidade de PSA estudada.	121
Figura 6.3 – Elementos gráficos das unidades modulares utilizadas para a construção do modelo do sistema PSA estudado	124
Figura 7.1 – Etapas para a elaboração de modelos dinâmicos de processos.....	129
Figura 7.2 – Arranjo das configurações de válvulas conforme o status de operação da coluna de PSA.....	140
Figura 7.3 – Fluxograma do sistema de PSA desenvolvido no simulador de processo	142
Figura 7.4 – Dados reais de vazão no limite de bateria do sistema analisado.....	144
Figura 7.5 – Dados reais de temperatura no limite de bateria do sistema analisado	144
Figura 7.6 – Dados reais de pressão no limite de bateria do sistema analisado.....	145
Figura 7.7 – Dados reais de pressão interna de uma das colunas de adsorção do sistema analisado.....	145
Figura 7.8 – Projeto de sequenciamento das etapas do ciclo de operação do sistema de PSA	146
Figura 7.9 – Arquitetura simplificada do sistema de cenários codificados.....	147
Figura 7.10 – Trecho do código do cenário principal do modelo de simulação.....	148
Figura 7.11 – Arquitetura dos cenários de operação da lógica de das válvulas de controle.....	148
Figura 7.12 – Classificação das etapas de operação em função do status da coluna de PSA	149
Figura 7.13 – Classificação específica para a etapa de purga	149

Figura 7.14 – Classificação dos Cenários de Simulação da Lógica de Válvulas.....	150
Figura 7.15 – Código de programação Cenários de Controle da Lógica de Válvulas	151
Figura 7.16 – Código de programação Cenários de Pressão da Coluna	151
Figura 7.17 – Código de programação Cenários de Abertura de Válvulas.....	152
Figura 7.18 – Código de programação Cenários de Fechamento de Válvulas	152
Figura 7.19 – Código de programação Cenários de Verificação de Linhas.....	152
Figura 7.20 – Código de programação de Reinício de Cenários.....	153
Figura 7.21 – Arquitetura – Cenário - Sincronização.....	155
Figura 7.22 – Arquitetura – Cenário – Redundância	155
Figura 7.23 – Telas de configuração de informações das válvulas	157
Figura 7.24 – Telas de configuração de informações da Fontes de Alimentação ...	158
Figura 7.25 – Telas de configuração de informações da Fontes de Produto	158
Figura 7.26 – Telas de configuração de informações da Fontes de Gás de Purga.	158
Figura 7.27 – Telas de configuração de informações dos Modificadores de Composição	160
Figura 7.28 – Verificação do funcionamento da Lógica de Válvulas	162
Figura 7.29 – Resultado registrado no gráfico de Tendência.....	162
Figura 7.30 – Pressão interna da Coluna 1A.....	163
Figura 7.31 – Pressão interna da Coluna 1B.....	163
Figura 7.32 – Pressão interna da Coluna 2A.....	163
Figura 7.33 – Pressão interna da Coluna 2B.....	164
Figura 7.34 – Pressão interna da Coluna 3A.....	164
Figura 7.35 – Pressão interna da Coluna 3B.....	164
Figura 7.36 – Tela de configuração do motor de comunicação <i>Excel Engine</i>	167
Figura 7.37 – Tabela de Referências Cruzadas do Dynsim	169

Figura 7.38 – Dados Construtivos das Colunas de PSA.	169
Figura 7.39 – Planilha eletrônica utilizada para solução numérica do modelo dinâmico da coluna de PSA.	170
Figura 7.40 – Tabelas de interface entre a planilha eletrônica e o simulador dinâmico.	171
Figura 7.41 – Discretização de uma coluna de PSA em relação ao tempo e à sua altura.	172
Figura 7.42 – Evolução da solução do modelo dinâmico em relação pelo método das linhas.	172
Figura 7.43 – Curvas de concentração de hidrogênio em função do tempo para diferentes cotas de elevação da coluna de adsorção.	174

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Consumo de petróleo e gás natural no mundo.....	30
Tabela 2.2 – Análise elementar do óleo cru típico (% em massa).....	31
Tabela 2.3 – Características dos hidrocarbonetos.	33
Tabela 2.4 – Composição típica do gás natural brasileiro.....	35
Tabela 2.5 – Compostos não-hidrocarbonetos encontrados no gás natural.	36
Tabela 2.6 – Derivados do petróleo e típicas faixas de corte.....	38
Tabela 2.7 – Processos de refinação do petróleo.	39
Tabela 2.8 –Categorização das operações de uma refinaria de petróleo.	40
Tabela 2.9 – Processos de hidroconversão.	41
Tabela 2.10 – Cargas e produtos típicos de uma unidade de HCC.	44
Tabela 3.1 – Tecnologias para produção de hidrogênio.....	49
Tabela 3.2 –Ciclo de operação do sistema PSA.	65
Tabela 4.1 – Afinidade entre materiais adsorventes e misturas gasosas.....	74
Tabela 7.1 – Nomenclatura das colunas de adsorção adotada no modelo.....	137
Tabela 7.2 – Identificação das válvulas presentes no modelo.	138
Tabela 7.3 – Concentração dos gases de alimentação, purga e produto	143
Tabela 7.4 – Tempos das etapas do ciclo de operação da PSA.....	146
Tabela 7.5 – Configurações de hardware da máquina utilizada na simulação do processo de adsorção.....	165
Tabela 7.6 – Variáveis de configuração do motor de comunicação <i>Excel Engine</i> . .	167

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	American Petroleum Institute. Também pode ser utilizada como uma medida de densidade utilizada para óleos e serve de comparação para medir a nobreza do óleo
BDEP	Banco de Dados de Exploração e Produção
BEN	Balanço Energético Nacional
BET	Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller, modelo de isotermas do tipo I para o fenômeno de adsorção
BTX	Benzeno-Tolueno-Xileno
CCF	Craqueamento Catalítico Fluido, também conhecido como FCC em inglês
CGEE	Centro de Gestão de Estudos Estratégicos do Ministério de Minas e Energia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CLP	Controlador Lógico Programado, também conhecido em inglês por PLC – Programmable Logic Controller
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor ou reator contínuo com agitação
EDA	Equações diferenciais algébricas
EDO	Equações diferenciais ordinárias
EIA	Agência de Informação e Administração Energética dos Estados Unidos, do inglês <i>U.S. Energy Information Administration</i>
ENIAC	Computador e Integrador Numérico Eletrônico, do inglês <i>Electronic Numerical Integrator and Computer</i>
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GPSS	Sistema de Simulação de Propósito Geral, do inglês <i>General Purpose Simulation System</i>
HCC	Hidrocraqueamento Catalítico
HDT	Hidrotratamento
HTSC	Conversor a Alta Temperatura, do inglês <i>High Temperature Shift Converter</i>

IBM	<i>International Business Machine</i>
IEA	Agência Internacional de Energia, do inglês <i>International Energy Agency</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LDF	<i>Linear Driving Force</i> ou Modelo de Força Motriz Linear
LTSC	Conversor a Alta Temperatura, do inglês <i>Low Temperature Shift Converter</i>
MME	Ministério de Minas e Energia
OTS	Sistema de Simulação para Treinamento de Operadores, do inglês <i>Operator Training Simulator</i>
PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cell</i> , uma membrana polimérica utilizada na produção de hidrogênio
PFR	Plug Flow Reactor ou reator de escoamento pistonado
PROCONVE	Programa de Controle de Emissões Veiculares, instituído pelo CONAMA
PSA	Adsorção por Variação de Pressão, do inglês <i>Pressure Swing Adsorption</i>
QAV	Querosene de Aviação
ROG	<i>Refinery Off Gases</i> , várias fontes de gases na refinaria
SMP	Processo de desenvolvimento de modelos, do inglês <i>Simulation Modeling Process</i>
SMR	Reforma de Metano a Vapor, do inglês <i>Steam Methane Reforming</i>
SMROG	Reforma de Metano a Vapor, do inglês <i>Steam Methane Reforming Off Gas</i>
TAN	Número de Acidez Total, do inglês <i>Total Acid Number</i>
tep	Tonelada Equivalente de Petróleo, unidade de energia utilizada na comparação do poder calorífico de diferentes formas de energia com o petróleo. Uma tep corresponde à energia que se pode obter a partir de uma tonelada de petróleo padrão.
TSA	Adsorção por Variação de Temperatura, do inglês <i>Temperature Swing Adsorption</i>
UGH	Unidade de Geração de Hidrogênio

VBA *Visual Basic for Application*
WGS *Water-gas shift reaction* ou reação de deslocamento por água
WSC *Winter Simulation Conference*

LISTA DE SÍMBOLOS

Elementos Químicos

Ar	Argônio
As	Arsênio
C	Carbono
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
H	Hidrogênio
Mo	Molibdênio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Na	Sódio
Ni	Níquel
O	Oxigênio
Pb	Chumbo
Pd	Paládio
Pt	Platina
S	Enxofre
Va	Vanádio
Zn	Zinco

Letras Gregas

ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia
ΔS	Variação de energia interna
K	Constante de equilíbrio termodinâmico do sistema sólido-gás
μ	Potencial químico

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	22
1 INTRODUÇÃO	23
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	24
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	25
1.3 DIVISÃO DOS CAPÍTULOS DA DISSERTAÇÃO	26
REVISÃO DA LITERATURA	28
2 VISÃO GERAL DO PROCESSO DE REFINO DE PETRÓLEO	29
2.1 CONSTITUINTES DO PETRÓLEO.....	31
2.2 CONSTITUINTES DO GÁS NATURAL	35
2.3 REFINO DO PETRÓLEO	37
2.4 PROCESSOS DE HIDROCONVERSÃO.....	41
2.4.1 Hidrotratamento.....	42
2.4.2 Hidrocraqueamento	43
3 PROCESSO DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	46
3.1 ROTAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	48
3.2 PRÉ-TRATAMENTO DA CARGA.....	51
3.3 CONVERSÃO DO METANO	53
3.4 PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO	57
3.4.1 Reação de <i>Shift</i>	58
3.4.1.1 Conversão a Alta Temperatura	58
3.4.1.2 Conversão a Baixa Temperatura	58
3.4.2 Remoção de Impurezas	59
3.4.2.1 Lavagem de Gases.....	59

3.4.2.2	Metanação	60
3.4.2.3	Separação por Membranas.....	60
3.4.2.4	Separação Criogênica	60
3.4.2.5	Pressure Swing Adsorption (PSA)	61
3.4.2.5.1	Ciclo de operação	62
3.4.2.5.2	Vantagens e limitações da técnica de PSA.....	67
3.4.2.5.3	Otimização de Parâmetros	68
3.5	SUPRIMENTO DE UTILIDADES.....	69
3.5.1	Geração de Vapor	69
3.5.2	Tratamento do Condensado do Processo	70
3.5.3	Alimentação dos queimadores do forno reformador.....	70
4	FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO	71
4.1	MATERIAIS ADSORVENTES	73
4.1.1	Carvão Ativado.....	76
4.1.2	Sílica-gel.....	77
4.1.3	Alumina Ativada.....	78
4.1.4	Terra-fuller.....	78
4.1.5	Peneiras Moleculares.....	79
4.1.6	Zeólitas.....	79
4.1.7	Seleção do Adsorvente	81
4.2	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	82
4.2.1	Isoterma de Langmuir.....	86
4.2.2	Isoterma de Freundlich.....	87
4.2.3	Isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	88
4.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	89

4.3.1	Modelo de Equilíbrio Instantâneo	95
4.3.2	Modelo de Difusão nos Poros	95
4.3.3	Modelo de Força Motriz Linear (LDF).....	95
4.4	BALANÇO DE MASSA	96
4.5	BALANÇO DE ENERGIA	97
5	SIMULAÇÃO DE PROCESSOS	99
5.1	HISTÓRICO.....	99
5.2	CLASSIFICAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS	102
5.3	ABRANGÊNCIA DE APLICAÇÃO DA SIMULAÇÃO	103
5.4	METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO DE MODELOS	105
5.5	VERIFICAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MODELOS.....	110
5.5.1	Verificação.....	111
5.5.2	Validação.....	111
5.6	SOFTWARES DE SIMULAÇÃO	112
5.6.1	Simulador dinâmico de processo Dynsim®	113
	METODOLOGIA.....	116
6	METODOLOGIA DE TRABALHO	117
6.1	INICIAÇÃO E PLANEJAMENTO	118
6.2	EXECUÇÃO	121
6.3	MONITORAMENTO E CONTROLE	126
6.4	FINALIZAÇÃO	126
	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	127
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	128
7.1	PROPOSTA METODOLÓGICA PARA MODELOS DE SIMULAÇÃO DINÂMICA	128
7.1.1	Preparação das Informações Básicas.....	130

7.1.2	Elaboração do Modelo.....	131
7.1.2.1	Configuração Básica do Modelo	131
7.1.2.2	Aquisição das Informações de Engenharia.....	132
7.1.2.3	Ajuste dos Parâmetros de Equipamentos e Sistemas Especiais 133	
7.1.2.4	Introdução das Informações de Engenharia no Simulador ..	133
7.1.3	Verificação e Validação do Modelo	134
7.1.4	Execução do Modelo.....	135
7.1.5	Documentação	135
7.2	MODELO DINÂMICO DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO	136
7.2.1	Preparação das Informações Básicas.....	136
7.2.2	Elaboração do Modelo.....	141
7.2.2.1	Configuração Básica do Modelo	142
7.2.2.2	Aquisição das Informações de Engenharia.....	143
7.2.2.3	Ajuste dos parâmetros de Equipamentos e Sistemas Especiais 147	
7.2.2.4	Introdução das Informações de Engenharia	156
7.2.3	Verificação e Validação do Modelo	161
7.2.4	Execução do Modelo.....	161
7.3	MODELO MATEMÁTICO DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO.....	165
	CONCLUSÕES	175
8	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	176
8.1	CONCLUSÕES	176
8.2	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	177
	REFERÊNCIAS.....	179

PARTE I
INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O estudo de modelagem e simulação de processos tem grande importância nas mais diversas áreas do conhecimento. No campo das engenharias, a adoção da técnica de simulação pode trazer grandes benefícios, tais como:

- Previsão de resultados na execução de uma determinada ação;
- Redução de riscos na tomada de decisão;
- Identificação de problemas antes de suas ocorrências;
- Realização de análises de sensibilidade;
- Minimização de construção de plantas-piloto para que se possam verificar o comportamento do processo;
- Redução de custos com a minimização no emprego de recursos tais como mão-de-obra, energia, água e estrutura física;
- Revelação da integridade e viabilidade de um determinado projeto em termos técnicos e econômicos;
- Capacitação técnica de profissionais a procedimentos operacionais por meio de treinamento em plantas virtuais.

Atualmente encontram-se disponíveis no mercado diversos *softwares* destinados à simulação de processos, tais como: Aspen Plus[®], Dynsim[®], Hysys[®], IDEAS, ChemCAD[®], Arena[®], AFT Fathom[®], AFT Arrow[®], gPROMS[®], dentre outros. De forma geral, alguns destes programas computacionais possuem boas bases de modelos dos equipamentos tipicamente encontrados na indústria de refino de petróleo. Entretanto, a carência de profissionais com capacitação especializada nesse campo de atuação é um dos principais entraves para exploração plena que tais ferramentas têm a oferecer.

Apesar dos benefícios associados ao emprego da simulação dinâmica de processos, tal como a capacidade de descrever condições operacionais em regime transiente (variáveis ao longo do tempo), o fato deste tipo de tecnologia ser pouco explorado na indústria do refino de petróleo pode ser explicado pelos elevados

custos de desenvolvimento, necessidade de tempo para a elaboração dos modelos e dificuldade para a configuração destes últimos.

Logo, a consolidação de metodologias para suporte à elaboração e ajuste de modelos de processos, assim como integração dos mesmos com elementos externos (tais como sistemas de controle e supervisórios), apresenta-se como uma importante alternativa para o desenvolvimento de modelos complexos de maneira eficiente, apresentando ganhos de produtividade e competitividade, além de redução dos custos relativos ao trabalho de desenvolvimento.

Dentre as possibilidades de aplicação, a sua utilização como ferramenta de capacitação de operadores vem se mostrando promissora, contribuindo principalmente para a redução do tempo de partida de plantas industriais e validação dos sistemas de automação antes de sua implantação em campo. Além disso, desenvolvimento de sistemas de controle avançado, análises de risco são outros tipos de atividades que podem ser realizadas com o auxílio da simulação dinâmica de sistemas. Espera-se que, a partir desta ferramenta, seja possível reproduzir de maneira suficientemente precisa os eventos transientes observados em processos produtivos, determinar modelos de controle, cenários de treinamentos, antecipar testes de malhas e sintonias e plantas novas, preparar com detalhes intervenções críticas em sistemas, estudos de partida e parada de unidades, entre outros.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Com o intuito de contribuir para o sucesso das atividades acima citadas, é importante que se tenha uma metodologia de elaboração e configuração de modelos dinâmicos eficiente, consistente e ajustada à realidade da Unidade Operacional a ser empregada. Atualmente, poucas empresas se propõem a desenvolver modelos dinâmicos, sendo extremamente elevados os valores cobrados pelos serviços.

O estudo para o desenvolvimento de uma metodologia de elaboração de modelos dinâmicos de maneira orientada é um importante passo para se conseguir

explorar todos os recursos deste tipo de ferramenta com custo e tempo de desenvolvimento mais baixo.

No presente trabalho será utilizado o simulador de processos Dynsim[®], fornecido pela empresa britânica Invensys¹, como ferramenta para a elaboração de um modelo capaz de descrever o comportamento dinâmico dos filtros de Adsorção por Variação de Pressão (PSA, do inglês *Pressure Swing Adsorption*), comumente encontrados em Sistemas de Purificação de Unidades de Geração de Hidrogênio (UGH).

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente estudo tem como principal objetivo propor as orientações básicas para o desenvolvimento de uma metodologia de trabalho para a construção sistematizada de modelos dinâmicos de unidades operacionais tipicamente encontrados em plantas de refino de petróleo.

A construção parametrizada destes modelos tem também o objetivo de subsidiar a implantação de um Sistema de Simulação para Treinamento de Operadores (OTS, do inglês *Operator Training Simulator*), assim como a análise de impactos causados por manobras operacionais e a validação de novas estratégias de controle de processo.

Constitui ainda um objetivo secundário desse trabalho, fornecer o embasamento técnico para a interligação de diversos modelos, a fim de que seja possível executar a simulação dinâmica de uma planta de refino completa futuramente.

¹ www.invensys.com

1.3 DIVISÃO DOS CAPÍTULOS DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho é constituído de oito capítulos, que se encontram em cinco partes distintas:

- Introdução;
- Revisão da Literatura;
- Metodologia
- Resultados e Discussão;
- Conclusões.

Esta divisão foi proposta com o objetivo de construir os conhecimentos relativos aos temas estudados de maneira gradativa, partindo de conceitos mais gerais até chegar aos pontos específicos que constituem as bases deste trabalho de pesquisa.

Na parte da Introdução, encontra-se o primeiro capítulo deste trabalho. Ele destina-se a trazer uma breve apresentação dos assuntos que serão abordados nos capítulos subsequentes, assim como os objetivos e relevância da pesquisa.

A parte de Revisão da Literatura é composta pelos quatro capítulos seguintes da dissertação (2, 3, 4 e 5). Pode ser observado no capítulo 2 um breve apanhado acerca dos principais constituintes e impurezas presentes no petróleo, assim como a dos processos consumidores de hidrogênio. Em seguida, no capítulo 3, encontra-se uma descrição simplificada do processo de geração de hidrogênio comumente empregado em instalações de refino. No capítulo 4 são discutidas as bases do fenômeno físico-químico de adsorção, especialmente no que diz respeito ao processo de PSA. No quinto capítulo, por sua vez, são apresentados conceitos e definições importantes da teoria de modelagem e simulação de processos, sendo a simulação dinâmica e o *software* selecionado para o desenvolvimento do trabalho os focos deste capítulo.

A parte de Metodologia aplicada ao presente trabalho de pesquisa está disponível no capítulo 6.

Os resultados obtidos e as discussões pertinentes são apresentadas no capítulo 7.

Por fim, no capítulo 8, encontram-se as conclusões e sugestões de trabalhos futuros que puderam ser extraídas desta pesquisa.

PARTE II

REVISÃO DA LITERATURA

2 VISÃO GERAL DO PROCESSO DE REFINO DE PETRÓLEO

Os produtos derivados do petróleo possuem grande importância no processo de desenvolvimento mundial, figurando como importantes fontes de energia.

De acordo com os dados apresentados no Relatório do Balanço Energético Nacional (BEN) 2012 elaborado pelo Ministério de Minas e Energia (MME, 2012), mais da metade da energia consumida no mundo em 2009 – $8.428 \cdot 10^6$ tep – partiu do petróleo (41,3 %) e Gás Natural (15,2%). A Figura 2.1, mostra a distribuição do consumo energético mundial por fonte geradora.

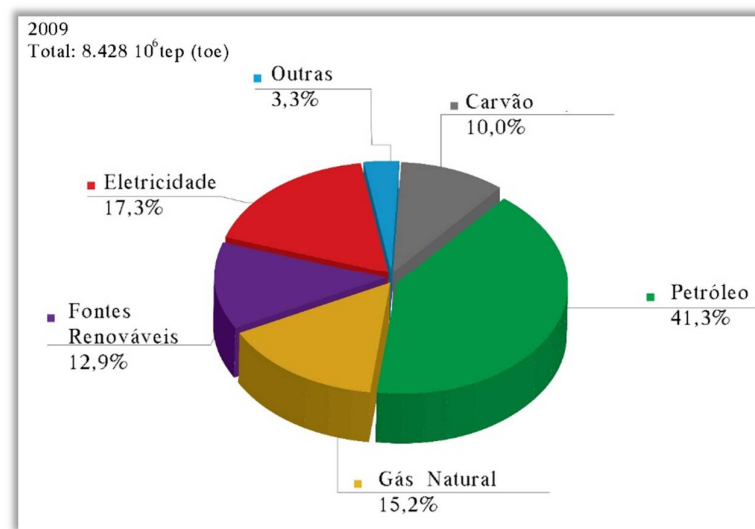


Figura 2.1 – Consumo mundial de energia por fonte geradora. Fonte: Balanço Energético Nacional (MME, 2012)

De acordo com as informações disponibilizadas pela agência norte-americana de estatísticas energéticas, *U.S. Energy Information Administration* (EIA)², os Estados Unidos são apontados como o país que apresenta o maior consumo de petróleo cru no mundo, seguido da China, Japão e Índia. No caso do gás natural, novamente os Estados Unidos encabeçam a lista de maiores

² Dados disponíveis nos endereços eletrônicos:

<<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=5&pid=5&aid=2>> e

<<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=3&pid=26&aid=2>>

Acessados em 10/05/2013

consumidores mundiais, sendo acompanhados da Rússia, Irã e China. O Brasil, por sua vez, encontra-se como o 6º maior consumidor de petróleo e como o 30º maior consumidor de gás natural. A Tabela 2.1 apresenta um resumo dos dados de consumo mundial de petróleo e gás natural, e na Figura 2.2 pode ser observado o perfil do consumo de petróleo no mundo.

Tabela 2.1 – Consumo de petróleo e gás natural no mundo.

País	Posição	Consumo	Ano-base
Petróleo			
Estados Unidos	01	18.949 x 10 ³ barris/dia	2012
China	02	9.810 x 10 ³ barris/dia	2012
Japão	03	4.480 x 10 ³ barris/dia	2012
Índia	04	3.360 x 10 ³ barris/dia	2012
Rússia	05	3.110 x 10 ³ barris/dia	2012
Brasil	06	2.620 x 10 ³ barris/dia	2012
Total Mundial	-	88.762 x 10 ³ barris/dia	2012
Gás Natural			
Estados Unidos	01	690 x 10 ⁹ m ³ /ano	2011
Rússia	02	509 x 10 ⁹ m ³ /ano	2011
Irã	03	153 x 10 ⁹ m ³ /ano	2011
China	04	130 x 10 ⁹ m ³ /ano	2011
Japão	05	123 x 10 ⁹ m ³ /ano	2011
Brasil	30	25 x 10 ⁹ m ³ /ano	2011
Total Mundial	-	3.368 x 10 ⁹ m ³ /ano	2011

Fontes: EIA, 2013 (Adaptada)



Figura 2.2 – Perfil do consumo mundial de petróleo. Fonte: Site Index Mundi³

³ Disponível em <<http://www.indexmundi.com/map/?v=91&l=pt>>, acessado em 10/05/2013.

Nos itens seguintes é apresentada uma visão geral do processo de refino de petróleo, em que são apresentadas breves descrições dos componentes constituintes do petróleo e das operações unitárias empregadas para a obtenção de seus derivados, sendo dada uma atenção especial aos processos consumidores de hidrogênio.

2.1 CONSTITUINTES DO PETRÓLEO

Petróleo pode ser definido como:

“(...) mistura oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro, sendo formada por compostos químicos orgânicos.” (THOMAS, 2001).

De uma maneira generalista, contudo, o petróleo pode ser compreendido como um conjunto de diversos hidrocarbonetos e impurezas (SZKLO; ULLER, 2008). Apesar de cada reserva de petróleo possuir características distintas, todas elas apresentam percentuais semelhantes dos elementos químicos que as constituem. A Tabela 2.2 indica as faixas de concentração tipicamente observadas na análise elementar dos óleos crus (SZKLO; ULLER, 2008):

Tabela 2.2 – Análise elementar do óleo cru típico (% em massa).

Elemento Químico	Símbolo	Teor (%)
Hidrogênio	H	11 – 14
Carbono	C	83 – 87
Enxofre	S	0,06 – 8
Nitrogênio	N	0,11 – 1,7
Oxigênio	O	0,1 – 2
Metais [†]	Fe, Zn, Cu, Pb, Mb, Co, Ar, Mn, Cr, Na, Ni, Va	até 0,3

[†] - Maior incidência dos elementos Ni e Va, com teor variando entre 1 e 1.200 ppm.

Fonte: **SZKLO; ULLER, 2008** (Adaptada)

Conforme pode ser verificado pelos dados da Tabela 2.2, Carbono (C) e Hidrogênio (H) representam mais de 90% dos elementos presentes no petróleo, indicando que seus principais constituintes são hidrocarbonetos. Estes, por sua vez, podem ser agrupados acordo com o tipo de ligação química existente e arranjo das cadeias atômicas, a saber (THOMAS, 2001):

a) Parafínicos Normais:

- Apresentam apenas ligações simples entre os átomos;
- Possuem cadeias lineares;
- Pertencem à família dos alcanos.

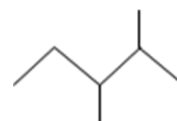
- Exemplos:



b) Parafínicos Ramificados:

- Apresentam apenas ligações simples entre os átomos;
- Possuem cadeias ramificadas;
- São também denominados por isoparafinas, ou isoalcanos.

- Exemplo:



c) Parafínicos Cíclicos:

- Apresentam apenas ligações simples entre os átomos;
- Possuem cadeias dispostas na forma de anéis;

- Exemplo:



d) Oleofínicos:

- Representam os hidrocarbonetos insaturados;
- Elementos da família dos alcenos são os mais comuns;
- Constituem um grupo extremamente reativo.

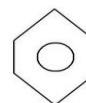
- Exemplo:



e) Aromáticos:

- Constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono.

- Exemplo:



Devido às características próprias de cada grupo de hidrocarbonetos apresentados acima, estes contribuem em maior ou menor grau para a qualidade dos produtos obtidos a partir do petróleo (THOMAS, 2001). Na Tabela 2.3 são apresentadas algumas características relacionadas aos hidrocarbonetos normalmente observadas no petróleo.

Tabela 2.3 – Características dos hidrocarbonetos.

Característica	Parafina Normal	Parafina Ramificada	Parafina Cíclica	Olefina	Aromático
Densidade	Baixa	Baixa	Média	Baixa	Alta
Resistência à oxidação	Boa	Boa	Boa	Má	Má
Gasolina	Ruim	Boa	Média	Boa	Muito Boa
Diesel	Bom	Médio	Médio	Médio	Ruim
Lubrificantes	Ótimo	Bom	Médio	Médio	Ruim

Fonte: THOMAS, 2001

Os demais elementos indicados na Tabela 2.2 aparecem no petróleo sobre a forma de outros tipos de compostos, tais como sais e ácidos orgânicos, e são considerados como impurezas. Apesar de poderem aparecer em toda a faixa de ebulição do petróleo, estes compostos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (THOMAS, 2001). Nos itens a seguir são apresentadas algumas características destes contaminantes do petróleo, conforme discutido por Szklo e Uller (2008).

a) Compostos Sulfurados:

- Ocorrem na forma de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, ácido sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro);
- A presença do enxofre aumenta a estabilidade de emulsões, provoca a corrosão de equipamentos e tubulações, contamina catalisadores de processo e influencia na determinação de cor e cheiro de produtos finais;

- O óleo brasileiro Marlim possui baixo teor de enxofre.

b) Compostos Nitrogenados:

- Apresentam-se praticamente na forma orgânica, tais como piridina, quinolinas, pirróis etc.;
- A presença destes compostos provoca o envenenamento de catalisadores, aumentam a capacidade do óleo reter água em emulsões e tornam os produtos do refino instáveis;
- A maior parte do petróleo produzido na Bacia de Campos apresenta teor de nitrogênio acima da média mundial.

c) Compostos Oxigenados:

- São observados na forma de ácidos carboxílicos, ácidos naftênicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos;
- Estes compostos afetam a acidez, o odor e a corrosividade das frações em que são observadas.

d) Resinas e asfaltenos:

- São moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio;
- A estrutura básica é constituída de 3 a 10 (ou mais) anéis, geralmente aromáticos;
- As resinas são facilmente solúveis no petróleo, enquanto os asfaltenos apresentam-se dispersos na forma coloidal.

e) Compostos metálicos:

- Apresentam-se como sais orgânicos e na forma de compostos organometálicos complexos;
- São responsáveis pela contaminação de catalisadores.

2.2 CONSTITUINTES DO GÁS NATURAL

Os chineses são considerados como os primeiros a utilizar gás natural comercialmente há aproximadamente 2.400 anos. Naquela ocasião, o gás foi obtido de poços rasos, transportados em tubos de bambu, e usado para a produção de sal em evaporadores a gás a partir de salmouras. No final do século XVII e início do século XVIII, gás produzido a partir de hulha (carvão mineral betuminoso) era usado por britânicos e americanos para a iluminação de ruas e casas. O próximo registro de emprego comercial do gás natural data de 1821, em que um poço raso de 9 m de profundidade foi perfurado em Fredonia, New York, para suprimento de casas e lojas locais (KIDNAY; PARRISH, 2006).

Assim como o petróleo, o gás natural é composto por uma mistura de compostos hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos. Estes primeiros apresentam, normalmente, cadeias carbônicas parafínicas de até doze átomos de carbono. Conforme pode ser verificado na Tabela 2.4, o principal componente do gás natural é o metano (com média de 80% vol.), que devido a sua predominante participação reflete as principais propriedades da mistura gás natural (VAZ; MAIA; SANTOS, 2008).

Tabela 2.4 – Composição típica do gás natural brasileiro.

Composição (% vol.)	Unidade Federativa						
	CE/RN	SE/AL	BA	ES	RJ	SP	AM
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	---

Fonte: **VAZ; MAIA; SANTOS, 2008** (Adaptada)

A partir dos dados da Tabela 2.5, é possível observar a presença dos gases nitrogênio, dióxido de carbono e sulfídrico. Estes compostos não-hidrocarbonetos podem ser considerados como impurezas. Visto que a composição do gás natural é dependente da localização geográfica da reserva, outros tipos de contaminantes podem estar presentes na mistura gasosa (THOMAS, 2001). A Tabela 2.5 apresenta os principais componentes não-hidrocarbonetos encontrados no gás natural (VAZ; MAIA; SANTOS, 2008).

Tabela 2.5 – Compostos não-hidrocarbonetos encontrados no gás natural.

Composto	Nome	Composto	Nome
N ₂	Nitrogênio	R-SH [†]	Mercaptanas
CO ₂	Dióxido de carbono	Hg	Mercúrio
H ₂ O	Água	He	Hélio
H ₂ S	Gás Sulfídrico	Ar	Argônio
COS	Sulfeto de Carbonila	O ₂	Oxigênio
CS ₂	Dissulfeto de Carbono	H ₂	Hidrogênio

† - R representa o radical orgânico.

Fonte: **VAZ; MAIA; SANTOS, 2008** (Adaptada)

O gás natural possui diversas aplicações (KIDNAY; PARRISH, 2006; VAZ; MAIA; SANTOS, 2008). A Figura 2.3 apresentada um comparativo do consumo setorial de gás natural nos anos de 1973 e 2009 (MME, 2012). Apesar da queda no percentual referente ao consumo do gás natural no setor industrial no período, as aplicações industriais continuam sendo bastante expressivas. Dentro do processo de refino do petróleo, o gás natural é o insumo fundamental para a produção de gás hidrogênio que, por sua vez, é empregado para a remoção de impurezas de produtos derivados do petróleo (SZKLO; ULLER, 2008).

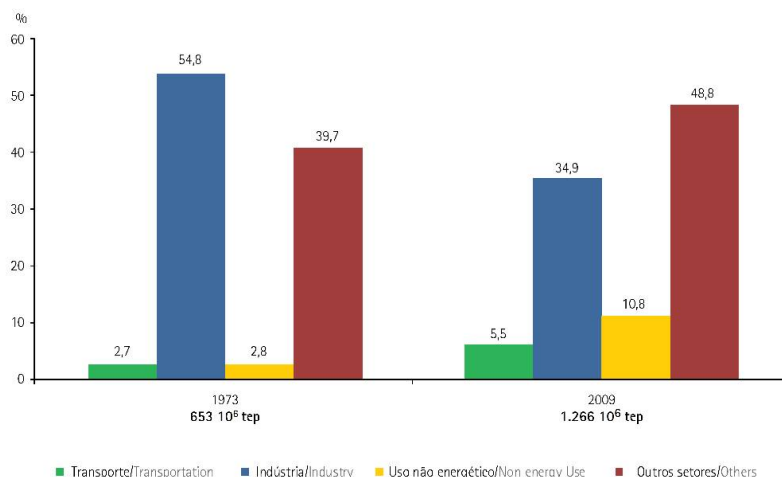


Figura 2.3 – Consumo setorial de gás natural. Fonte: MME, 2012.

2.3 REFINO DO PETRÓLEO

O processo de refino do petróleo tem como objetivo promover a separação do óleo cru em frações que possuam valor agregado por meio de processos físico-químicos de separação e conversão (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010; GARY; HANDWERK, 2001; SZKLO; ULLER, 2008). Em linhas gerais, os produtos finais do processo de refino podem ser divididos em três categorias, a saber (SZKLO; ULLER, 2008):

- Combustíveis: gasolina, diesel, óleo combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), querosene de aviação (QAV), querosene, coque de petróleo e óleos residuais;
- Produtos acabados não-combustíveis: solventes, lubrificantes, graxas, asfalto e coque;
- Intermediários da indústria química: nafta, etano, propano, butano, etileno, propileno, butilenos, butadieno, BTX.

Na Tabela 2.6 são apresentados alguns derivados do petróleo listados acima, assim como suas faixas de corte típicas, composições e exemplos de aplicação. Na Figura 2.4, por sua vez, pode ser observada uma curva de destilação típica e as faixas de temperatura correspondentes a cada fração do petróleo.

Tabela 2.6 – Derivados do petróleo e típicas faixas de corte.

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição	Usos
Gás residual GLP	< 40	C ₁ -C ₂ C ₃ -C ₄	Gás combustível Gás combustível, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 – 175	C ₅ -C ₁₀	Combustível, solvente
Querosene	175 – 235	C ₁₁ -C ₁₂	Iluminação, combustível
Gasóleo leve	235 – 305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 – 400	C ₁₈ -C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ -C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduos	> 510	C ₃₈ ⁺	Asfalto, piche, impermeabilizantes

Fonte: SZKLO; ULLER, 2008

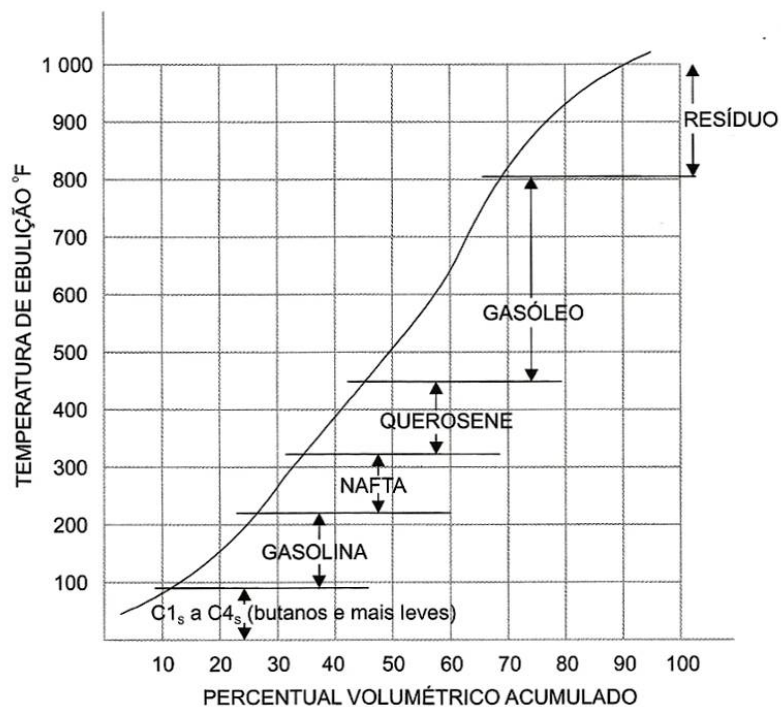


Figura 2.4 – Exemplo de curva de destilação do petróleo. Fonte: SZKLO; ULLER, 2008

Conforme as características do petróleo e os produtos desejados, diferentes operações devem ser empregadas ao longo da cadeia produtiva (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010; GARY; HANDWERK, 2001; SZKLO; ULLER, 2008;). Na

Tabela 2.7 são apresentadas algumas das principais operações unitárias envolvidas no processo de refino de petróleo (SZKLO; ULLER, 2008).

Tabela 2.7 – Processos de refinação do petróleo.

Grupo	Principais Etapas	
Processos de Separação	<ul style="list-style-type: none"> • Destilação atmosférica • Destilação a vácuo • Estabilização de naftas • Extração de aromáticos • Desasfaltação a propano 	<ul style="list-style-type: none"> • Desaromatização a furfural • Desparafinação a solvente • Desoleificação a solvente • Adsorção de N-parafinas
Processos de Conversão	<ul style="list-style-type: none"> • Visco-redução • Craqueamento térmico • Coqueamento retardado • Craqueamento catalítico • Hidrocraqueamento (severo, moderado) 	<ul style="list-style-type: none"> • Reformação catalítica • Isomerização catalítica • Alquilação catalítica • Polimerização catalítica
Processos de Tratamento	<ul style="list-style-type: none"> • Dessalgação eletrostática • Tratamento cáustico • Tratamento Merox 	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamento Bender • Tratamento DEA/MEA • Hidrotratamento
Processos Auxiliares	<ul style="list-style-type: none"> • Geração de hidrogênio • Recuperação de enxofre 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilidades

Fonte: SZKLO; ULLER, 2008

Conforme discutido por Szklo e Uller (2008), as operações de uma refinaria podem ser categorizadas em cinco diferentes grupos, a saber:

Tabela 2.8 –Categorização das operações de uma refinaria de petróleo.

- Topping: trata-se da separação da carga em diferentes grupos e/ou frações de hidrocarbonetos. As unidades de topping mais comuns são a destilação, a desasfaltação a solvente também é um processo eficiente de separação do óleo cru em diferentes matérias-primas a serem convertidas nas unidades downstream.
- Craqueamento: envolve a quebra de moléculas grandes de hidrocarbonetos em moléculas menores. O craqueamento pode ser atingido através do aporte de calor e/ou com uso de catalisadores. As operações de craqueamento incluem os coqueamentos retardado, flexi e fluido, a visco-redução, o craqueamento catalítico, o hidrocraqueamento catalítico e o termo-craqueamento.
- Combinação: envolve a combinação de duas ou mais moléculas de hidrocarbonetos para formar moléculas maiores, por exemplo, convertendo um combustível gasoso em um combustível líquido. As operações de combinação incluem as unidades de alquilação, eterificação e polimerização, que combinam moléculas pequenas para produzir componentes da gasolina de alta octanagem.
- Rearranjo: altera a estrutura original da molécula, produzindo uma nova molécula com diferentes propriedades físico-químicas, mas o mesmo número de átomos de carbono. Neste caso, podem ser citadas as unidades de reforma catalítica e as de isomerização.
- Tratamento e Blend: envolvem o processamento de derivados de petróleo para remoção de enxofre, nitrogênio, metais pesados e outras impurezas. O blending é a última fase do processo de refino que é usada para obtenção do produto final. Entre as unidades de tratamento, destacam-se as unidades de recuperação de enxofre e as unidades de hidrotreatamento.

Fonte: SZKLO; ULLER, 2008 (Adaptada)

2.4 PROCESSOS DE HIDROCONVERSÃO

Hidroconversão é um termo usado para descrever os diferentes processos em que hidrocarbonetos reagem com hidrogênio. Dentre estes, incluem os processos de hidrotreamento (HDT), hidrocrackeamento (HCC) e hidrogenação. O uso de determinada técnica de Hidroconversão depende dos tipos de matérias-primas e produtos desejados, como apresentado na Tabela 2.9 (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

Tabela 2.9 – Processos de hidroconversão.

Processo	Objetivo
Hidrotreamento (HDT)	Remover impurezas sulfuradas, nitrogenadas e metálicas.
Hidrocrackeamento (HCC)	Promover a quebra catalítica de hidrocarbonetos pesados em produtos com baixos pontos de ebulição.
Hidrogenação	Promover a saturação de hidrocarbonetos insaturados.

Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010.

Tanto o HDT, quanto o HCC podem ser considerados como os principais processos de hidroconversão observados em uma indústria de refino de petróleo e possuem como característica comum a hidrogenação catalítica dos materiais orgânicos de elevada massa molar que os convertem a produtos hidrogenados de baixa massa molar (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010; GARY; HANDWERK, 2001).

Nos itens a seguir são apresentadas algumas diferenças existentes entre os processos de hidrotreamento e hidrocrackeamento.

2.4.1 Hidrotratamento

A função básica das unidades de HDT é promover a remoção de impurezas (compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organo-metálicos) que podem causar a desativação de catalisadores utilizados em unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (CCF), reformação catalítica, entre outros (SZKLO; ULLER, 2008). Estas unidades também têm um papel importante no ajuste das especificações finais de produtos, como nafta leve, querosene e óleos com baixo teor de enxofre (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

A principal diferença entre os processos de HDT e HCC está no tipo de catalisador utilizado, sendo que aquele empregado para o primeiro tipo de processo comumente contém óxidos de cobalto ou molibdênio suportados em alumina (SZKLO; ULLER, 2008).

Uma configuração típica de uma unidade de hidrotratamento pode ser observada na Figura 2.5.

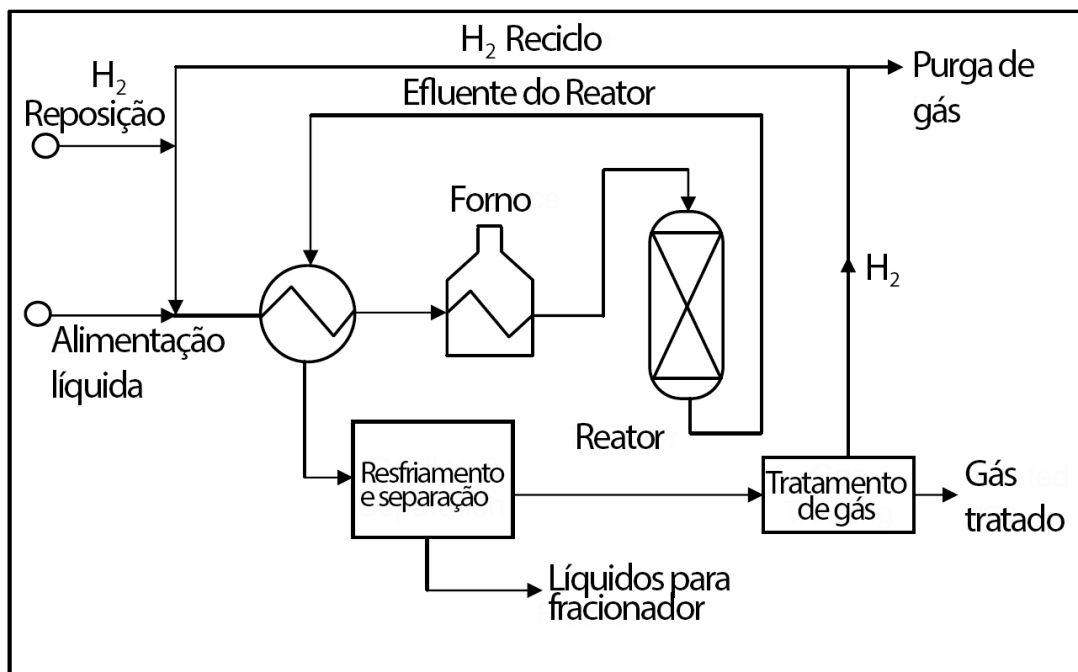


Figura 2.5 – Principais elementos de um processo de hidrotratamento. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010.

2.4.2 Hidrocraqueamento

No processo de HCC, o catalisador usado é composto de uma parte metálica (que promove a hidrogenação) e uma parte ácida (que promove a quebra das moléculas). Enquanto a hidrogenação tem a função de remover impurezas como enxofre, nitrogênio e metais; o craqueamento, como o próprio nome sugere, promove a quebra de ligações químicas, convertendo os hidrocarbonetos reagentes a produtos intermediários insaturados, que posteriormente são hidrogenados a compostos estáveis (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010). Na Figura 2.6 podem ser observados alguns exemplos de catalisadores utilizados em unidades de HCC.

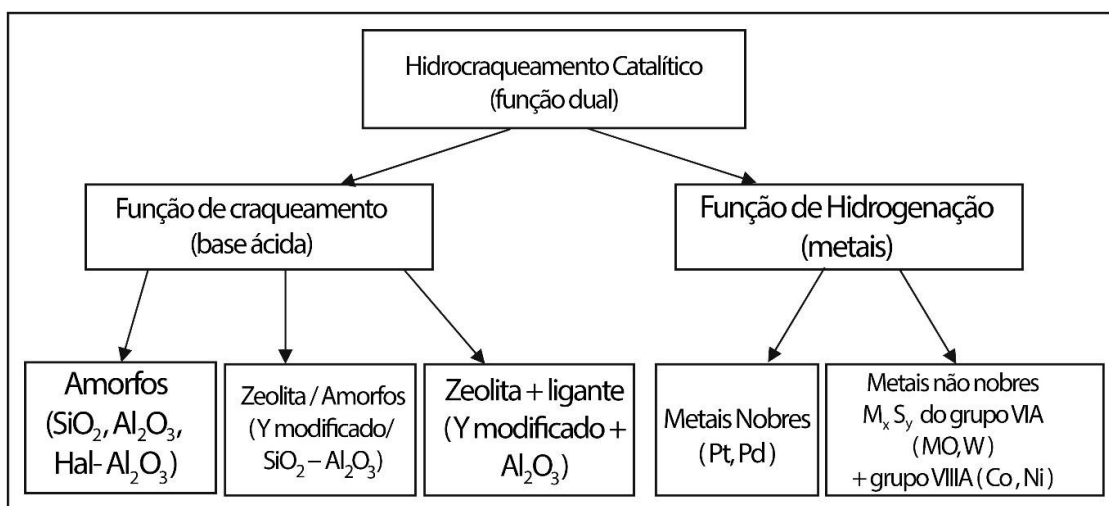


Figura 2.6 – Classificação de catalisadores utilizados em unidades de HCC. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010.

O HCC é um dos processos mais versáteis na refinaria, sendo capaz de converter a faixa que vai de gasóleos a resíduos em produtos leves (SZKLO; ULLER, 2008). Desta forma, este processo é considerado como um dos principais processos de conversão, sendo usado, principalmente, na produção de destilados médios com baixo teor de enxofre como querosene e diesel (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010). A Tabela 2.10 apresenta cargas e produtos típicos de uma unidade de HCC:

Tabela 2.10 – Cargas e produtos típicos de uma unidade de HCC.

Carga	Produtos Desejados
Nafta	Gás Liquefeito de Petróleo
Gasóleo atmosférico	Nafta
Resíduo atmosférico	Diesel
Gasóleo de vácuo	Gás Liquefeito de Petróleo, Nafta, Etileno, Querosene de Aviação, Diesel, Lubrificantes
Resíduos de vácuo	Gás Liquefeito de Petróleo, Nafta, Etileno, Querosene, Gasóleo, Óleo Combustível
Betume a areias monazíticas (teor de metal < 500 ppm)	Diesel

Fonte: SZKLO; ULLER, 2008.

Segundo Fahim, Al-Shhaf e Elkilani (2010), existem duas configurações possíveis para o processo: um ou dois estágios. A Figura 2.7 e a Figura 2.8 apresentam os esquemas simplificados destes dois processos, respectivamente. A definição do tipo de configuração a ser utilizada se dá, dentre outros fatores, ao grau de severidade requerido pela unidade produtiva (SZKLO; ULLER, 2008). Análises mais detalhadas acerca do grau de severidade pode ser observada na obra de Fahim, Al-Shhaf e Elkilani (2010) assim como no trabalho de Szklo e Uller (2008).

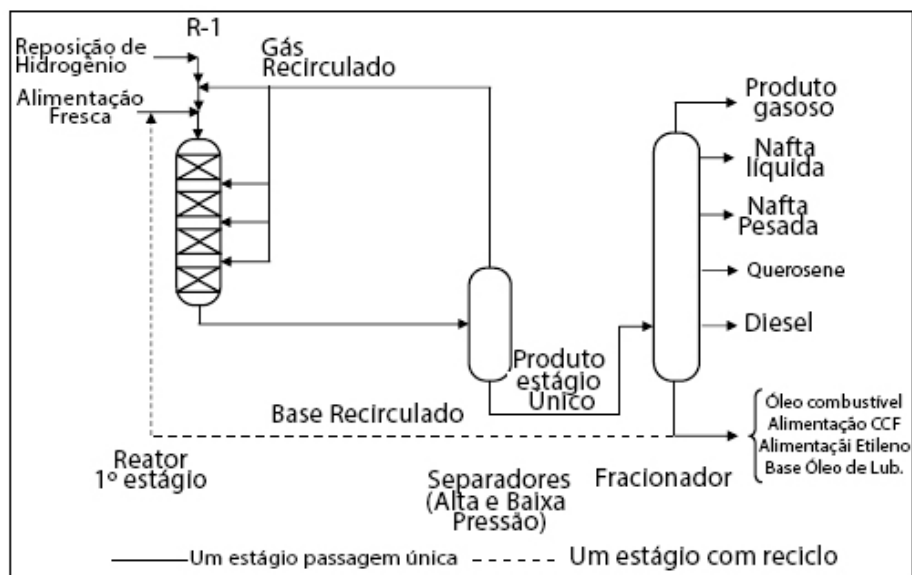


Figura 2.7 – Diagrama simplificado do processo de HDT em um estágio (com e sem reciclo). Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010.

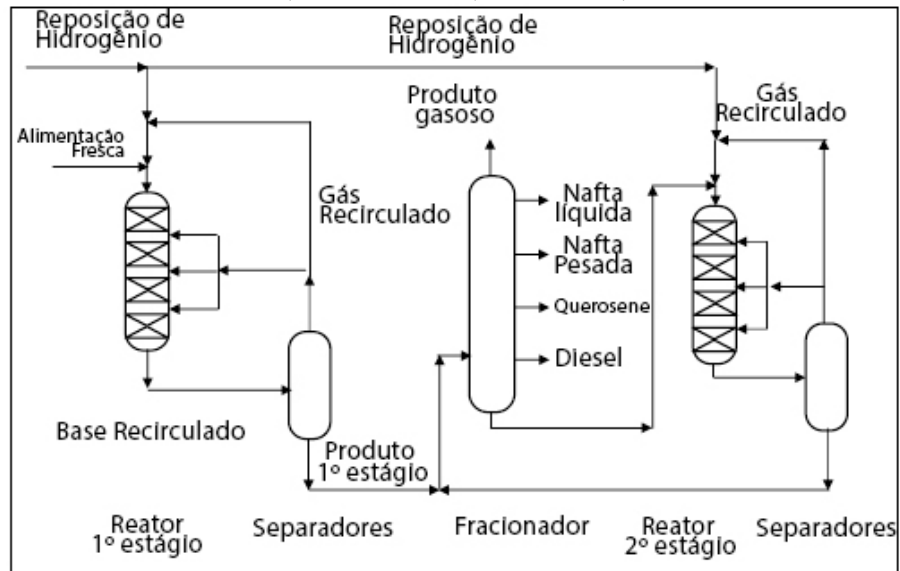


Figura 2.8 – Diagrama simplificado do processo de hidrocrackeamento em dois estágios. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010.

3 PROCESSO DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Assim como foi apresentado no capítulo anterior, o gás de hidrogênio é considerado como um importante insumo dos processos de conversão de frações pesadas do petróleo em produtos mais leves (hidrocraqueamento) e remoção de enxofre, nitrogênio e metais (hidrotratamento) (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010; IEA, 2006; SPEIGHT, 2006).

Fahim, Al-Shhaf e Elkilani (2010) apontam que a demanda por gás de hidrogênio em refinarias depende da qualidade do óleo cru processado, assim como do grau de restrição das especificações de qualidade do produto final. De acordo com o autor, óleos mais pesados tendem a apresentar maiores teores de enxofre e nitrogênio, exigindo uma maior demanda de hidrogênio para seu tratamento. O gráfico apresentado na Figura 3.1 mostra a relação entre o teor de enxofre e o grau API⁴ de diferentes óleos, corroborando a afirmativa supracitada (SZKLO; ULLER, 2008).

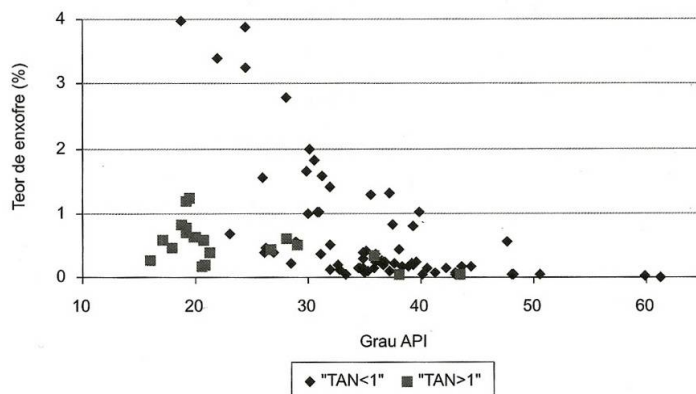


Figura 3.1 – Teores de enxofre de diferentes óleos segundo sua acidez⁵. Fonte: SZKLO; ULLER, 2008.

⁴ Grau API: Escala que mede a densidade dos líquidos derivados do petróleo (SZKLO; ULLER, 2008)

⁵ TAN: Número de Acidez Total, do inglês *Total Acid Number*.

Devido às características prejudiciais que os contaminantes do petróleo conferem aos produtos finais, há aproximadamente 20 anos, iniciaram-se movimentos em diversos países (principalmente europeus e Estados Unidos) destinados a reduzir os níveis de enxofre dos combustíveis (CRUZ, 2010).

O processo de queima dos combustíveis contendo enxofre e nitrogênio provoca a formação de compostos do tipo $SO_{x(g)}$ e $NO_{x(g)}$, contribuindo para a poluição atmosférica (COMPAINVILLE; MARTINS, 1994). No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, é o órgão responsável pela regulamentação dos níveis de emissões gasosas decorrentes de combustíveis fósseis (CONAMA, 2012).

Com o intuito de promover a redução de emissões do Efeito Estufa, o CONAMA implantou em 1986 o Programa de Controle de Emissões Veiculares – PROCONVE⁶. 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 (GERULAITIS, 2012; JOSEPH, 2009).

Cruz (2010) afirma que devido às diretivas da nova regulamentação dos níveis de enxofre no diesel comercializado no Brasil combinado aos fatores associados às legislações da Europa e Estados Unidos (mais restritivas), motivou o aumento da demanda pelos processos de hidrotreatamento; sendo que o balanço de hidrogênio dentro das refinarias é um fator de grande importância para a produção de combustíveis com menores níveis de enxofre. Desta forma, no Brasil, há a necessidade de construção de novas unidades de geração de hidrogênio, bem como o estudo de novos processos e melhorias das atuais rotas de produção.

Nos itens a seguir são apresentadas as rotas comerciais de produção de hidrogênio aplicadas a refinarias de petróleo. Uma atenção especial é dada à etapa de purificação do gás.

⁶ Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/emissao-veicular/11-proconve>>, acessado em 30/01/2013.

3.1 ROTAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, incluindo tanto materiais fósseis não renováveis (como gás natural, nafta e carvão), quanto recursos renováveis – como biomassa e água – (AITANI, 1996; CRUZ, 2010; IEA, 2006; LIPMAN, 2011; MOLBURG; RICHARD, 2003). De maneira análoga, atualmente é possível encontrar uma grande variedade de tecnologias de processo, dentre elas: químicas, biológicas, eletrolíticas, fotolíticas e termoquímicas; sendo que cada uma destas tecnologias encontram-se em diferentes estágios de desenvolvimento (IEA, 2006). É apresentada na Figura 3.2 uma compilação de várias matérias-primas e tecnologias de processo empregadas na produção de hidrogênio.

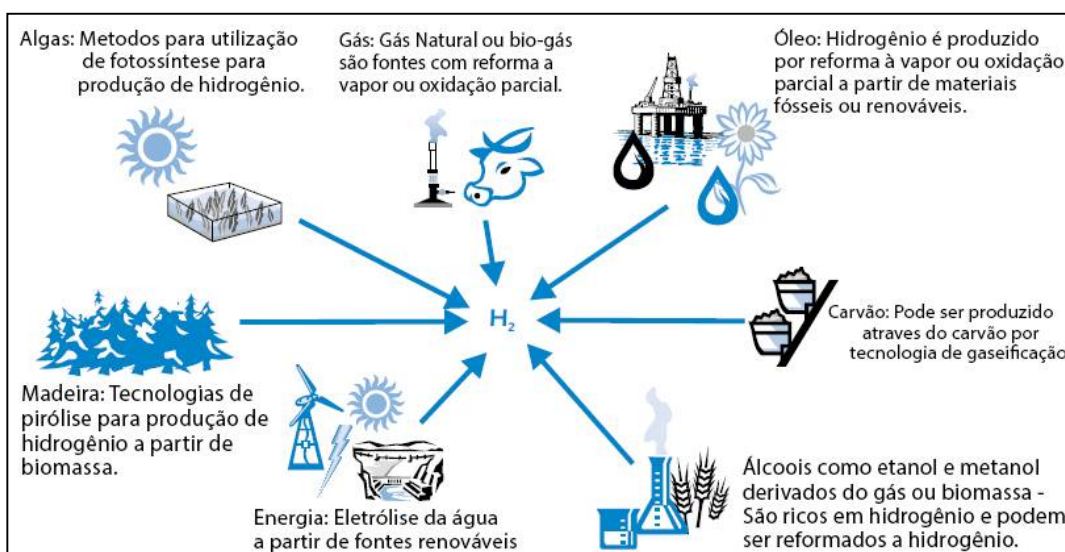


Figura 3.2 – Fontes de produção de Hidrogênio gasoso. Fonte: IEA, 2006 (Adaptada).

Apesar do hidrogênio gasoso ser um subproduto de determinados processos de refino de petróleo, geralmente a quantidade produzida não é suficiente para suprir as necessidades de consumo do complexo industrial, fazendo-se necessária a produção adicional deste gás (CRUZ, 2010; SPEIGHT, 2006). Atualmente, uma gama de processos comerciais podem ser empregados para a produção de gás hidrogênio pelas Unidades de Geração de Hidrogênio (UGH) (SPEIGHT, 2006; AITANI, 1996):

- Gaseificação de Resíduos Pesados e Ciclo Combinado de Geração de Energia;
- Gaseificação Híbrida;
- Processo HYPRO;
- Pirólise;
- Gaseificação Shell (Oxidação Parcial);
- Gasificação Texaco (Oxidação Parcial);
- Reforma de Metano a Vapor;
- Reforma de Nafta a Vapor;
- Geração de Gás de Síntese.

Souza (2011) aponta que dentre as diversas tecnologias associadas à produção de hidrogênio, as principais rotas empregadas para a produção deste gás são: reforma a vapor, reforma autotérmica, oxidação parcial e gaseificação. Na Tabela 3.1 são apresentadas informações de matéria-prima e eficiência de algumas destas tecnologias.

Tabela 3.1 – Tecnologias para produção de hidrogênio.

Tecnologia	Matéria-prima	Eficiência
Reforma a Vapor	Hidrocarbonetos	70-85%
Oxidação Parcial	Hidrocarbonetos	60-75%
Reforma Autotérmica	Hidrocarbonetos	60-75%
Reforma por Plasma	Hidrocarbonetos	9-85%
Reforma em Fase Aquosa	Carboidratos	35-55%
Gaseificação de Biomassa	Biomassa	35-50%
Fotólise	Água + Energia Solar	0,5%
Fermentação Anaeróbica	Biomassa	60-80%
Foto Fermentação	Biomassa + Energia Solar	0,1%
Células Eletrolíticas Microbiais	Biomassa + Eletricidade	78%
Eletrólise Alcalina	Biomassa + Eletricidade	50-60%
Células com Membrana (PEMFC)	Biomassa + Eletricidade	55-70%
Eletrólise de Óxidos Sólidos	Água + Eletricidade + Calor	40-60%
Hidrólise Fotoelétrica	Água + Energia Solar	12,4%

Fonte: SOUZA, 2011 (Adaptada).

Dentre os processos listados acima, a Reforma a Vapor é a tecnologia de produção de hidrogênio mais empregada em refinarias (SPEIGHT, 2006; ALVES, 2005; MOLBURG; RICHARD, 2003). De acordo com a Associação Norte-americana de Hidrogênio – *National Hydrogen Association*⁷, 95% do hidrogênio produzido em larga escala nos Estados Unidos emprega o gás natural (rico em gás metano) como insumo. Neste caso, trata-se do processo de Reforma de Metano a Vapor. Alternativamente, algumas Unidades de Geração de Hidrogênio podem estar preparadas para trabalhar com uma carga composta por hidrocarbonetos leves (C_3 a C_7) – Nafta leve – ou uma mistura de Gás Natural e Nafta (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

Em linhas gerais, o processo SMR consiste na reação entre gás metano e vapor d'água a altas temperaturas na presença de catalisador, que resulta na formação de dióxido de carbono e hidrogênio (CRUZ, 2010). O processo de Reforma de Nafta a Vapor, em suma, ocorre de maneira similar ao SMR, diferindo apenas na fonte de hidrocarboneto; podendo ser empregado uma variedade de tipos de nafta dentro da faixa de ebulição da gasolina, incluindo alimentações contendo mais de 35% de aromáticos (SPEIGHT, 2006).

Na Figura 3.4 e na Figura 3.4 são apresentados, respectivamente, um diagrama de blocos e um fluxograma simplificado do processo de gera de geração de hidrogênio a partir do processo de Reforma a Vapor . O produto final deste tipo de UGH é tipicamente o gás hidrogênio na concentração volumétrica de 99,9% (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

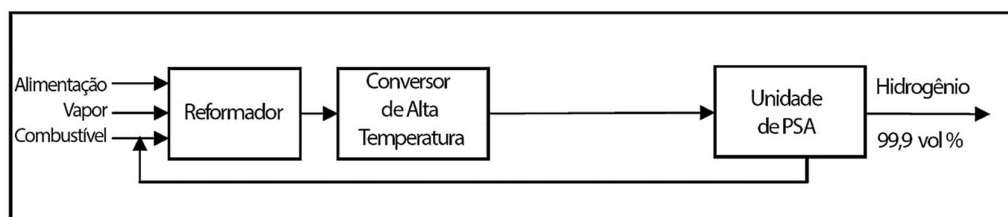


Figura 3.3 – Diagrama de blocos de uma Unidade de Geração de Hidrogênio a partir do processo SMR. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010 (Adaptada).

⁷ Disponível em <<http://www.fchea.org/index.php?id=49>>, acessado em 25/01/2013.

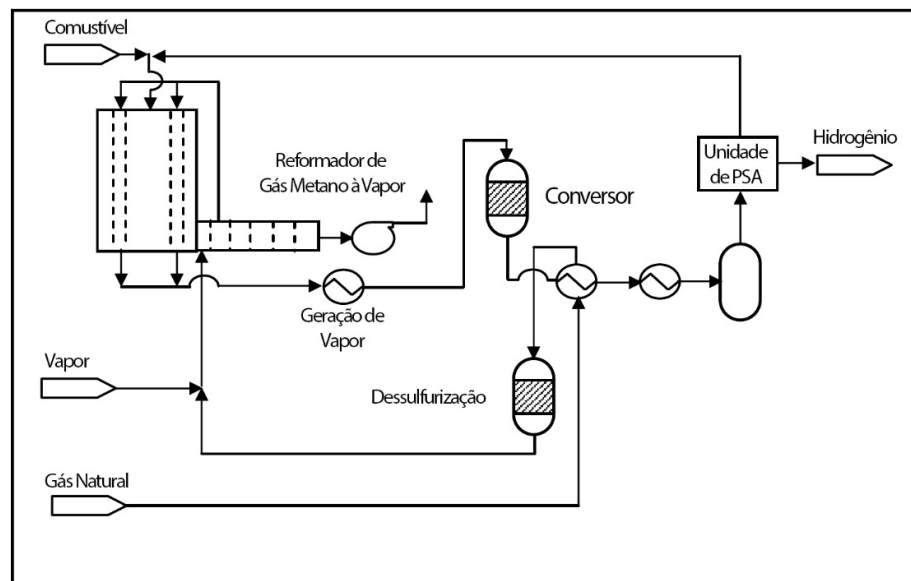


Figura 3.4 – Fluxograma de uma Unidade de Geração de Hidrogênio a partir do processo SMR.
Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010 (Adaptada).

A partir da análise do fluxograma acima, para fins didáticos, é possível dividir o processo de Geração de Hidrogênio em 4 sistemas operacionais distintos, como se segue (CRUZ, 2010):

- Pré-tratamento da Carga (Dessulfurização);
- Conversão do Metano;
- Purificação de Hidrogênio;
- Suprimento de Utilidades.

Nos próximos itens são apresentadas breves descrições dos sistemas operacionais supracitados.

3.2 PRÉ-TRATAMENTO DA CARGA

Conforme descrito no item anterior, a alimentação do processo de Reforma a Vapor pode ser realizada a partir de Gás Natural, Nafta leve, ou uma combinação de ambas as fontes de hidrocarbonetos (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010; SPEIGHT, 2006; ALVES, 2005; MOLBURG; RICHARD, 2003). Devido à presença de contaminantes sulfurados e halogenados, tais como sulfeto de hidrogênio (H_2S),

mercaptanas e cloretos (*Cl*), faz-se necessário o tratamento prévio da carga a fim de evitar o envenenamento do catalisador presente nos tubos do forno reformador.

A preparação da alimentação envolve duas operações distintas. Primeiramente é promovida a hidrogenação do enxofre orgânico e dos cloretos a H_2S e HCl respectivamente, na presença de um leito catalítico de *Co-Mo* suportado em alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) à faixa de temperatura de 350-400°C. Em seguida, os compostos hidrogenados são adsorvidos em um leito de ZnO , também suportado em alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2). As equações (3.1) e (3.2), abaixo, apresentam as reações químicas de hidrogenação do enxofre orgânico e dessulfurização da carga (CRUZ, 2010).



A corrente de alimentação tratada deve conter teor de enxofre menor ou igual a 0,1 ppm, a concentração de cloreto, por sua vez, não deve ser exceder 0,5 ppm (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

É importante destacar que a demanda de hidrogênio requerida nesta etapa do processo geralmente é suprida pela própria unidade, vindo de uma derivação da corrente de saída dos filtros PSA. A vazão de hidrogênio necessária para garantir a eficiência do processo de dessulfurização é definida a partir da razão das vazões molares de hidrogênio (contida no gás de reciclo) e da corrente de alimentação (hidrocarboneto). A razão Hidrogênio/Carga varia em função do tipo de alimentação utilizada, podendo, por exemplo, ser definida com os valores de 0,05 Nm^3 de H_2/Nm^3 de Gás Natural ou 40 Nm^3 de H_2/m^3 de Nafta (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

Outros parâmetros que se devem ter atenção durante a operação da unidade são os teores de H_2 , CO e CO_2 no Gás de Reciclo utilizado no reator de hidrogenação devido, dentre outros motivos, aos seguintes efeitos (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010):

- Diminuição do grau de dessulfurização causado por baixas pressões parciais de H_2 ;
- A presença de óxidos de carbono (CO e CO_2) diminui a taxa de dessulfurização devido à adsorção destes compostos nos sítios ativos do catalisador de *Co-Mo*.

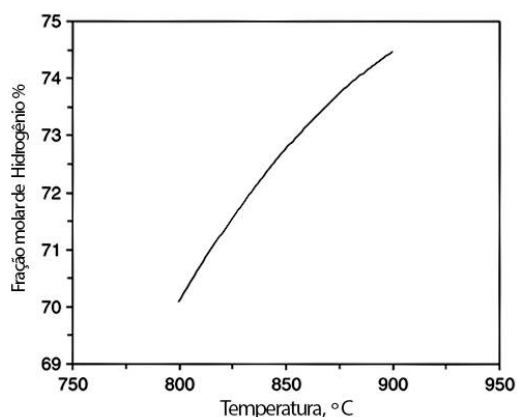
Em um arranjo típico para a seção de dessulfurização a corrente de alimentação entra pelo topo do reator de hidrogenação, promovendo um fluxo descendente da carga. O efluente deste reator, então, é direcionado para o topo do reator de dessulfurização, onde há a adsorção das impurezas à medida que o material escoar através leito de ZnO (em fluxo descendente). O fluxograma simplificado da seção de pré-tratamento da carga pode ser visualizado no apêndice A.2.

3.3 CONVERSÃO DO METANO

É nesta etapa do processo onde o hidrogênio é produzido por meio da reação química do metano (e outros hidrocarbonetos leves que compõe no gás natural) com vapor d'água à temperatura de 820 a 880°C e pressões entre 20 e 25 bar. As reações de reforma são essencialmente reações de equilíbrio. Desta forma, o processo de conversão ocorre sob a presença de catalisador específico composto por óxido de níquel (NiO) suportado em alumina (Al_2O_3), cujo objetivo é alcançar a máxima conversão que pode ser obtida à temperatura e pressão da reação. (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010)

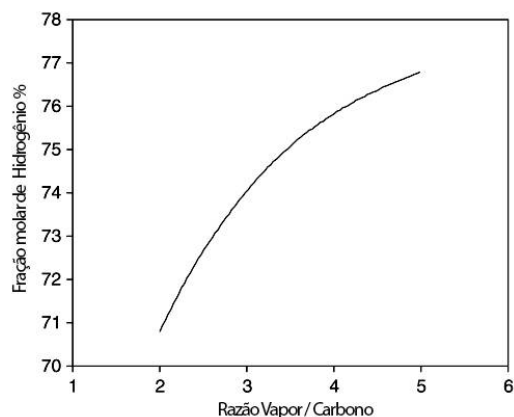
Além das condições operacionais e da atividade catalítica, a quantidade do vapor utilizado possui grande efeito na qualidade da corrente de hidrogênio produzida na unidade. A Razão Vapor Carbono (V/C) é, portanto, um parâmetro operacional de grande relevância para a conversão do metano a hidrogênio. Ela é definida como a razão entre as quantidades de matéria de vapor e carbono na corrente de alimentação do forno reformador (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010; SPEIGHT, 2006).

Valores de referência para a Razão V/C encontram-se compreendidos entre 2,5 a 5,0. Baixos valores na razão V/C favorecem a deposição de coque sobre o catalisador e, conseqüentemente, a queda da eficiência das reações de reforma. Altos valores de V/C, por conseguinte, favorecem as reações de conversão de CO e CO₂, todavia reduzem a eficiência térmica da unidade e aumentam a perda de carga através dos tubos do forno reformador – onde efetivamente ocorre a conversão dos reagentes nos produtos desejados. Desta forma, é importante manter esta razão num ponto ótimo de operação. São apresentadas na Figura 3.5 e Figura 3.6 exemplos de curvas que mostram, respectivamente, os efeitos da temperatura do reformador e da razão V/C no percentual de hidrogênio produzido. Nos dois casos apresentados, as curvas foram obtidas à pressão de operação constante de 20 bar (a) (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).



Nota: Pressão de 20 bar e razão V/C de 2,5.

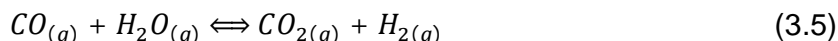
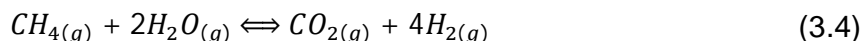
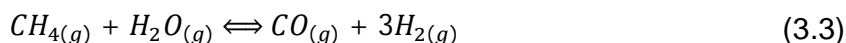
Figura 3.5 – Efeitos da temperatura de reação na pureza do hidrogênio. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010 (Adaptada).



Nota: Temperatura de 850°C e pressão de 20 bar.

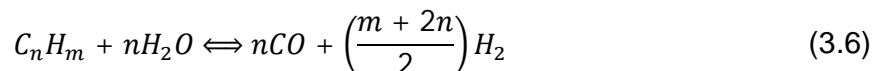
Figura 3.6 – Efeitos da razão V/C na pureza do hidrogênio. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010 (Adaptada).

As principais reações de equilíbrio envolvidas no processo de conversão dos hidrocarbonetos em hidrogênio são representadas pelas equações (3.3), (3.4) e (3.5), a saber (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010; SPEIGHT, 2006):



A partir dos dados físico-químicos as reações acima, verifica-se que duas primeiras reações são altamente endotérmicas ($\Delta H_{298K}^\circ = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta H_{298K}^\circ = 165 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente), enquanto a conversão do monóxido de carbono é moderadamente exotérmica ($\Delta H_{298K}^\circ = -41 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010). Destarte, dada a ordem de grandeza dos valores de entalpia padrão ora apresentadas, facilmente se observa que o processo global de conversão ocorre com absorção de calor.

Para hidrocarbonetos leves diferentes do metano, a reação de reforma se torna (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010; SPEIGHT, 2006):



Essa reação ocorre através da conversão de hidrocarbonetos leves a metano seguido pela reação de reforma, conforme previamente indicado. Assim como ocorre na reação química de conversão de metano a hidrogênio apresentada em (3.3) e (3.4), a reação (3.6) é endotérmica; sendo o valor da entalpia função da composição elementar do hidrocarboneto. (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010)

Segundo Souza (2011), os fornos reformadores podem ser de quatro tipos diferentes, conforme a localização dos queimadores. São eles:

- Fornos com queimadores no topo da caixa de combustão;
- Fornos com queimadores no fundo da caixa de combustão;
- Fornos com queimadores nas laterais da caixa de combustão;
- Fornos com queimadores em terraço.

Os tipos de fornos são, geralmente, característicos dos fornecedores, sendo que cada tipo possui suas vantagens e desvantagens (SOUZA, 2011). A Figura 3.7 apresenta desenhos esquemáticos destes quatro tipos de fornos; sendo, da esquerda para a direita, queimador no topo, no fundo, lateral e terraço.

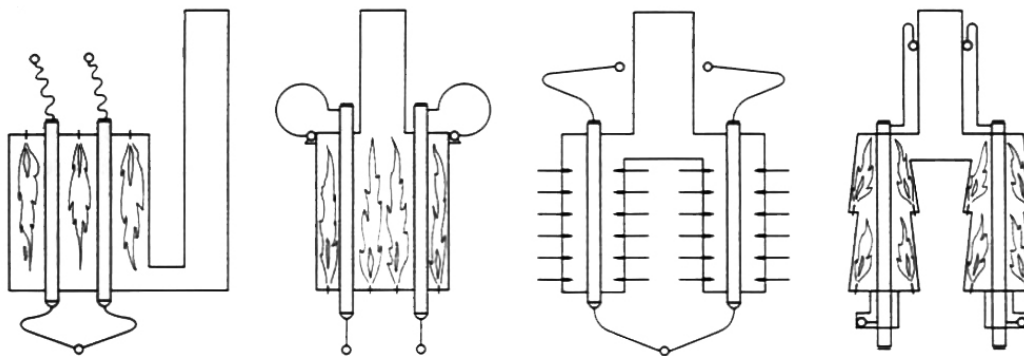


Figura 3.7 – Tipos de fornos reformadores, classificados conforme a localização dos queimadores.
Fonte: SOUZA, 2011.

No caso da utilização do forno reformador com queimadores no topo, a alimentação de hidrocarbonetos (principalmente metano) é inserida no topo do reator, e o gás de síntese obtido deixa o equipamento pela porção inferior (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010). O forno de reforma é constituído essencialmente por fileiras de tubos preenchidos de catalisador – também conhecidos por harpas – e baterias de queimadores que são responsáveis pelo fornecimento de calor para o sistema (SOUZA, 2011). A Figura 3.8 mostra desenhos esquemáticos de um forno reformador com queimadores no topo da caixa de combustão típico.

Inicialmente a carga passa pela seção de convecção do forno com o objetivo de elevar a temperatura da mistura reacional à faixa de temperatura de 540°C a 580°C. Em seguida o material é conduzido para a seção de radiação do forno reformador, onde calor suficiente para promover a conversão do gás hidrogênio é fornecido à mistura gasosa. O gás de síntese obtido nesta etapa do processo é composto por $H_{2(g)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $CH_{4(g)}$ e $H_2O_{(g)}$ (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

A alimentação dos queimadores é, geralmente, feita por uma mistura composta pelo gás de purga do sistema de purificação e gás de refinaria. O ar

utilizado na queima é retirado diretamente da atmosfera, sendo previamente aquecido pelos gases de combustão em uma das seções de convecção do forno (CRUZ, 2010).

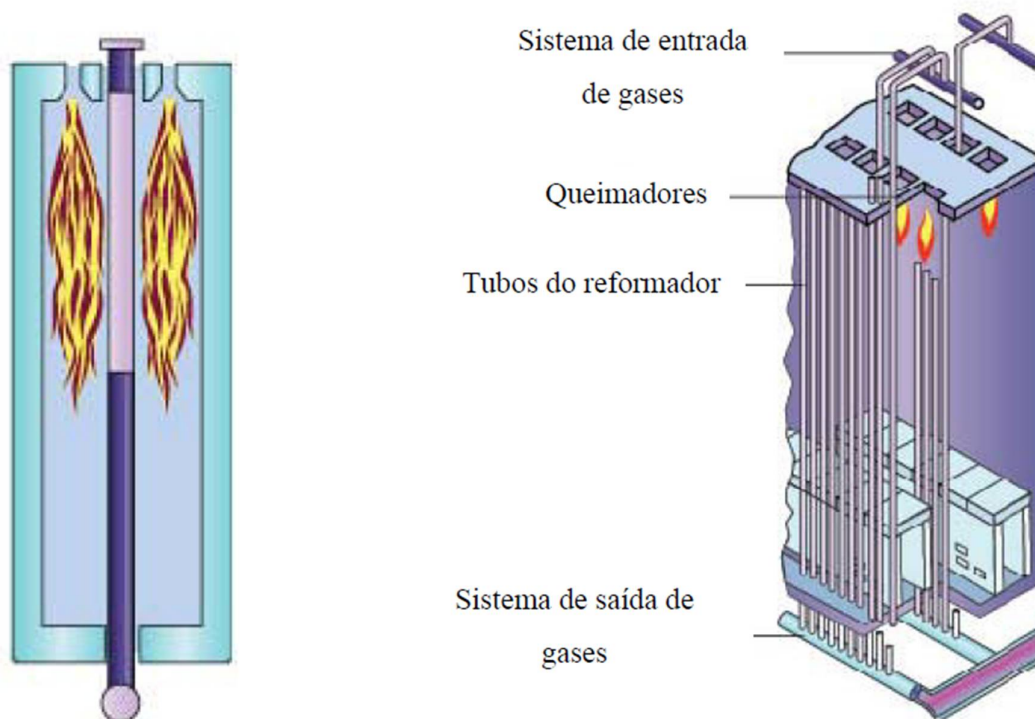


Figura 3.8 – Representação esquemática do tubo de um forno reformador com queimadores no topo (à esquerda) e dos internos deste equipamento (à direita). Fonte: SOUZA, 2011.

3.4 PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Nesta etapa do processo de geração de hidrogênio, o monóxido de carbono formado na etapa anterior é convertido a CO_2 e, em seguida, o gás hidrogênio é separado dos demais componentes gasosos (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

O processo de conversão do monóxido a dióxido de carbono é comumente conhecido como reação de *shift* e tem como principais objetivos aumentar a produção de hidrogênio e elevar a eficiência global do processo (CRUZ, 2010).

Nos itens a seguir são apresentados aspectos gerais dos processos de aumento de produção (reação de *shift*) e remoção de impurezas.

3.4.1 Reação de *Shift*

Devido a questões relativas à termodinâmica e à cinética da reação de *shift*, este processo de aumento da conversão de CO_2 se dá em duas etapas: Conversor a Alta Temperatura (HTSC, do inglês *High Temperature Shift Converter*) e Conversor a Baixa Temperatura (LTSC, do inglês *Low Temperature Shift Converter*) (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

Nos próximos itens, são apresentadas breves descrições das etapas de HTSC e LTSC.

3.4.1.1 Conversão a Alta Temperatura

No processo HTSC, monóxido de carbono reage com vapor d'água à faixa de temperatura de 300°C a 560°C sob a presença de catalisadores (CuO/FeO ou $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$). Praticamente todo o CO é convertido nesta etapa, sendo que sua concentração na corrente de saída do reator fica entre 2% e 3% (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

3.4.1.2 Conversão a Baixa Temperatura

O LTSC opera em temperaturas na ordem de 205°C a 230°C . Devido à baixa temperatura, o estado de equilíbrio da reação pode ser controlado de uma maneira melhor e menores quantidades de monóxido de carbono são produzidas (SPEIGHT, 2006). A concentração de CO que deixa a unidade de LTSC é menor que 0,2% (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

O catalisador empregado neste processo é CuO/ZnO , que é fortemente suscetível a envenenamento por compostos sulfurados e água (SPEIGHT, 2006).

Quando unidades de remoção de impurezas do tipo *Pressure Swing Adsorption* (PSA) são empregadas, o LTSC geralmente não é utilizado, uma vez

que o monóxido de carbono não convertido é usado como combustível para os queimadores do forno reformador (SPEIGHT, 2006).

3.4.2 Remoção de Impurezas

A purificação do gás hidrogênio, propriamente dita, pode ser dar por diferentes tipos de processos. Uma vez que as correntes de produtos são disponíveis com amplas variedades de composição, vazão e pressão, o melhor método de purificação pode variar. Desta forma, alguns fatores devem ser levados em consideração para a seleção do método a ser utilizado, a saber (SPEIGHT, 2006; AITANI, 1996):

- Recuperação de hidrogênio;
- Pureza do produto;
- Pressão de operação;
- Confiabilidade do processo.

A seguir alguns dos processos comerciais comumente encontrados em plantas de refino.

3.4.2.1 Lavagem de Gases

Sistemas de lavagem de gases, particularmente sistemas com amina ou carbonato de potássio, são usados para remoção de gases ácidos e/ou dióxido de carbono. Tais sistemas podem ser projetados para uma ampla faixa de pressões e capacidades; entretanto, este tipo de processo não é capaz de remover metano e outros hidrocarbonetos gasosos. (SPEIGHT, 2006)

3.4.2.2 Metanação

Neste tipo de processo, o propósito é converter o monóxido e o dióxido de carbono residuais em metano, conforme as seguintes reações (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010):



A metanação é conduzida em um reator catalítico de leito fixo à faixa de temperatura de 300°C a 340°C, em que a conversão dos reagentes é praticamente total. As concentrações de CO e CO₂ na corrente de produtos é menor que 10 ppm (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010).

3.4.2.3 Separação por Membranas

O princípio de purificação de gases neste tipo de processo está relacionado com a diferença nas taxas de difusão de cada componente da mistura gasosa pelas membranas. Gases que se difundem mais rapidamente (como ocorre com o hidrogênio) são considerados permeáveis à membra e deixa o sistema numa condição de baixa pressão, ao passo que os gases de baixa difusividade são impermeáveis e saem do sistema com pressões praticamente iguais às condições de operação da alimentação na entrada do processo. (SPEIGHT, 2006)

3.4.2.4 Separação Criogênica

Unidades de separação criogênica operam pelo resfriamento de gás e condensação de alguns constituintes desta mistura. Este tipo de processo oferece a vantagem de ser capaz de separar uma grande variedade de produtos a partir de uma única corrente de alimentação. Especificamente no caso da purificação de hidrogênio, a recuperação fica na faixa de 95% com a obtenção de pureza superior a 98%. (SPEIGHT, 2006)

3.4.2.5 Pressure Swing Adsorption (PSA)

Em linhas gerais, o sistema de purificação de hidrogênio por PSA é composto por um conjunto de colunas adsorvedoras conectadas entre si por meio de tubulações e válvulas automáticas de bloqueio e um vaso pulmão para recebimento do subproduto gasoso obtido, comumente chamado de gás de purga (CRUZ, 2010). Na Figura 3.9 podem ser visualizadas as instalações de uma unidade de PSA real e um fluxograma esquemático da conexão entre as colunas de adsorção.



Figura 3.9 – Exemplos de uma planta real e desenho esquemático da conexão entre os equipamentos de unidades típicas de PSA. Fontes: Linde⁸ e Mahler-ags⁹

Antes que o gás efluente do Reator de *Shift* seja alimentado nos filtros de PSA, é importante que o vapor contido na mistura seja separado dos demais constituintes da corrente de processo a fim de se evitar o envenenamento do material adsorvente (BISWAS; AGRAWAL; SINHA, 2010). Em algumas instalações, verifica-se o uso de equipamentos com mais de um leito adsorvente para tentar minimizar este efeito indesejado (BISWAS; AGRAWAL; SINHA, 2010).
A

Figura 3.10 mostra o desenho esquemático de um filtro de PSA utilizado para purificação de $N_{2(g)}$ contendo três leitos de adsorção.

⁸ Disponível em < <http://www.linde-engineering.com> >, acessado em 27/07/2013

⁹ Disponível em <<http://www.mahler-ags.com>>, acessado em 27/07/2013

Normalmente, a água é retirada na forma de condensado, que é formado a partir do resfriamento da corrente gasosa (CRUZ, 2010). Esta corrente, de caráter bifásico, segue para um vaso coletor de condensado à montante do sistema de PSA, em que os gases não condensáveis (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CO e hidrocarbonetos residuais) saem pelo topo e o líquido pela base deste equipamento. O tratamento do condensado será apresentado no item 3.5.2 deste documento.

Após a purificação, o hidrogênio deixa a UGH com o teor de pureza de 99,9%, sendo uma parte do fluxo direcionado para as unidades de Hidrotratamento (HCC e HDT, conforme apresentado no item 2.4), e a outra parte do fluxo conduzido para a etapa de dessulfurização da própria Unidade de Geração de Hidrogênio (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010). A taxa de recuperação de $H_{2(g)}$ neste processo é da ordem de 70 a 80 % (YANG, 2008).

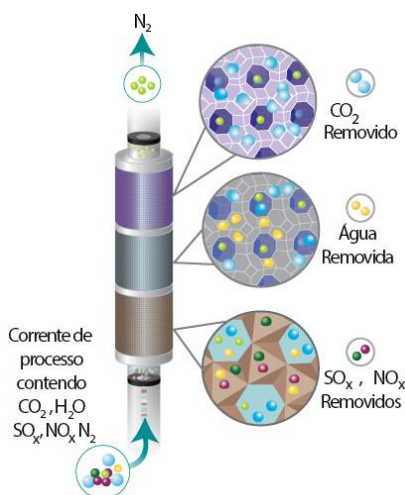


Figura 3.10 – Filtro de adsorção contendo multi leitos. Fonte: Centro de Pesquisa Cooperativa para Tecnologias de Gases do Efeito Estufa – CO2CRC¹⁰ (Adaptada).

3.4.2.5.1 Ciclo de operação

O princípio de operação do sistema de PSA, como o próprio nome sugere, baseia-se na modulação de pressão interna dos vasos para promover uma maior, ou menor, retenção das impurezas contidas na corrente gasosa. Desta forma, conforme Fahim, Al-Shhaf e Elkilani (2010) afirmam, o desempenho deste

¹⁰ Disponível em <http://www.co2crc.com.au/research/demo_precomb_adsorption.html>, acessado em 10/072013

tipo de unidade é extremamente dependente das pressões das correntes de alimentação, saída de produto e saída do gás de purga. Por se tratar de um processo em batelada, é essencial a presença de etapas de regeneração do leito de adsorção após sua saturação. A fim de garantir a continuidade do processo de geração de $H_{2(g)}$, a operação dos filtros de PSA se dá de forma cíclica, composta das etapas básicas de adsorção, despressurização co-corrente, despressurização em contra-corrente, purga e repressurização (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010; YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). É importante observar, ainda, que as etapas de pressurização e de despressurização podem ser subdivididas para promover uma melhor eficiência na recuperação de hidrogênio (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). A

Figura 3.11 ilustra estas cinco etapas básicas do ciclo de operação do sistema.

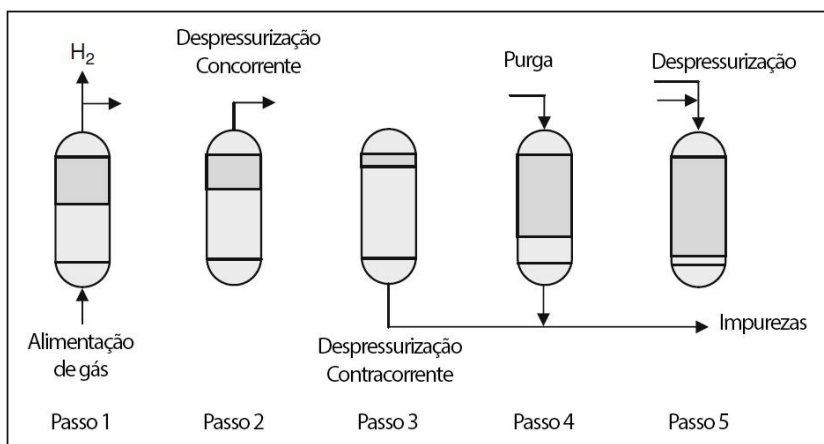


Figura 3.11 – Etapas do ciclo de operação do sistema de PSA. Fonte: FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010 (Adaptada).

Devido a características intrínsecas do fenômeno de adsorção observado neste tipo de processo¹¹, os ciclos são da ordem de 10 a 20 minutos (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2010; TOWLER; SINNOTT, 2012) e a quantidade de vasos empregados está diretamente relacionada com a quantidade de subetapas de pressurização e despressurização para as quais o sistema foi projetado (YANG, 2008).

¹¹ Maiores detalhes acerca dos fundamentos de adsorção nos filtros de PSA são apresentadas no capítulo 4 deste documento.

Uma importante característica do processo PSA, observada durante a etapa de regeneração, diz respeito à regeneração do leito adsorvente, que se dá por meio da remoção das espécies preferencialmente adsorvidas através da redução da pressão interna do equipamento. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

O processo PSA, idealmente, deve operar à temperatura constante para que a capacidade útil seja dada pela diferença de carga entre dois pontos da curva de equilíbrio de adsorção, correspondentes às pressões de alimentação e de regeneração do sistema. A

Figura 3.12 mostra os efeitos das variações de temperatura e pressão no equilíbrio de adsorção (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

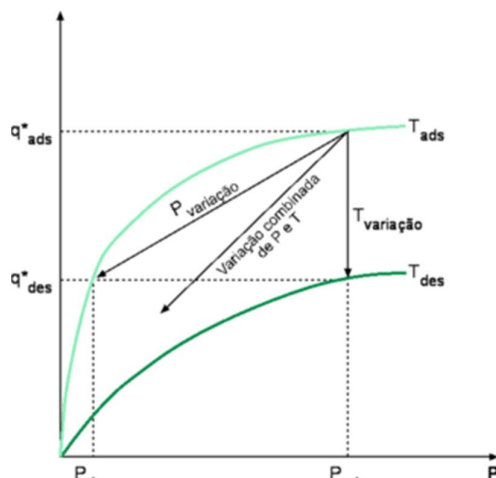


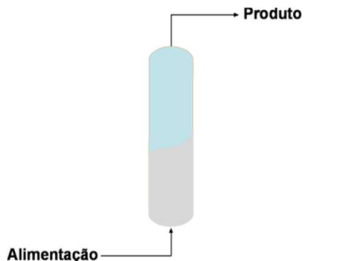
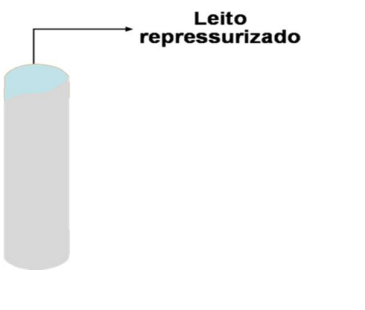

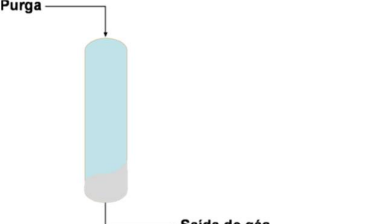
Figura 3.12 – Isotermas de adsorção em função da pressão. Fonte: RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994 (Adaptada).

A etapa de adsorção termina, normalmente, antes que todo o material adsorvente seja saturado pelas impurezas, fazendo com que estes compostos sejam capazes de escoar através do leito. A regeneração do leito, em contrapartida, é finalizada antes da completa dessorção das impurezas. Sendo assim, em estado estacionário, o perfil de concentração das impurezas dentro da coluna oscila durante o ciclo de operação do sistema. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

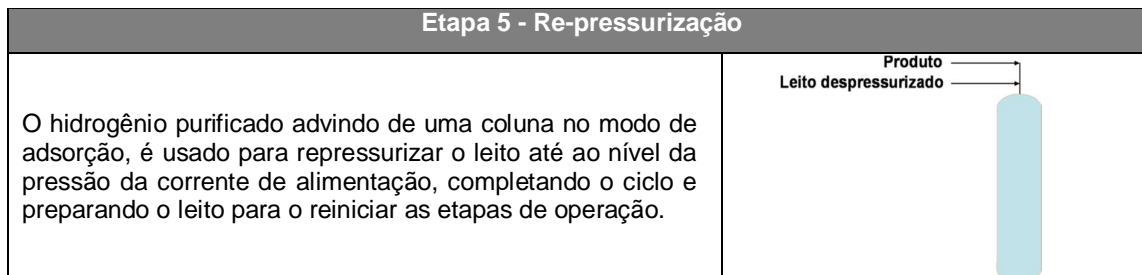
Diversos trabalhos relativos ao uso dos processos PSA (YOU et. al., 2012; Lopes et. al., 2010; CRUZ, 2010; AGARWAL, 2010; TAGLIABUE, 2008; HUANG, 2007; JAIN, 2002; IVO, 1992; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994), para

purificação de hidrogênio, veem sendo realizados ao longo do tempo. Dentre estes estudos, originou-se a tecnologia *Polybed*, licenciada pela pelo grupo UOP – Honeywell¹². Este processo caracteriza-se pelo uso de 3 a 12 leitos de adsorção, numa sequência específica de etapas pré-definidas para melhorar a eficiência do processo de purificação (YANG, 2008). As etapas fundamentais para a purificação do hidrogênio são apresentadas na tabela a seguir (NATCO, 2007; KAHL, 1997).

Tabela 3.2 –Ciclo de operação do sistema PSA.

Etapa 1 – Adsorção	
<p>O gás é alimentado a pressões elevadas na porção inferior da coluna e escoa através do material adsorvente, no qual as impurezas são retidas. O hidrogênio puro é retirado pela outra extremidade.</p>	
Etapa 2 – Despressurização em co-corrente	
<p>A alimentação do equipamento é interrompida e a unidade começa a ser despressurizada parcialmente pela remoção de gás através do bocal de saída do produto. O hidrogênio retirado durante esta etapa é usado para purgar e pressurizar parcialmente outra unidade.</p>	
Etapa 3 – Despressurização em contra-corrente	
<p>Nesta etapa, continua-se o processo de despressurização do equipamento, até atingir seu valor mínimo de operação. A etapa de despressurização em contra-corrente caracteriza-se pela remoção de gás pelo bocal de admissão do equipamento. Parte das impurezas adsorvidas durante a etapa 1 são removidas neste passo, e constituirão o gás de purga.</p>	
Etapa 4 – Purga	
<p>O fluxo de hidrogênio gerado por outro equipamento que se encontra durante a etapa 2 é utilizado para purgar as impurezas restantes do leito a pressão mais baixa. O efluente gasoso constitui parte do gás de purga.</p>	

¹² Disponível em <<http://www.uop.com/>>, acessado em 25/07/2013.



Fontes: NATCO, 2007; KAHL, 1997 (Adaptada)

A Figura 3.13, mostra o fluxograma de um Sistema de Purificação de Hidrogênio do tipo *Polybed* contendo 9 colunas de adsorção. Na Figura 3.14, por sua vez, é apresentado o gráfico do projeto de sequenciamento do ciclo de operação (YANG, 2008).

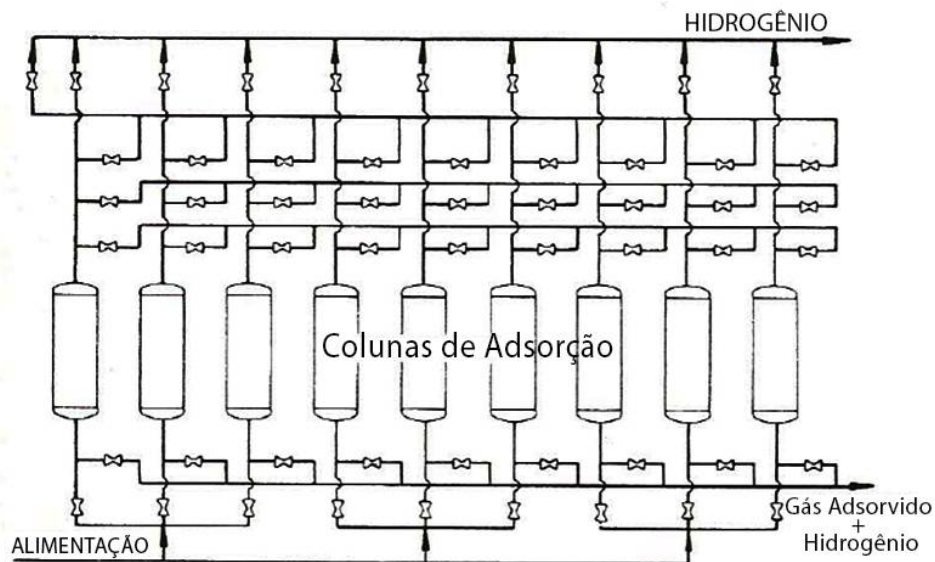


Figura 3.13 – Processo *Polybed* contendo nove colunas de adsorção. Fonte: YANG, 2008

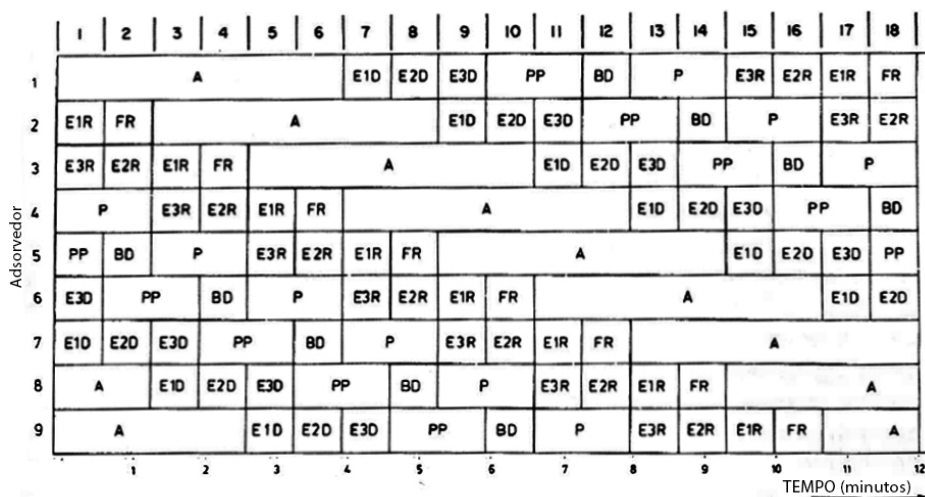


Figura 3.14 – Gráfico do projeto do ciclo de operação. Fonte: YANG, 2008

3.4.2.5.2 Vantagens e limitações da técnica de PSA

A principal vantagem da técnica PSA, relativamente a outros tipos de adsorção, como por oscilação de temperatura (TSA), é a de ser possível manipular a pressão mais rapidamente do que a temperatura, fazendo com que os ciclos de operação possam ser mais curtos. É possível também obter rendimentos por unidade de volume de leito adsorvente mais elevados (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Outro fator relevante deste tipo de técnica é a possibilidade de produzir produtos com elevada pureza, normalmente entre 99 e 99,999 % (% vol.). (YANG, 2008; MILLER, 1999; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Sua principal limitação é relativa à restrição a compostos cujas forças de adsorção são excessivamente elevadas. Nestes casos, faz-se necessário recorrer a condições de vácuo (obtido de forma dispendiosa) para dessorver as espécies durante a etapa de regeneração. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Resumidamente, podem ser listados cinco aspectos gerais num sistema PSA que explicam as vantagens e limitações desta tecnologia e determinam a sua adequação a determinada aplicação (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

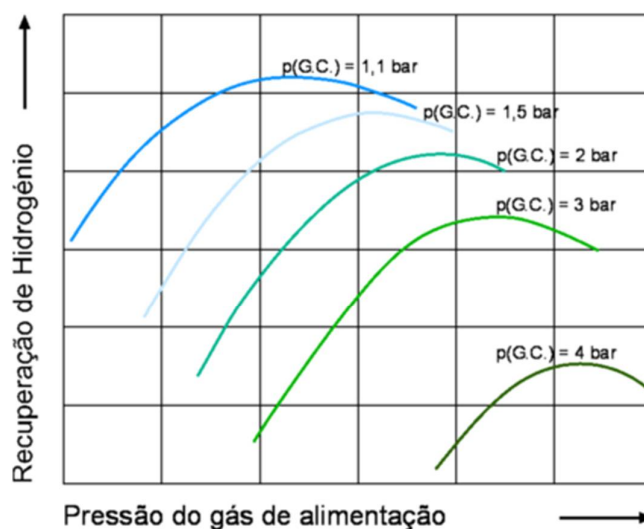
- Pureza do produto;
- Rendimento;
- Consumo de energia;
- Características de scale-up;
- Faixa de pressão de operação.

3.4.2.5.3 Otimização de Parâmetros

Voss (2005) apresenta em seu estudo a análise de alguns parâmetros considerados relevantes para a otimização do processo PSA. No caso da produção de hidrogênio por PSA esses parâmetros foram, dentre outros:

- O tipo de enchimento dos leitos;
- A pressão do gás de purga;
- O número de etapas para equalização da pressão.

A Figura 3.15 mostra a influência da pressão do gás de purga na taxa de recuperação do hidrogênio.



p(G.C.) - pressão do gás de cauda

Figura 3.15 – Influência da pressão do gás de purga (relativo à pressão do gás de alimentação) na taxa de recuperação de $H_{2(g)}$ Fonte: VOSS, 2005

3.5 SUPRIMENTO DE UTILIDADES

Assim como apresentado no item 3.3, o suprimento de vapor é essencial para a produção de hidrogênio por meio do processo de reforma SMR (CRUZ, 2010). Desta forma, a geração e suprimento de vapor possui um papel importante em Unidades de Geração de Hidrogênio. De forma análoga, a remoção do vapor residual, na forma de condensado, é importante para se garantir a eficiência de purificação do hidrogênio na unidade de PSA (BISWAS; AGRAWAL; SINHA, 2010).

Outro sistema auxiliar importante para a operação da UGH é o combustível utilizado nos queimadores do forno reformador. Como já mencionado, geralmente, o gás combustível empregado traz em sua composição os gases de purga da unidade de PSA. (CRUZ, 2010)

Nos tópicos abaixo são apresentados mais detalhes acerca destas utilidades.

3.5.1 Geração de Vapor

Comumente, o vapor consumido para a produção de hidrogênio é gerado dentro da própria UGH, sendo as fontes térmicas disponíveis ao longo da cadeia produtiva principal empregada como fonte de calor. (CRUZ, 2010)

A fim de promover a geração de vapor, água desmineralizada é alimentada na UGH e direcionada para uma série de equipamentos, onde o calor vai sendo transferido. A água aquecida segue para o vaso de vapor, principal equipamento do sistema de vapor, onde o vapor saturado é gerado. Após passar por seções de convecção do forno reformador, o vapor saturado é superaquecido e, em seguida, dividido em duas correntes; sendo uma delas enviada ao processo principal para formação do gás de alimentação do reformador, e a outra direcionada para o dessuperaquecedor para formação de vapor de média pressão da refinaria. (CRUZ, 2010)

3.5.2 Tratamento do Condensado do Processo

O condensado removido do processo à montante da unidade de PSA é caracterizado para presença de contaminantes gerados no forno reformador e no reator de *shift*, tais como amônia, metanol, monóxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio e metano. (CRUZ, 2010)

No processo de tratamento do condensado, sua pressão é reduzida até, aproximadamente, o ponto de bolha e é alimentado no topo do vaso retificador de condensado. Vapor entra pela parte inferior do equipamento, criando um fluxo em contracorrente que carrega os contaminantes pela parte superior do equipamento. O condensado tratado, por sua vez, acumula-se na parte inferior do vaso para posterior envio ao sistema de coleta de condensado da refinaria. Os contaminantes removidos são, então, enviados para uma unidade de tratamento de águas ácidas. (CRUZ, 2010)

3.5.3 Alimentação dos queimadores do forno reformador

Uma vez que o gás de purga da unidade de PSA contém elementos combustíveis como hidrogênio e hidrocarbonetos residuais, esta mistura é comumente empregada para a geração de calor no forno de reforma. Além do gás de purga, a mistura gasosa é também composta por gás de refinaria (aproximadamente 10%) proveniente dos processos de refino do petróleo. (CRUZ, 2010)

O ar utilizado na queima é retirado diretamente da atmosfera, passando por uma etapa de pré-aquecido antes de ser levado para os queimadores. Os gases de combustão são conduzidos através das seções de convecção do forno reformador, onde sua energia é aproveitada no aquecimento de fluxos do processo, e em seguida lançados no meio ambiente. (CRUZ, 2010)

4 FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO

Adsorção pode ser definida como uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a facilidade que certos sólidos possuem de concentrar seletivamente determinadas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas em sua superfície, permitindo separá-las dos demais componentes que estão presentes na fase fluida (GOMIDE, 1988; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; YANG, 2008). Nesse tipo de processo, 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 (SEADER, 2011; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

A intensidade das forças intermoleculares depende tanto da natureza do adsorvente, quanto do adsorvato. Se elas forem relativamente fracas, envolvendo apenas interações do tipo *Van der Waals* e forças eletrostáticas, verifica-se a ocorrência de um tipo de adsorção conhecida como **Adsorção Física**, ou **Fisissorção**. Em contrapartida, se as forças intermoleculares forem fortes, envolvendo significativa transferência de elétrons entre os compostos, o fenômeno de adsorção recebe o nome de **Adsorção Química**, ou **Quimissorção** (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Geralmente, a adsorção física é fortemente dependente da pressão do sistema (SMITH, 2000) e ocorre a baixas temperaturas, de forma rápida e reversível (TOWLER; SINNOTT, 2012). Todavia, a complexidade das superfícies sólidas e a incapacidade de se caracterizar exatamente as suas interações com as moléculas adsorvidas limitam o entendimento do processo (SMITH, 2000).

Todavia, essas limitações não impedem o desenvolvimento de uma descrição termodinâmica exata do equilíbrio na adsorção, sendo aplicável para a fisissorção e quimissorção – mono ou multicamada (SMITH, 2000).

Como provado termodinamicamente a partir da análise dos estados de vibração molecular, variação da entropia do sistema e energia livre de Gibbs – equação (4.1), o processo de adsorção é invariavelmente exotérmico (YANG, 2008; SMITH, 2000).

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (4.1)$$

Quando presentes na fase fluida as moléculas do adsorvato possuem movimentos de rotação, translação e vibração (BRAGA, 2002). Ao passar para a fase sólida, porém, elas acabam ficando aprisionadas na estrutura do material adsorvente, eliminando os movimentos de rotação e restringindo os de translação. Esses efeitos fazem com que o grau de desorganização de um sistema diminua e, conseqüentemente, a variação da entropia seja negativa ($\Delta S < 0$). Para que um processo ocorra de maneira espontânea, é necessário, pois, que a variação da energia livre de Gibbs também seja negativa ($\Delta G < 0$). Desta maneira, a partir da equação (4.1), conclui-se que a variação de entalpia é negativa ($\Delta H < 0$), o que o caracteriza como exotérmico (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; YANG, 2008).

Conforme Fogler (1999), no processo de adsorção química há formação de ligações químicas entre as moléculas do meio fluido e as do sólido, alterando a estrutura eletrônica dos componentes quimissorvidos e os tornando extremamente reativos. Diferentemente do processo de adsorção física, a quimissorção ocorre em temperaturas mais elevadas (FOGLER, 1999).

Uma vez que as interações entre o adsorvente e o adsorvato são de natureza iônica e/ou covalente, os calores de adsorção são da ordem das entalpias de reação, podendo ocorrer casos cujo processo seja endotérmico. Ainda associado ao grau de intensidade das interações intermoleculares, a quimissorção está limitada a formar apenas uma camada molecular sobre a superfície do adsorvente (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

A maioria dos processos de separação baseados no fenômeno de adsorção (incluindo o processo de PSA) são do típico físico, uma vez que as capacidades observadas em sistemas de quimissorção são muito baixas para unidades comerciais (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

De um modo geral, o processo de adsorção pode ser classificado em purificação ou separação, dependendo da concentração dos componentes a serem adsorvidos na corrente de alimentação. Apesar de não haver um valor de concentração específico para definir o limite entre essas duas classificações, Keller (1983 apud. SEANDER, 2011) sugere como concentração limite o valor de 10 % (em massa). Logo, caso a concentração do adsorvato na fase gasosa seja inferior à concentração limite, tem-se um processo de purificação. Para concentrações superiores, observa-se o processo de separação (SEANDER, 2011).

A adsorção é comumente usada na remoção de compostos orgânicos presentes em diversos efluentes industriais, na desumidificação de gases, recuperação de vapores de solventes dispendiosos, remoção da umidade da gasolina, tratamento de efluentes com metais pesados, purificação de hidrogênio em refinarias de petróleo, dentre outras aplicações. Dentre as vantagens da adsorção sobre outras operações de separação pode-se citar, por exemplo, o baixo consumo de energia e a possibilidade de separação de misturas azeotrópicas (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

4.1 MATERIAIS ADSORVENTES

A utilização de processos de separação por adsorção alcançou um campo amplo de aplicação após o desenvolvimento de adsorventes do tipo peneiras moleculares (especialmente zeólitas sintéticas) e de novos processos de separação, como os ciclos PSA (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Os requisitos de capacidade de adsorção é um dos principais fatores para a escolha dos adsorventes para essa classe de processos. 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; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Para ser considerado comercialmente viável, um adsorvente deve possuir uma série de características favoráveis como eficiência, seletividade, resistência mecânica, custo, inércia química e densidade. No processo de adsorção por PSA, as impurezas mais leves são as primeiras a surgir no produto, seguidas das impurezas mais fortemente adsorvidas (YANG, 2008). Sendo assim, carvão ativado, crivo de carvão molecular, zeólitas, sílica-gel e alumina ativada, são os materiais normalmente utilizados como adsorventes nas colunas de adsorção (YANG, 2008). Na Tabela 4.1 são apresentados exemplos de materiais adsorventes afins a determinadas misturas gasosas.

Tabela 4.1 – Afinidade entre materiais adsorventes e misturas gasosas

Processo	Mistura Gasosa	Adsorvente
Separação de misturas gasosas	Parafinas normais / Isoparafinas Compostos aromáticos	Zeólitas
	Nitrogênio / Oxigênio	Zeólitas, Carvão molecular
	CO , CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2 , Ar , NH_3	Carvão ativado
Purificação de misturas gasosas	Ar	Carvão ativado
	H_2O / alcenos	Sílica, Alumina
	Gás Natural, ar, Gás de Síntese	Zeólitas
	NO_x / N_2	Zeólitas
	Hg / efluentes gasosos de instalações de produção de cloro e álcalis	Zeólitas

Fonte: YANG, 2008

De um modo geral, a propriedade mais importante de um adsorvente é a área interfacial (área externa mais a área dos poros). Muitas vezes os poros têm dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando, portanto, em áreas de adsorção extremamente elevadas. As propriedades de adsorção

dependem não somente do tamanho dos poros, mas também da distribuição destes e da natureza da superfície sólida.

Nos adsorventes tradicionais, observa-se uma distribuição do tamanho dos microporos, sendo tanto os seus diâmetros, quanto a distribuição por tamanhos controlada pelo processo de produção. No caso das zeólitas, por exemplo, o tamanho do microporo é controlado pela sua estrutura cristalina e, aparentemente, não há uma distribuição por tamanhos dos poros. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Apesar da caracterização molecular das superfícies adsorventes não estar plenamente desenvolvida, é possível descrevê-la de maneira satisfatória. As superfícies destes sólidos são necessariamente irregulares no nível molecular, contendo sítios com particular atração para adsorção de moléculas. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), os poros podem ser classificados quanto ao tamanho em três categorias (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

- Microporos: diâmetro < 2 nm;
- Mesoporos: diâmetro varia de 2 a 50 nm;
- Macroporos: diâmetro > 50 nm;

A base dessa classificação é que cada faixa de tamanhos corresponde aos efeitos característicos da adsorção como manifestados na isoterma. Nos microporos, a interação potencial é consideravelmente mais alta do que nos macro e mesoporos. Em um microporo, a molécula capturada nunca escapa do campo de força da superfície do sólido, mesmo no centro do poro. Sendo assim, é razoável considerar que todas as moléculas no microporo constituem a fase adsorvida. Nos mesoporos e macroporos, contudo, as moléculas na região central do poro estão livres da ação do campo de força da superfície, sendo correto admitir que no poro exista um sistema de duas fases, uma fase de moléculas adsorvidas na superfície

e uma fase com moléculas gasosas livres na região central do poro (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Os macroporos por sua vez contém muito pouca área superficial em relação ao volume do poro. Com isso, contribuem pouco para a capacidade de adsorção. Seu principal papel é facilitar o transporte (difusão) pela partícula, fornecendo uma ampla rede de caminhos que ajudem as moléculas do adsorvato a penetrarem rapidamente no interior da partícula do sólido adsorvente (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

4.1.1 Carvão Ativado

O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes descobertos e é um dos mais utilizados atualmente. Ele é produzido em diversas formas, que diferem principalmente quanto à distribuição do tamanho de poros e à polaridade da superfície. As características do produto final dependem tanto da matéria prima de partida quanto do processo de ativação (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). A Figura 4.1 mostra imagens de microscopia da estrutura de amostras de carvão ativado (CAVALCANTE, 2009).

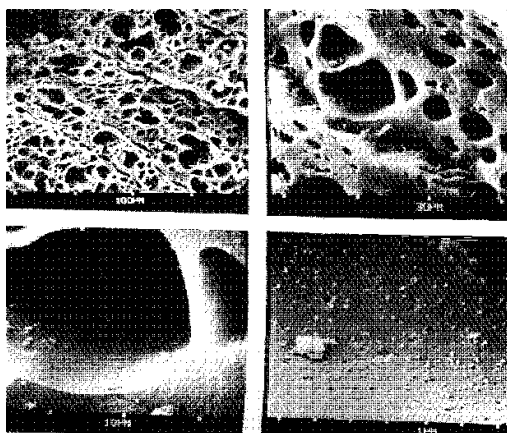


Figura 4.1 – Micrografias da estrutura de amostras de carvão ativado Fonte: CAVALCANTE, 2009

O carvão ativado é geralmente obtido através da decomposição térmica de materiais carbonáceos, tais como madeira, turfa, concha de coco, betuminosos, seguida pela ativação com vapor ou gás dióxido de carbono a elevadas temperaturas (entre 700 e 1100°C). A superfície de tal carvão ativado é parcialmente oxidada. Quando uma superfície predominantemente apolar é

requerida, uma etapa posterior é frequentemente incluída, envolvendo uma purga com gás inerte a elevadas temperaturas, o que elimina grande parte de óxidos, como CO ou CO₂ (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

De uma forma geral, a superfície do carvão ativado é essencialmente apolar, o que faz com que esse adsorvente tenha uma enorme afinidade com substâncias de caráter orgânico. Por isso, é amplamente empregado na adsorção de compostos orgânicos, no branqueamento do açúcar, na purificação de água destinada ao consumo humano e em sistemas para recuperação de solventes (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Utilizando-se técnicas recentes de ativação é possível produzir um novo material denominado *peneira molecular de carvão* - um carvão ativado com estreita distribuição de tamanho de poros, na faixa observada nas peneiras moleculares. Sua preparação é muito similar à do carvão ativado, mas frequentemente requer um tratamento adicional com substâncias como benzeno ou acetileno, que são facilmente polimerizados ou craqueados na superfície. É utilizado largamente na separação de gases (NÓBREGA, 2001; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

4.1.2 Sílica-gel

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. Sua composição química pode ser expressa como SiO₂.nH₂O (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

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. O tamanho das partículas e a natureza de sua superfície são fortemente influenciados por elementos-traço presentes na solução. Quando a água é removida do gel, um sólido amorfo microporoso é formado. O tamanho das partículas de sílica, bem como o tamanho do poro são também dependentes das condições de remoção de água (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Apesar de ser muito utilizada como um dessecante, a sílica-gel não é comumente usada em processos PSA, devido ao fato de que sua resistência física é inferior que a dos dessecantes a base de alumina ou zeólitas (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

4.1.3 Alumina Ativada

A alumina ativada é basicamente um sólido amorfo, microporoso, constituído de Al_2O_3 , preparado de diversos meios. A rota de produção mais comum é pela desidratação controlada da bauxita, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, e posterior cristalização, a elevadas temperaturas. Algumas aluminas são obtidas pela precipitação de um sal solúvel, de maneira similar à produção de sílica-gel (NÓBREGA, 2001; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Sua principal aplicação industrial é na desidratação de correntes gasosas e em aplicações específicas para a remoção de contaminantes de correntes líquidas (NÓBREGA, 2001; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

4.1.4 Terra-fuller

A terra-fuller é uma argila natural, composta por silicato de alumínio e magnésio, semi-plástica. Em seu estado natural, possui de 40 a 60 % de água livre. Para que possa ser utilizada como adsorvente, ela deve ser triturada e seca em fornos rotativos, a fim de que adquira uma estrutura porosa, sendo posteriormente moída em moinhos de cilindro (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

É utilizada em processos industriais para o branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais e animais e no branqueamento de graxas e gorduras (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

4.1.5 Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são materiais com estruturas cristalinas de tamanho de poros bem definido e de ordem de grandeza molecular. A grande maioria das peneiras moleculares são zeólitas (compostos a base de aluminossilicatos), termos que praticamente foram sinônimos até o surgimento de outros tipos de peneiras moleculares, como as aluminofosfatadas e as peneiras moleculares de carvão (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Segundo Cavalcante (2009), as peneiras moleculares aluminofosfatadas representam a primeira classe de materiais óxidos livres de sílica. Grande número destes materiais exibem propriedades semelhantes às das zeólitas, podendo, assim, ser utilizadas como adsorventes catalisadores ou suportes de catalisadores em diversos processos químicos.

As principais vantagens das peneiras moleculares aluminofosfatadas em relação a outros suportes de catalisadores são relacionadas à possibilidade de variação do tamanho e forma dos poros, presença ou ausência de cavidades, variação nas propriedades dos sítios ácidos, variação no número de vazios e na composição da estrutura (NÓBREGA, 2001; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

4.1.6 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos de estrutura cristalina e porosa, podendo ser encontradas naturalmente ou sintetizadas em laboratórios (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

As zeólitas sintetizadas apresentam um alto grau de pureza e uniformidade da rede cristalina. A estrutura tridimensional das zeólitas é relativamente aberta com cavidades e canais interconectados em uma rede formada pela união de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , unidos entre si por átomos de oxigênio, resultando em poliedros característicos (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Como o grupo AlO_4 apresenta excesso de carga negativa, a estrutura é compensada eletronicamente por íons positivos, normalmente cátions do grupo I ou IIA. As diferentes configurações tridimensionais e a presença de diferentes cátions de compensação determinam uma enorme quantidade de tipos de zeólitas, onde cada uma tem seu diâmetro de poro característico (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Uma característica importante das zeólitas é a sua distribuição de poros. Por ter uma estrutura cristalina formada por tetraedros, os seus poros são uniformes, da dimensão da câmara formada pela junção destes tetraedros, podendo-se assim dizer que sua distribuição de poros é nula. Essa característica a distingue de outros materiais adsorventes porque as zeólitas são extremamente seletivas durante a adsorção, que ocorre dentro do cristal, limitando o acesso pelo tamanho do poro (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Outra característica importante desses materiais é que se pode ter um adsorvente hidrofílico ou hidrofóbico, dependendo da razão Si/Al que o sólido possui. As zeólitas com alto grau de sílica são mais hidrofóbicas, enquanto que as com valores da razão Si/Al mais próximos de 1 são hidrofílicas. A transição do caráter hidrofílico/hidrofóbico geralmente ocorre entre 8 e 10 para a razão definida (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

O surgimento e posterior desenvolvimento deste tipo de adsorvente promoveu um grande impulso nos processos de separação por adsorção, já que apresentam um tamanho de poro bem definido, o que o torna extremamente seletivo à adsorção de substâncias cujo tamanho da molécula é da mesma ordem de grandeza do tamanho do poro. A aplicação de zeólitas como catalisadores de seletividade molecular ocorreu por volta de 1960. Contudo, apenas depois da obtenção da zeólita sintética ZMS-5 que diversas novas aplicações surgiram, dentre elas a conversão de metanol para gasolina, craqueamento seletivo de n-parafinas e separação de isômeros de xilenos (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

A Figura 4.2 mostra representações esquemáticas de zeólitas do tipo X (esquema a) e do tipo Y (esquema b) (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

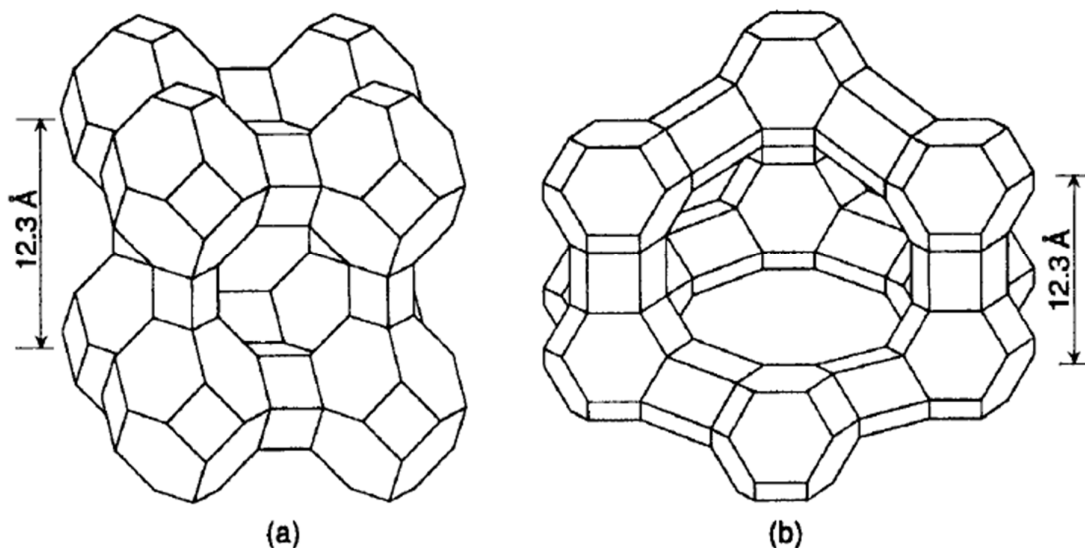


Figura 4.2 – Representação esquemática da estrutura de zeólitas dos tipos X (a) e Y (b).
Fonte: YANG, 2008

4.1.7 Seleção do Adsorvente

A seleção de um adsorvente apropriado para um dado processo de separação constitui a etapa mais importante no desenvolvimento de um processo de adsorção. Os dados de equilíbrio e cinética de adsorção de todas as espécies que constituem a mistura gasosa são a base para a determinação do adsorvente adequado (ALEXANDRE, 2011; AGARWAL, 2010; CAVALCANTI, 2005; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

A caracterização primária de um adsorvente é realizada a partir de dados de equilíbrio de gases puros, representados em uma isoterma de adsorção. Com os dados de equilíbrio de todos os gases da mistura, os seguintes parâmetros são avaliados a fim de definir a operação e a viabilidade do processo de separação (ALEXANDRE, 2011; AGARWAL, 2010; CAVALCANTI, 2005; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

- Seletividade do adsorvente: limita a escolha do adsorvente que será utilizado;
- Capacidade do adsorvente: indica a quantidade de adsorvente a ser utilizada no processo;
- Método de regeneração do solvente: indica a facilidade e a reversibilidade com que o sólido pode ser regenerado em um processo cíclico. Esta característica é fundamental no processo PSA, onde a etapa de regeneração do adsorvente é realizada durante a despressurização da coluna;
- Custo do adsorvente: não é um parâmetro essencial, mas pode influenciar significativamente a escolha da técnica de adsorção em detrimento de outros processos.

O processo de purificação de hidrogênio utilizando a técnica PSA geralmente utiliza adsorvente a base de zeólitas, uma vez que estes materiais possuem alta resistência mecânica, além de elevada seletividade, como explicado anteriormente. (ALEXANDRE, 2011; AGARWAL, 2010; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Quando um sólido adsorvente é exposto a um gás a uma dada pressão, em um ambiente fechado, observa-se um processo de transferência de massa no sentido da fase gasoso para a sólida. Após certo tempo, contudo, este processo de transferência se torna constante e o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; GREGG, 1982).

Os dados de equilíbrio de adsorção são usualmente expressos na forma de diagramas que relacionam a variação da concentração de equilíbrio do sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida, em uma dada temperatura. Tais diagramas são conhecidos como Isotermas de adsorção (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; TREYBAL, 1981).

Considerando o caso de adsorção física em uma superfície homogênea e em concentrações relativamente baixas, a relação de equilíbrio geralmente toma uma forma linear, com uma inclinação limite constante (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). Tal relação pode ser expressa pela Lei de Henry dada pelas expressões (4.2) e (4.3) (SMITH, 2000; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

$$q = K \times c \quad (4.2)$$

$$q = K' \times p \quad (4.3)$$

Nas expressões acima, q representa a concentração da fase adsorvida, c é a concentração da fase fluida no equilíbrio, p representa a pressão parcial da fase fluida no equilíbrio e os parâmetros K e K' são constante de proporcionalidade (também conhecidas como constantes da Lei de Henry) (SMITH, 2000; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Conforme Ruthven, Farooq e Knaebel (1994) apontam, K e K' representam as constantes de equilíbrio termodinâmico do sistema sólido-gás, em que a dependência com a temperatura pode ser expressa segundo as relações de van't Hoff, a saber:

$$K = K_0 \times e^{\frac{-\Delta U}{RT}} \quad (4.4)$$

$$K' = K'_0 \times e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (4.5)$$

Para processos exotérmicos, os valores ΔH e ΔU são negativos e, conseqüentemente, os valores das constantes de Henry tendem a aumentar à medida que a temperatura eleva-se (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). A Figura 4.3 ilustra a situação descrita.

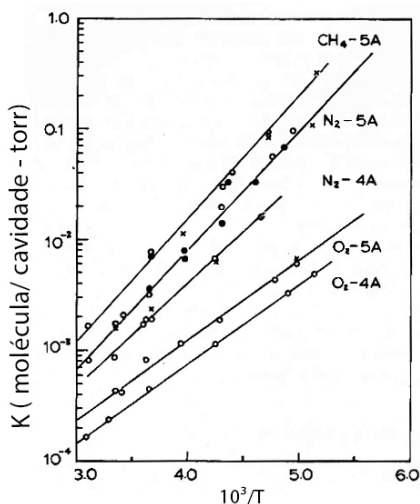


Figura 4.3 – Dependência da temperatura na constante de Henry para a adsorção de oxigênio, nitrogênio e metano. Fonte: RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994 (Adaptada).

A Lei de Henry é muito útil quando o sistema em estudo apresenta baixas concentrações de adsorvato. Contudo, à medida que a concentração do fluido aumenta, aumentam-se também as interações entre as moléculas adsorvidas e ocorre uma saturação na fase adsorvida. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Em condições de elevadas concentrações, as relações de equilíbrio tornam-se curvas, podendo assumir diferentes formatos. A classificação de Brunauer dividiu as isotermas em cinco tipos distintos, conforme verificado na Figura 4.4. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

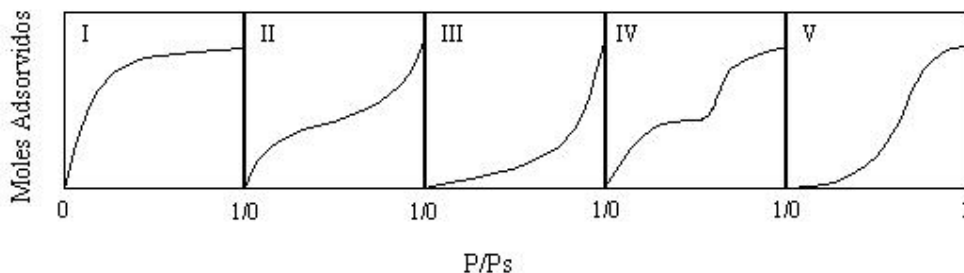


Figura 4.4 – Classificação das isotermas segundo Brunauer. Fonte: (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Segundo Ruthven, Farooq e Knaebel (1994), a isoterma Tipo I é característica de sistemas em que ocorre a quimissorção, sendo que o limite de saturação corresponde à ocupação de todos os sítios da superfície. Esse tipo de

isoterma pode também ser observado em sistemas em que há a fisissorção em material microporoso, no qual o limite de saturação corresponde ao preenchimento total dos microporos. O comportamento apresentado na isoterma do Tipo III corresponde à situação em que a interação superfície-adsorvato é mais fraca do que a interação adsorvato-adsorvato. Em sistemas PSA as isotermas são geralmente das formas dos Tipos I e II. As formas mais complexas das isotermas ilustradas acima estão relacionadas com a adsorção em multicamadas e/ou com variações do tamanho dos poros (YANG, 2008, RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Pela classificação da IUPAC, tem-se seis tipos de isotermas, conforme indicado na Figura 4.5 (SCHEER, 2002)

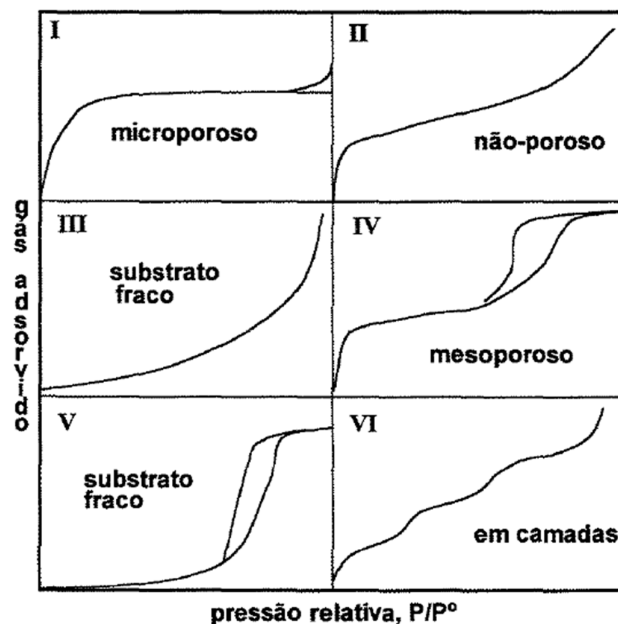


Figura 4.5 – Classificação das isotermas segundo IUPAC. Fonte: (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Existem diversos modelos matemáticos de isotermas de adsorção que correlacionam dados de equilíbrio para os vários tipos de isotermas existentes (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; GREGG, 1982). Nos itens a seguir são apresentados alguns dos principais modelos para as curvas de equilíbrio de adsorção.

4.2.1 Isoterma de Langmuir

Dentre os diversos modelos existentes, o mais simples é o modelo da isoterma de Langmuir, que representa o equilíbrio de adsorção em sólidos microporosos (corresponde às isotermas do Tipo I da classificação de Brunauer). Tal modelo pode ser escrito pela seguinte relação (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

$$\frac{q}{q_s} = \frac{b \times p}{1 + b \times p} \quad (4.6)$$

$$b = \frac{K}{q_s} \quad (4.7)$$

Na expressão (4.6), q_s corresponde ao limite de saturação, b é uma constante de equilíbrio que se relaciona diretamente com a constante da Lei de Henry pela expressão (4.8), p é a pressão parcial do gás no equilíbrio e q é a quantidade de gás adsorvido em relação à pressão de gás. Na formulação original de Langmuir, assumiu-se que o limite de saturação coincidia com a saturação de um número fixo de sítios superficiais e , sendo assim, seria independente da temperatura. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; GREGG, 1982)

As considerações feitas por Langmuir para formulação deste modelo são as seguintes (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios;
- Cada sítio só pode adsorver uma molécula;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não existe interação entre a molécula adsorvida e a vizinhança.

O modelo pode ser estendido para a adsorção em sistemas binários ou multicomponentes a partir da expansão da equação (4.8), conforme apresentado abaixo (YANG, 2008; SILVA, 1999; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

$$\frac{q}{q_s} = \frac{b_i \times p_i}{1 + \sum_{j=1}^n (b_j \times p_j)} \quad (4.8)$$

A equação (4.9) mostra que a adsorção do componente 1 na pressão parcial p_1 é reduzida na presença de outros componentes, uma vez que ocorre competição entre as substâncias pelos sítios do adsorvente. Para que esta expressão seja termodinamicamente consistente, as concentrações de saturação da monocamada de todos os componentes devem ser iguais, condição que geralmente não é obedecida em sistemas reais. Como geralmente é difícil a obtenção de dados experimentais de sistemas multicomponentes, estes costumam ser estimados a partir de isotermas de um único componente. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Embora existam poucos sistemas que seguem rigorosamente o modelo de Langmuir, um grande número de sistemas mostra um comportamento aproximado. Além do mais, o modelo de Langmuir tem a vantagem de ser reduzido à Lei de Henry no limite de baixa concentração de adsorvato, o que é requerido para consistência termodinâmica em qualquer sistema de adsorção física. Por estas razões, o modelo de Langmuir tornou-se amplamente difundido e serve como a base para a grande maioria dos estudos qualitativos ou semi-quantitativos de sistemas PSA. (BISWAS; AGRAWAL; SINHA, 2010, JANG *et. al.*, 2010; YANG, 2008; RIBEIRO *et. al.*, 2008; SIMO, 2007; CAVENATI *et. al.*, 2004, RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

4.2.2 Isoterma de Freundlich

Freundlich desenvolveu um modelo empírico que representa de maneira satisfatória a isoterma do Tipo I da classificação de Brunauer (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

$$q = b \times c^{\frac{1}{n}} \quad (4.9)$$

Neste caso, b corresponde à constante de Freundlich, que representa a capacidade da adsorção. O parâmetro n , por sua vez, é conhecido como o expoente de Freundlich e se refere à eficiência do processo de adsorção ($n > 1,0$). Assim como no modelo de Langmuir, q é a concentração do adsorvato no adsorvente. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Esta forma de expressão deriva-se de argumentos teóricos baseados numa distribuição de afinidade ao longo dos sítios superficiais de adsorção. Contudo, é mais comum referir-se a ela simplesmente como uma expressão empírica. Tanto a equação de Freundlich como a de Langmuir contém dois parâmetros, mas, diferentemente dessa última, a correlação proposta por Freundlich não se reduz à Lei de Henry no limite de baixa concentração do adsorvato. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

A expressão de Freundlich pode representar satisfatoriamente o comportamento de diversos sistemas, abrangendo uma ampla faixa de condições. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

4.2.3 Isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Tanto o modelo de Langmuir quanto o de Freundlich representam isotermas da forma do Tipo I (classificação de Brunauer), que é o tipo mais comumente observado, sobretudo para adsorventes microporosos. Contudo, materiais como a alumina ativada e a sílica-gel usualmente apresentam o comportamento observado na isoterma do Tipo II. Desta forma, Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo usado para representar a adsorção em multicamadas e para extrair dados de capacidade de monocamadas (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

$$\frac{q}{q_s} = \frac{b \times \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \times \left(1 - \frac{p}{p_s} + b \times \frac{p}{p_s}\right)} \quad (4.10)$$

Na equação (4.10), p_s é a pressão de vapor de saturação, p é a pressão parcial no equilíbrio, b é uma constante empírica, q_s é o limite de saturação e q

representa a concentração no adsorvente (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

O modelo BET é resultado de simplificações, uma vez que o tratamento da adsorção em multicamadas teria uma solução complicada, já que não apenas as interações entre as moléculas do meio e as da superfície seriam consideradas, mas também as interações entre as moléculas do adsorvato. Dentre as simplificações feitas, pode-se citar (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

- Cada molécula de uma camada é um possível sítio para outra molécula de uma camada adjacente.
- As moléculas da segunda camada e subsequentes apresentam comportamento de líquido saturado, devido ao fato das moléculas estarem em contato com outras moléculas, e não com a superfície do adsorvente, como as da primeira camada.

O modelo BET representa muito bem isotermas do Tipo II, porém em uma faixa relativamente pequena para valores de p/p_s . Este modelo é mais comumente encontrado em união com medidas experimentais de área superficial para adsorção de nitrogênio a temperaturas criogênicas (SCHEER, 2002; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Depois de conhecido o equilíbrio de adsorção estabelecido entre os componentes da mistura fluida e o sólido adsorvente, deve-se avaliar as resistências à transferência de massa na partícula do adsorvente. A taxa de adsorção física é geralmente controlada por limitações de difusão, uma vez que o equilíbrio termodinâmico na superfície é rapidamente atingido. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Do ponto de vista da cinética de adsorção, os adsorventes podem ser classificados em dois tipos: homogêneos e compósitos. Os adsorventes

homogêneos, como, por exemplo, a sílica-gel, a alumina ativada e o carvão ativado, a estrutura de poros persiste, na mesma escala, ao longo de toda a partícula, o que faz com que a distribuição do tamanho de poros seja unimodal. Já as partículas dos adsorventes compósitos, dentre eles zeólitas pelletizadas e peneiras moleculares de carbono, são formadas pela agregação de micropartículas microporosas, algumas vezes com o auxílio de um ligante. Como resultado, a distribuição do tamanho de poros tem um caráter bimodal bem definido, com microporos formados pelas micropartículas conectados aos macroporos formados pelas pelotas, que são as formas obtidas a partir da agregação das micropartículas. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Em um adsorvente compósito existem três resistências distintas à transferência de massa: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão nos macroporos e resistência à difusão nos microporos. Dependendo das características do sistema em análise, uma das resistências acima pode ser dominante, sendo as demais desprezíveis, ou pode-se ter de considerar uma combinação de tais fatores (AGARWAL, 2010; YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). A Figura 4.6 apresenta um esquema desse três tipos de resistência de transferência de massa em um sólido adsorvente.

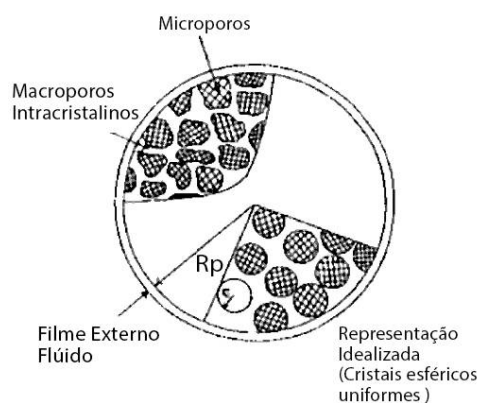


Figura 4.6 – Resistências de transferência de massa em um sólido adsorvente. Fonte: RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994 (Adaptada).

Em condições práticas de operação, a resistência no filme externo raramente ocorre, e caso ocorra, apenas limita a taxa de adsorção. Logo, a taxa de adsorção/dessorção é geralmente controlada pela difusão no macroporo ou pela

difusão no microporo, ou então pelos efeitos combinados destas resistências. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

A resistência de filme externo se dá nas proximidades do adsorvente. Ela pode ser caracterizada pelo uso dos números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schimdt relativos ao sistema (AGARWAL, 2010). Na prática, a resistência do filme fluido externo é geralmente muito menor do que resistências difusionais internas, o que faz com que este processo raramente seja levado em consideração nas modelagens de projetos, embora, em muitos sistemas, contribua apreciavelmente para a resistência global (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). Em sistemas de PSA, essa resistência é desconsiderada (AGARWAL, 2010).

A taxa de adsorção no filme é dada pela seguinte relação (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{3 \times k_f}{R_p} \times (c_0 - c^*); \quad c^* = f(\bar{q}) \quad (4.11)$$

$$\frac{\bar{q}}{q_0} = 1 - e^{\left(\frac{-3k_f t}{R_p}\right)}; \quad q_0 = f(c_0) \quad (4.12)$$

Os parâmetros k_f e R_p indicados nas equações (4.11) e (4.12) correspondem ao coeficiente de transferência de massa e ao raio da macropartícula, respectivamente. O coeficiente de transferência de massa depende, geralmente, de condições hidrodinâmicas, mas no caso particular de um gás estagnado pode ser calculado a partir da equação abaixo (onde D_m é a difusividade molecular). (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

$$k_f \approx \frac{D_m}{R_p} \quad (4.13)$$

Se a resistência à transferência de massa é muito maior na superfície do adsorvente do que em seu interior, o perfil de concentração representará uma variação de concentração na superfície e uma concentração praticamente constante no interior do sólido. Nesta situação, a expressão que representa a taxa

de transferência de massa é similar ao caso de resistência do filme externo, dada pela equação (4.11); porém, o coeficiente de transferência de massa a ser utilizado será a resistência à difusão na superfície do sólido (k_s) (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

A resistência de difusão nos macroporos é usualmente o fator determinante para o controle da taxa de difusão (AGARWAL, 2010).

Existem quatro mecanismos de difusão que contribuem em diferentes graus para o transporte de fluido em macro e mesoporos (nos quais o diâmetro do poro é consideravelmente maior do que o diâmetro do adsorvato que se difunde): difusão em massa, fluxo Knudsen, fluxo Poiseuille, e difusão na superfície. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Quando o diâmetro do poro é largo, relativo ao principal caminho livre, a difusão em massa ou molecular é a dominante. A difusão Knudsen, que é dependente de colisões entre a molécula do adsorvato e a parede do poro do adsorvente, torna-se importante a baixas pressões e em pequenos poros quando o principal caminho livre é igual ou maior do que o diâmetro do poro. (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

A difusividade molecular varia aproximadamente de acordo com a seguinte relação (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; TREYBAL, 1981):

$$D_m \propto \frac{T^{1.7}}{P \times \sqrt{M_m}} \quad (4.14)$$

O parâmetro M_m apresentado na equação acima corresponde à massa molar média, que é definida por (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; TREYBAL, 1981):

$$\frac{1}{M_m} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{M_{m,j}} \quad (4.15)$$

Além da difusão molecular e de Knudsen, pode haver uma contribuição à adsorção devido a um fluxo forçado (fluxo de Poiseuille). A difusividade de

Poiseuille equivalente é dada pela seguinte expressão (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; TREYBAL, 1981):

$$D = \frac{P \times r^2}{8 \times \mu} \quad (4.16)$$

Em (4.16), P é a pressão absoluta do sistema, r é a coordenada radial da micropartícula e μ corresponde à viscosidade do fluido. A expressão acima mostra que sua contribuição é significativa apenas quando o adsorvente possui poros consideravelmente largos e está submetido a pressões relativamente elevadas. Pode ser importante em sistemas PSA, sobretudo na etapa de pressurização (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Quando a fase adsorvida é suficientemente móvel e relativamente concentrada, pode haver uma contribuição da difusão na superfície através da camada adsorvida na parede do poro. Tal contribuição ocorre em paralelo com o fluxo da difusão molecular e da difusão Knudsen, e, portanto, é meramente aditiva. A difusão na superfície é um processo ativado e é muito similar em alguns pontos à difusão em microporos (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

O termo *difusão em microporos* refere-se ao fenômeno que ocorre em poros cujas suas dimensões são da mesma ordem que o diâmetro das moléculas que se difundem. Neste tipo de situação a molécula que está se difundindo no sólido nunca escapa do campo de força da parede do poro (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Em poros pequenos não é fisicamente sensato fazer distinção entre moléculas adsorvidas nas paredes dos poros e moléculas livres na região central do poro, sendo mais aceitável fazer referência a todas as moléculas do adsorvato nos microporos como a *fase adsorvida*. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

Uma forte dependência da concentração na difusividade em microporos é frequentemente observada, e em muitos casos esta pode ser explicada simplesmente considerando o efeito de não linearidade do sistema. A verdadeira

força motriz para qualquer processo difusivo é o gradiente de potencial químico, em vez do gradiente de concentração, como expresso na formulação de Fickian (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

$$J = -Bq \frac{d\mu}{dz} \quad (4.17)$$

Na equação (4.17), J é o fluxo de adsorvato, B é uma constante de mobilidade, μ é o potencial químico, q é a concentração da fase adsorvida e z é distância axial. Para uma fase vapor ideal, contudo, a expressão acima pode ser reescrita da seguinte forma (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; TREYBAL, 1981):

$$J = -D \frac{dp}{dz} \quad (4.18)$$

$$D = -BRT \frac{d \ln(p)}{d \ln(q)} \quad (4.19)$$

No limite do sistema linear, o qual obedece à Lei de Henry, $d \ln(p)/d \ln(q)$ tende a 1, e a difusividade de Fickian torna-se independente da concentração. Para a grande maioria dos adsorventes microporosos, contudo, a isoterma é da forma do Tipo I, o que prediz um aumento da difusividade com a concentração (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; TREYBAL, 1981).

Como previamente dito, a difusão em microporos é um processo ativado. Logo, ao contrário das difusividades moleculares ou de Knudsen, a dependência com a temperatura é elevada, e segue, geralmente, o modelo de Arrhenius (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Dependendo da complexidade matemática desejada, o fenômeno de transferência de massa em um processo de adsorção pode ser descrito por meio de diferentes correlações (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). Nos itens a seguir são apresentados três desses modelos.

4.3.1 Modelo de Equilíbrio Instantâneo

Esse modelo é aplicável quando todas as resistências de transferência de massa entre o gás e o líquido são desprezíveis. Como resultados, o equilíbrio é alcançado instantaneamente no sistema sem perda de transferência de massa. (AGARWAL, 2010).

O modelo é representado pela seguinte expressão matemática (AGARWAL, 2010):

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial q_i^*}{\partial t}; \quad i = 1, \dots, n \quad (4.20)$$

4.3.2 Modelo de Difusão nos Poros

No modelo de difusão nos poros, a equação de difusão para (4.21) é resolvida para partículas esféricas de adsorvente para se obter a taxa local de recobrimento do sólido. (AGARWAL, 2010)

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{p,i} r^2 \frac{\partial q_i}{\partial r} \right); \quad \forall r \in \left(0, d_p/2 \right); \quad i = 1, \dots, n \quad (4.21)$$

A condição de contorno pode ser obtida a partir da comparação dos fluxos de entrada e saída nas bordas das partículas do material adsorvente.

4.3.3 Modelo de Força Motriz Linear (LDF)

O modelo de força motriz linear (LDF, do inglês *Linear Driving Force*) é obtido a partir da consideração de um perfil de concentração parabólico no modelo de difusão nos poros e pelo uso de um recobrimento médio em toda a superfície do sólido. (YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994)

A expressão que descreve este modelo é apresentada na equação (4.22), sendo que o coeficiente de transferência de massa é dado pela expressão (4.23) (AGARWAL, 2010; YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - q_i); \quad i = 1, \dots, n \quad (4.22)$$

$$k_i = \frac{60D_p}{d_p^2}; \quad i = 1, \dots, n \quad (4.23)$$

Este modelo é um dos mais empregados para a representação de sistema de adsorção pela técnica de PSA (ASHKAN, 2011; BISWAS; AGRAWAL; SINHA, 2010; HUANG, 2007; YANG; LEE; CHANG, 1997; YOU et. al., 2012).

4.4 BALANÇO DE MASSA

O comportamento dinâmico de uma coluna de PSA é governado pela ação dos efeitos cinéticos, de equilíbrio e fluidodinâmicos do sistema. (AGARWAL, 2010)

Assumindo um padrão de dispersão axial de fluxo contínuo numa coluna de adsorção, o balanço de massa temporal por componente para um processo de separação é dados pela seguinte expressão (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

$$-D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + v \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad i = 1, \dots, n \quad (4.24)$$

Ao se aplicar a Lei dos Gases Ideais à equação dos (4.24), esta assume a seguinte forma (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994):

$$-D_L \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} + v \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{RT}{p} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad i = 1, \dots, n \quad (4.25)$$

4.5 BALANÇO DE ENERGIA

Como já comentado nesta seção, o processo de adsorção é acompanhado pela libertação de calor (processo exotérmico). As alterações de temperatura, por sua vez, influenciam diretamente o comportamento do equilíbrio de adsorção. Assim, os efeitos de geração e transmissão de calor no leito adsorvente são essenciais para que se possa realizar uma modelagem rigorosa dos processos de PSA (AGARWAL, 2010; YANG, 2008; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

O calor gerado na superfície do adsorvente é transportado por meio do fenômeno de condução e por convecção para o interior da fase gasosa. A variação total de temperatura na coluna de adsorção depende principalmente do calor de adsorção, das propriedades de transporte da fase gasosa e das características do leito de enchimento, tais como os coeficientes de condutividade e transferência de calor. (AGARWAL, 2010)

Em geral, a diferença de temperatura pode ser desprezada e o equilíbrio térmico é assumido entre as fases sólida e gasosa. Além disso, a transferência de calor na direção axial pela condução térmica é frequentemente desprezível, a não ser que a operação ocorra de forma adiabática e com elevadas taxas de vazão (AGARWAL, 2010).

Com base nessas premissas, o balanço de energia para o sistema de PSA é dada por:

$$\left(\epsilon_b \sum_i C_i (C_{pg}^i - R) + \rho_b C_{ps} \right) \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_b \sum_i \Delta H_i^{ads} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial v h}{\partial x} + U_A (T - T_w) = 0 \quad (4.26)$$

$$C_{pg}^i = a_c^i + b_c^i T + c_c^i T^2 + d_c^i T^3; \quad i = 1, \dots, n \quad (4.27)$$

$$h = \sum_i \left(C_i \int C_{pg}^i dT \right) \quad (4.28)$$

Na expressão acima, foram consideradas as dependências da capacidade calorífica e a transferência de calor através da parede da coluna. Como no caso do balanço material, T representa a temperatura média em uma seção transversal. O

coeficiente global de transferência de calor U_A inclui contribuições tanto do coeficiente de transferência de calor do fluido para a parede, quanto do fluido para a partícula (AGARWAL, 2010).

O coeficiente de transferência de calor do fluido para a partícula pode ser obtido a partir da equação Carberry e depende dos números adimensionais de Nusselt, Prandtl e Reynolds do sistema (SUZUKI, 1990). O coeficiente de transferência de calor do fluido para a parede, por sua vez, geralmente é obtido a partir de correlações empíricas (AGARWAL, 2010).

Se apenas a transferência de calor do fluido para a parede é assumido, U_A reduz a (AGARWAL, 2010):

$$U_A = \frac{4h_w}{D} \quad (4.29)$$

Onde D corresponde ao diâmetro da coluna e h_w representa o coeficiente de transferência de calor observado do fluido para a parede do equipamento.

5 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

No presente capítulo são apresentados conceitos e definições básicas relativas ao tema de simulação.

5.1 HISTÓRICO

Pode-se considerar que o uso da simulação para a solução de problemas matemáticos teve seu início em 1777 com o enfoque do problema “A Agulha de Buffon”, um método matemático simples para ir aproximando o valor do número π a partir de sucessivas tentativas. Este modelo matemático é baseado numa agulha de comprimento determinado lançada num plano marcado por linhas paralelas separadas por unidades. O objetivo do modelo, então, é obter a probabilidade da agulha chocar-se com uma das linhas. (LANDER SIMULATION & SOLUTIONS)

Em 1812, Laplace melhorou e corrigiu a solução Buffon e desde então ela é conhecida como solução de Buffon-Laplace (LANDER SIMULATION & SOLUTIONS).

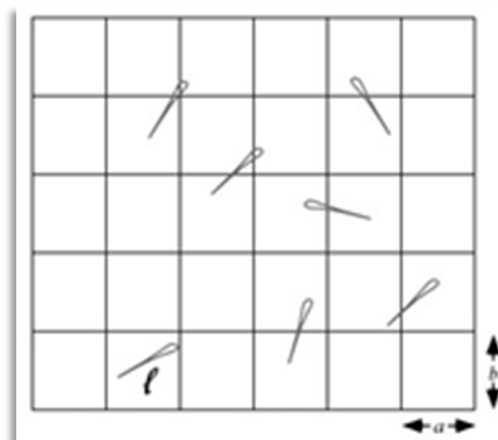


Figura 5.1 – Solução de Buffon-Laplace. Fonte: LANDER SIMULATION & SOLUTIONS

Este marco histórico abriu portas para a aplicação da simulação no campo do processo de controle industrial, assim como as sinergias geradas por esta simulação baseada na experimentação e técnicas de análises para encontrar soluções exatas aos problemas clássicos da indústria e da engenharia. (LANDER SIMULATION & SOLUTIONS)

Em meados dos anos 40, dois fatos estabeleceram as bases para a rápida evolução do campo da simulação (LANDER SIMULATION & SOLUTIONS):

- A construção dos primeiros computadores de propósito geral, como o ENIAC;
- O trabalho de Stanislaw Ulam, John Von Neumann e outros cientistas para usar o método de Montecarlo em computadores modernos e solucionar problemas de difusão de nêutrons no desenho e desenvolvimento da bomba de hidrogênio.

Em 1960, Keith Douglas Tocher desenvolveu um programa de simulação geral cujo objetivo principal era simular o funcionamento de uma fábrica de produção em que as máquinas alternavam por estados: *Ocupado*, *Esperando*, *Indisponível* e *Falha*; de maneira que as simulações de mudança de estado das máquinas marcaram a condição definitiva da produção da fábrica. Este trabalho serviu de base para publicação do primeiro livro relativo à simulação: *The Art of Simulation*, em 1963. (LANDER SIMULATION & SOLUTIONS)

Naquele momento, a IBM¹³ desenvolveu entre 1960 e 1961 o Sistema de Simulação de propósito geral ou (GPSS, do inglês *General Purpose Simulation System*). O GPSS foi desenhado para realizar simulações de teleprocessamento envolvendo, por exemplo: controle de tráfego urbano, gestão de chamadas telefônicas, reserva de passagens de avião, dentre outras aplicações. A simplicidade de uso deste sistema o popularizou como a linguagem de simulação mais usada da época.

¹³ <http://www.ibm.com>

Por outro lado, em 1963, desenvolveu-se o SIMSCRIPT, outra tecnologia alternativa ao GPSS baseada em FORTRAN, mais direcionada a usuários que não tinham que ser necessariamente especialistas em informática do RAND CORPORATION.

Complementando os desenvolvimentos realizados pela RAND e IBM, o Royal Norwegian Computing Center começou em 1961 o desenvolvimento do programa SIMULA com ajuda do Univac. O resultado foi SIMULA I, que provavelmente é a linguagem de programação mais importante da História.

Em 1967, foi fundado o *Winter Simulation Conference (WSC)*, lugar onde a partir de então, arquiva-se as linguagens de simulação e aplicações derivadas, sendo atualmente a referência com relação aos avanços no campo dos sistemas de simulação.

Durante este período, desenvolveram-se avançadas ferramentas para modelagem e análise de resultados. Devido aos desenvolvimentos obtidos na geração de dados, a simulação chega a sua fase de expansão em que começa a ser aplicada em várias áreas.

O grande desenvolvimento tecnológico das últimas décadas fez com que os termos que, até pouco tempo eram exclusivos das novelas de ficção, façam parte do nosso dia a dia. Com a capacidade de cálculo dos computadores mais rápida e, técnicas visuais aperfeiçoadas, surgem novas ideias sobre desenvolvimentos de ferramentas de treinamento baseadas em tecnologias inovadoras. A utilização da simulação apresenta-se como um dos métodos mais efetivos na hora de transmitir os conhecimentos e análises em determinadas matérias, mas, pelo seu alto custo, somente é acessível para grandes empresas ou entidades com importante financiamento público.

Graças aos avanços tecnológicos, a simulação evoluiu de tal maneira que, atualmente, é possível obter resultados como excelentes níveis de confiabilidade. As capacidades de cálculo atuais permitem executar uma série de Modelos Matemáticos que, juntamente com as técnicas visuais, refletem fielmente a realidade em toda sua complexidade.

5.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

Entende-se por modelo o conjunto de equações matemáticas capazes de descrever um sistema real.

Um sistema, por sua vez, pode ser definido como uma coletânea de estruturas e recursos que se interagem segundo uma determinada lógica de modo que seja possível alcançar um ou mais objetivos.

A simulação, pois, pode ser entendida como uma das ferramentas de apoio à decisão que permite projetar e analisar o desempenho de sistemas e de processos complexos.

Existem diversas classificações para modelos matemáticos. São exemplos de classificação de modelos (GARCIA, 2005):

- Discretos ou contínuos;
- Determinístico ou estocástico;
- Agrupados ou distribuídos.
- Estático ou dinâmico;

Um modelo de simulação discreto é aquele no qual as variáveis de estado alteram-se instantaneamente em momentos temporais distintos (GARCIA, 2005; KELTON, 1991; MARIA, 1997). Um modelo de simulação contínuo, por sua vez, é aquele em que o estado das variáveis altera-se continuamente em relação ao tempo em resposta a perturbações de ordens diversas ao sistema (GARCIA, 2005; KELTON, 1991; MARIA, 1997). Poucos modelos são inteiramente discretos ou contínuos, contudo a classificação do tipo de modelo se dá pela característica predominante do modelo (GARCIA, 2005; KELTON, 1991).

Assim como os modelos, os sistemas também podem ser classificados como discretos ou contínuos, não havendo relação direta entre o tipo de modelo adotado e a classificação do sistema (GARCIA, 2005; KELTON, 1991).

São designados modelos de simulação determinísticos aqueles que não contêm quaisquer componentes probabilísticos (isto é, aleatórios), ou seja, uma

determinada entrada sempre produzirá a mesma saída, dado o mesmo estado interno. Os modelos de simulação estocásticos, em contrapartida, correspondem àqueles que utilizam variáveis aleatórias em suas formulações, produzindo respostas que devem ser tratadas apenas como uma estimativa da característica real do modelo. (BURBANK, 2011; GARCIA, 2005; KELTON, 1991)

Modelos com parâmetros agrupados representam sistemas para os quais as variáveis de interesse alteram-se devido a apenas uma variável independente (tempo, por exemplo, e não posição), enquanto modelos com parâmetros distribuídos possuem mais de uma variável independente em sua descrição matemática (GARCIA, 2005; KELTON, 1991).

Classificam-se como modelos de simulação estáticos aqueles que visam representar o estado de um sistema em um instante particular de tempo ou que, em suas formulações, não consideram a variável tempo. Esses modelos determinam as relações entre entrada e saídas de sistemas ou entidades quando o sistema está em equilíbrio estacionário. Modelos dinâmicos são aqueles formulados para representarem as alterações de estado do sistema ao longo da contagem do tempo, em resposta a variações nas entradas. (BURBANK, 2011; GARCIA, 2005; KELTON, 1991)

5.3 ABRANGÊNCIA DE APLICAÇÃO DA SIMULAÇÃO

O emprego da simulação de sistemas é uma poderosa ferramenta de suporte para a investigação de problemas tipicamente observados na área da engenharia de processos industriais. Ela pode ser usada desde a fase de projeto até a operação de plantas, incluindo a fases de análise de viabilidade econômica do processo. (GARCIA, 2005)

Quando analisado sobre essa ótica, é possível identificar as seguintes aplicações em um dado processo (GARCIA, 2005):

- a) Projeto de equipamentos, processos e sistemas de controle
 - Dada as condições de entrada e saída do processo, é possível avaliar o efeito das perturbações;
 - Neste caso, utiliza-se ferramentas de simulação estática para a análise do sistema;
 - São objetivos da simulação:
 - Explorar o dimensionamento/arranjo físico de equipamento e componentes do processo;
 - Estudar interações de várias partes do processo;
 - Projetar a estratégia de controle para um novo processo.

- b) Pré-operação e operação de planta
 - A partir das condições de entrada e das perturbações, são obtidas as condições de saída;
 - Utiliza-se ferramentas de simulação dinâmica para a análise do sistema;
 - São objetivos da simulação:
 - Melhorar o entendimento do processo;
 - Desenvolver, testar e qualificar procedimentos operacionais de partida, parada e testes;
 - Auxiliar na criação de manuais de detecção, localização e correção de falhas em equipamentos e componentes da planta;
 - Estudar os efeitos de projetos de expansão e seus requisitos;
 - Prover recursos para treinamento de operadores nas mais diversas condições operacionais;
 - Analisar diferentes modos ou filosofias de operação.

- c) Sistemas de controle de processos
 - A partir da ocorrência de perturbações, deve-se manter as condições de entrada e saída do sistema nos seus valores de referência;
 - Utiliza-se ferramentas de simulação dinâmica para análise do sistema;
 - São objetivos da simulação:
 - Selecionar ajustes de controladores;

- Projetar as lógicas de controle.
- d) Otimização das condições operacionais de plantas
- Melhorar a utilização dos recursos disponíveis;
 - Utiliza-se ferramentas de simulação estática para análise do sistema;
 - Procura-se determinar as condições de entrada e saída do sistema para maximizar (ou minimizar) funções-objetivo;
 - São objetivos da simulação:
 - Maximizar rendimentos operacionais, conversão de produtos e lucros;
 - Minimizar custos.

5.4 METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO DE MODELOS

O processo de desenvolvimento de modelos de simulação (SMP, do inglês *Simulation Modeling Process*) fundamenta-se em um método iterativo no qual modelos são elaborados, cenários são definidos, testes são realizados e resultados são analisados. A metodologia é composta por estágios específicos, tais como a definição do projeto e seus objetivos, abstração, representação digital, experimentação do modelo e documentação do projeto (CENTANO, 1996).

Conforme abordado, os modelos matemáticos de simulação são constituídos dos seguintes componentes: entidades do sistema, variáveis de entrada, medidas de desempenho e relações funcionais. A maioria dos pacotes computacionais de simulação oferece a arquitetura necessária para utilizar os componentes descritos. A modelagem é indiscutivelmente a parte mais importante do estudo de simulação. A análise de um sistema se inicia quando ocorre algum problema em determinado sistema existente, quando não é viável experimentar com o sistema real ou quando o sistema está em fase de projeto, isto é, ele ainda não existe fisicamente. (CENTANO, 1996)

A Figura 5.3 apresenta um fluxograma proposto por Centano (1996) para as etapas do desenvolvimento de modelos de simulação.

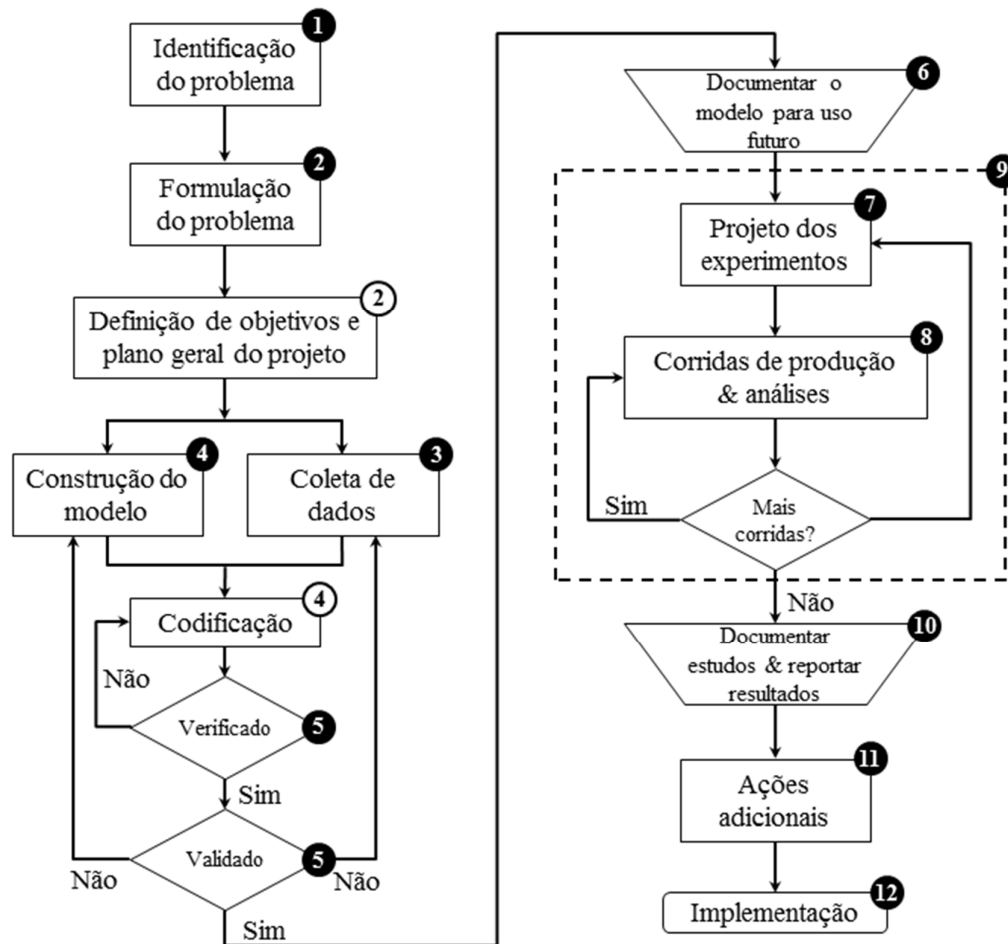


Figura 5.2 – Metodologia de desenvolvimento de modelos de simulação. Fonte: CENTENO, 1996 (Adaptada)

Como pode ser visto pela Figura 5.3, a metodologia de desenvolvimento de modelos de simulação consiste das seguintes etapas (INGHAM *et. al.*, 2008; RIVEIRA, 1998; MARIA, 1997; CENTANO, 1996; MANNER, 1995):

a) Etapa 1 – Identificar o problema

Reconhecer e enumerar os problemas do sistema, verificando todos os fatos e os aspectos relevantes para a formulação do modelo. Elaborar requisitos para um sistema proposto.

b) Etapa 2 – Formular o problema

Selecionar as entidades e definir os limites do sistema, do problema ou de parte dele para ser estudado. Definir o objetivo geral do estudo e algumas questões específicas a serem abordadas. Determinar os

parâmetros de medidas de desempenho – critérios quantitativos com base em quais configurações de sistema distintas serão comparadas e classificadas. Identificar, de forma breve, nesta etapa, as configurações de interesse e formular hipóteses sobre o desempenho do sistema. Decidir o período do estudo (horizonte de tempo), ou seja, se o modelo vai ser usado para uma decisão única ou ao longo de um período de tempo, gerando uma série de respostas. Identificar o usuário final do modelo de simulação e atentar para as suas demandas. Os problemas devem ser formulados de forma tão precisa quanto possível.

c) Etapa 3 – Coletar e processar dados do sistema real

Obter dados sobre as especificações do sistema, sobre as variáveis de entrada e sobre o desempenho do sistema existente, em artigos, periódicos ou, preferencialmente e se possível, de bancos de dados computacionais dedicados ao sistema. Identificar as fontes de aleatoriedade no sistema, ou seja, as variáveis de entrada estocásticas. Selecionar uma distribuição de probabilidade apropriada para cada variável de entrada estocástica e o estimador dos parâmetros correspondentes. Analisar questões relacionadas com geradores de números aleatórios e geração de variáveis aleatórias a partir de várias distribuições (pacotes de software de simulação). Utilizar, se necessário, distribuições empíricas. Na indisponibilidade de dados, as distribuições triangulares, uniformes ou normais podem ser utilizadas como uma primeira suposição.

d) Etapa 4 – Formular e desenvolver um modelo

Elaborar diagramas esquemáticos e fluxogramas do sistema (representações gráficas). Construir estes modelos conceituais no software de simulação, traduzindo-os em relações lógicas e matemáticas.

e) Etapa 5 – Verificar e validar o modelo

Verificar se o modelo de simulação codificado é executado conforme o esperado. Técnicas de verificação incluem a variação dos parâmetros de entrada em sua faixa aceitável e observação da resposta, a substituição de constantes por variáveis aleatórias e a verificação manual dos resultados e das animações gráficas. Para validar o modelo, deve-se comparar seu desempenho em condições conhecidas (através dos dados gerados) com o desempenho do sistema real (dados reais coletados). Realizar testes de inferência estatística e submeter o modelo a exame de especialistas em sistemas. Avaliar a confiança do usuário final.

f) Etapa 6 – Documentar o modelo para uso futuro

Elaborar relatórios que contenham os objetivos, os pressupostos e as variáveis de entrada do modelo de simulação, em detalhe. Deve-se abordar o desenvolvimento das rotinas computacionais ou as configurações adotadas em softwares simuladores, para facilitar procedimentos futuros, como eventuais manutenções e readequações do modelo.

g) Etapa 7 – Selecionar o projeto experimental adequado

O experimento de simulação consiste em testes nos quais alterações significativas são realizadas em variáveis de entrada do modelo proposto com o objetivo de observar e identificar as causas das alterações nas medidas de desempenho. Logo, é necessário verificar quais dados são necessários (em que formato e em que quantidade) e escolher uma medida de desempenho, algumas variáveis de entrada que são susceptíveis de influenciar e os níveis de cada variável de entrada. Documentar o projeto experimental.

h) Etapa 8 – Estabelecer condições experimentais para as corridas

Obter informações precisas e em quantidade satisfatória a partir de cada corrida experimental. Determinar se o sistema é estacionário ou

dinâmico, através da observação do comportamento do desempenho do sistema com o avanço do tempo. Definir a extensão da simulação (quando se deve interrompê-la), o número de execuções independentes, o tamanho da amostra, o número de corridas para cada configuração do sistema. Selecionar condições iniciais adequadas para o modelo de simulação. Identificar os dados de saída com maior probabilidade de serem correlacionados.

i) Etapa 9 - Realizar simulações

Realizar a execução conforme as etapas 7 e 8 descritas.

j) Etapa 10. Interpretar e apresentar os resultados

Devem-se calcular, nessa etapa, as estimativas numéricas (como médias, desvios padrão, valor mínimo, valor máximo e intervalos de confiança) da medida de desempenho em análise para cada configuração de interesse. Atentar para as técnicas estatísticas utilizadas para dados autocorrelacionados (na simulação, os dados podem não ser independentes e identicamente distribuídos, como exigido pela maioria das técnicas de inferência estatística). Os pacotes de simulação, em geral, fornecem esses recursos. Deve-se, ainda, realizar testes de hipóteses sobre o desempenho do sistema e construir interfaces gráficas (por exemplo, gráficos de pizza, histogramas) dos dados de saída. Documentar resultados e conclusões.

k) Etapa 11 – Recomendar ações adicionais

Através da realização de experiências adicionais, pode-se aumentar a precisão e reduzir a tendência de estimadores, para realizar análises de sensibilidade, etc.

l) Etapa 12 – Implementação

Nesse estágio, os resultados da simulação apresentam confiabilidade satisfatória para a previsão do comportamento do sistema real,

permitindo análises de novas condições operacionais, otimização do processo e treinamento de operadores.

Durante o processo de desenvolvimento de modelos (abstrato, conceitual, computacional e operacional) devem-se observar alguns princípios básicos (INGHAM et. al., 2008;SAVORY, 1994), a saber:

- Modelos matemáticos representam apenas de forma aproximada o comportamento de processos reais, os quais são extremamente complexos e, com frequência, apenas parcialmente compreendidos;
- Modelagem é uma metodologia de desenvolvimento contínuo, que deve ser iniciada conceitualmente de forma simples com adição posterior de complexidades relevantes;
- As relações sequenciais de causa-efeito entre processos individuais são fundamentais para a interpretação (teórica) dos resultados da simulação do modelo;
- Os modelos devem ser realistas e robustos.

Dimian (2003) e Fowler (2004) discutem em seus trabalhos metodologias para a resolução de problemas de simulação dinâmica aplicada em processos industriais.

5.5 VERIFICAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MODELOS

Para assegurar a fidelidade entre o modelo e o sistema real em análise, a verificação e validação do modelo são atividades de grande importância.

Os métodos de verificação e validação podem ser informais, estáticos, dinâmicos, simbólicos, restritivos e formais. A descrição completa desses procedimentos pode ser encontrada nos trabalhos de Balci (2010; 2008 e 1995), Sargent (2005) e Centrano (1996).

Nos itens a seguir são apresentadas breves observações acerca das atividades de Verificação e Validação de modelos.

5.5.1 Verificação

Corresponde à metodologia para determinar se o modelo funciona segundo o pretendido. Trata-se, portanto, do processo de depuração do modelo (computacional) realizado a fim de certificar que sua formulação conceitual foi corretamente transcrita através de linguagens de computação ou pelo de um software de simulação.

Durante essa etapa, recomenda-se (SARGENT, 2005; CENTENO, 1996):

- Adotar boas práticas de programação;
- Testar cada componente principal (intermediário) do modelo, realizando análises (estatísticas, por exemplo) das respostas para entradas variadas;
- Comparar (através de testes estatísticos) as saídas finais do modelo de simulação com resultados analíticos;
- Sempre que possível utilizar animações para facilitar a visualização do comportamento do modelo.

5.5.2 Validação

Corresponde ao processo de averiguação do modelo proposto quanto à sua capacidade de representar adequadamente (de forma contínua e consistente) o sistema real (SARGENT, 2005; CENTENO, 1996). Devem-se questionar empiricamente as considerações estruturais do modelo e as eventuais suposições acerca dos dados utilizados. Métodos mais sofisticados de validação de modelos requerem a utilização de algumas ferramentas analíticas como a Teoria das Filas (CENTENO, 1996).

Durante essa etapa, recomenda-se (SARGENT, 2005):

- Obter dados reais do sistema, que podem ser escassos ou abundantes;

- Realizar testes simples de comparação entre dados reais e simulados (gráficos, teste de Schruben-Turing e teste t);
- Realizar testes estatísticos baseados em análise de regressão para averiguação de correlação positiva entre as respostas reais e simuladas;
- Executar análises de sensibilidade e de riscos.

5.6 SOFTWARES DE SIMULAÇÃO

Existem centenas de produtos de simulação no mercado. Os pacotes para simulação dinâmica de processos associados a *softwares* de larga escala comercial encontrados atualmente são poderosos e contém procedimentos matemáticos altamente sofisticados. Essas ferramentas são capazes de resolver tanto as condições iniciais de estado estacionário, quanto as posteriores alterações dinâmicas do sistema (INGHAM, 2008; FOWLER, 2004; MARIA, 1995). A Figura 5.3 apresenta algumas classificações de pacotes de simulação.

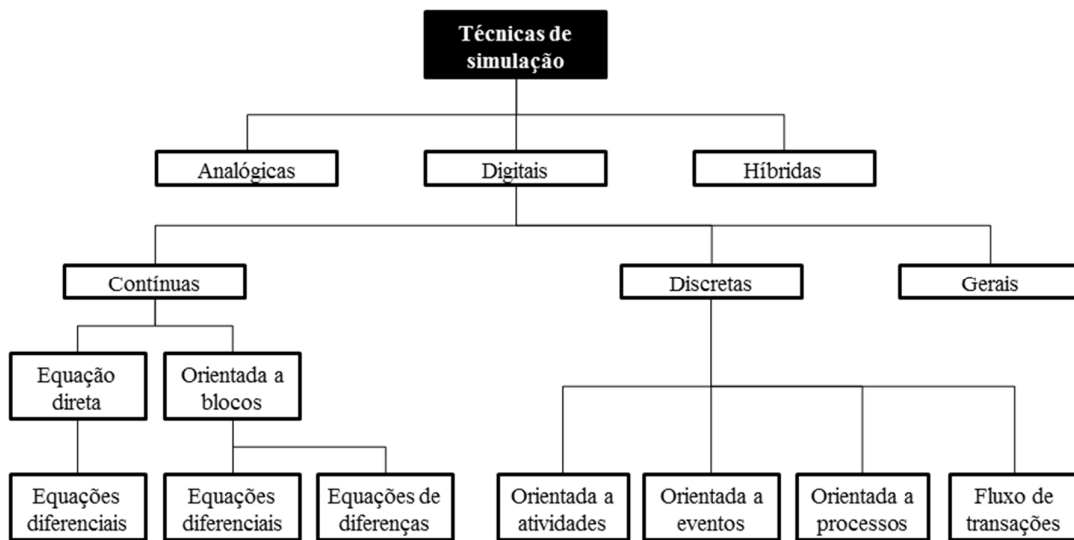


Figura 5.3 – Esquema de classificação de pacotes de simulação. Fonte: CENTENO, 1996 (Adaptada)

A seleção do *software* mais adequado deve ser realizada graduando-se as características desses produtos de acordo com os requisitos do projeto de simulação. (INGHAM, 2008; FOWLER, 2004; MARIA, 1995)

No item a seguir são apresentadas algumas características do software de simulação dinâmica empregado no presente trabalho.

5.6.1 Simulador dinâmico de processo Dynsim[®]

Atualmente, alguns dos simuladores comumente disponíveis são o Petro-SIM (Profimatics, KBC Advanced Technology), o OmegaLand (Yokogawa), o AudySim (Trident) e o gPROMS (PSE), INDISS (RSI), dentre outros. Entretanto, historicamente, apenas três softwares conquistaram partes consideráveis do mercado: o Dynsim[®] da SimSci-Esscor, uma unidade operacional da Invensys Operations Management, o HYSYS, originalmente desenvolvido pela Hyprotech e o ASPEN, da Aspen Technology. Este foi o cenário até 2004, quando a Aspen Technology adquiriu a Hyprotech e, portanto, o HYSYS, dando início a alterações na configuração do mercado (FABBRI et. al., 2010).

O Dynsim[®] foi desenvolvido no *Institute for Kemiteknik, The Technical University of Denmark*, Lyngby, Dinamarca, e tem uma estratégia de simulação altamente estruturada e flexível que permite obter vantagens das necessidades particulares de um problema de simulação específico (GANI, 1992).

Esse simulador utiliza princípios primários de equipamentos de modelos e dados termodinâmicos com o objetivo de gerar resultados precisos e confiáveis, principalmente para as indústrias de hidrocarbonetos, e permite a utilização do mesmo modelo nas atividades de projeto de processos, avaliação de controle, treinamento de operadores e análises de requisitos operacionais (INVENSYS, sem data). É um simulador dinâmico orientado a equações que pode ser utilizado, de modo flexível, para resolver problemas de simulação relacionados ao projeto e à análise de processos químicos (GANI, 1997; GANI, 1992). Ele oferece integração fácil entre a simulação dinâmica e em estado estacionário durante o estudo de vários tipos de sistemas industriais e permite a utilização de estratégias específicas de simulação para o problema abordado, uma vez que nem todas as suas características são necessárias para a resolução de um dado problema (GANI, 1992).

Dentro da classificação apresentada na Figura 5.3, o Dynsim[®] apresenta-se como um simulador de processos dinâmico do tipo *modo misto*, uma vez que ele permite utilizar as seguintes funcionalidades (GANI, 1997; GANI, 1992):

- Unidades (entidades) dinâmicas ou não dinâmicas;
- Modos de simulação dinâmicos ou estacionários;
- Modos de solução EDA (resolução de um conjunto de equações diferenciais-algébricas) ou EDO (resolução de um conjunto de equações diferenciais ordinárias mais procedimentos para equações algébricas).

Esse simulador contém modelos internos construídos para várias operações unitárias, dentre elas (GANI, 1997; GANI, 1992):

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Tanque de mistura; • Separador/evaporador/condensador flash; • Coluna de destilação; • Reatores CSRT e PFR; • Aquecedor de gás; | <ul style="list-style-type: none"> • Trocador de calor; • Misturador de linhas; • Divisor de linhas; • Condicionador de estado • Decantador. |
|---|---|

Na Figura 5.4 e Figura 5.5 são apresentadas as telas principal e secundárias *software* Dynsim[®] e suas respectivas descrições.

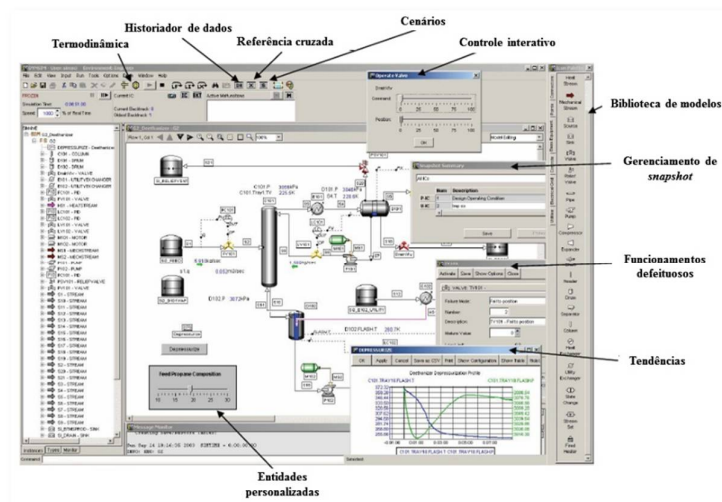


Figura 5.4 – Tela principal do simulador. Fonte: INVENSYS, sem data (Adaptada)

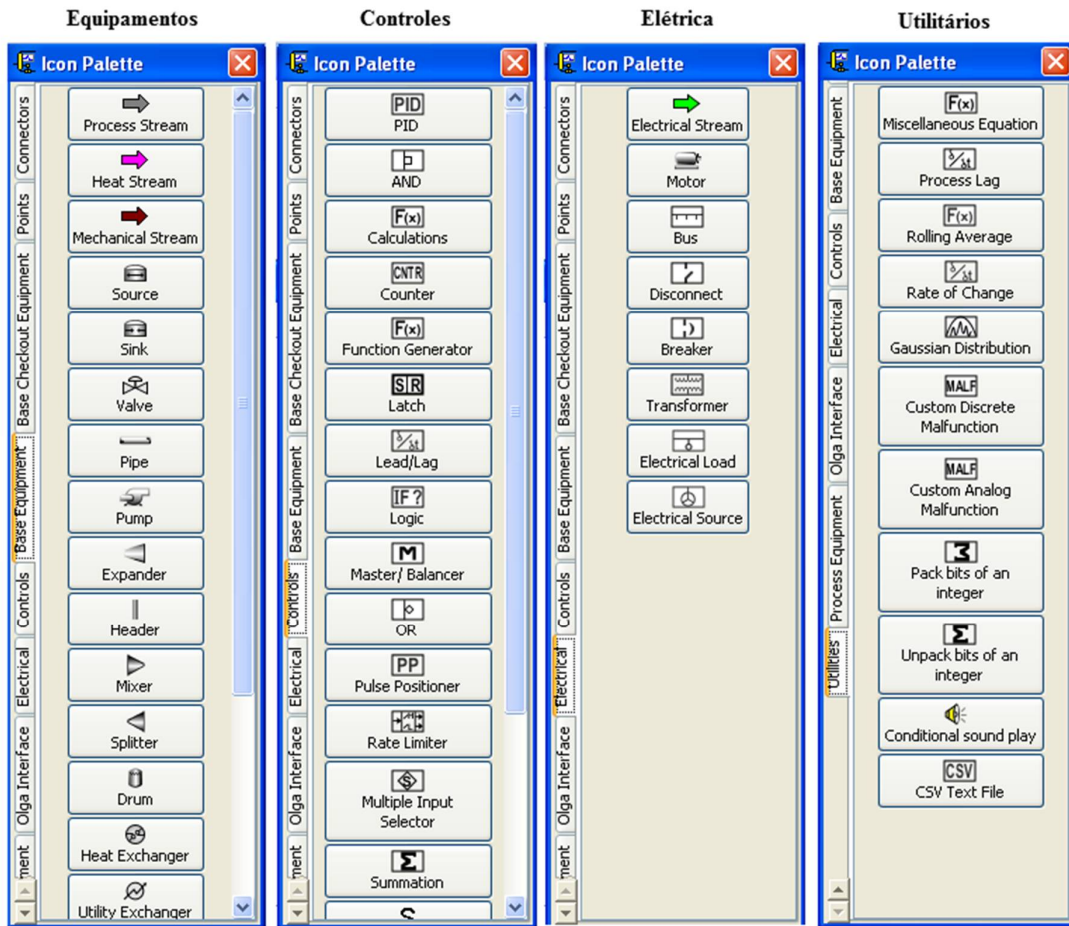


Figura 5.5 – Telas secundárias para seleção de unidades modulares. Fonte: INVENSYS, sem data (Adaptada)

Dentre as características do simulador, a sua possibilidade de estabelecer conexão com componentes externos como, por exemplo, o aplicativo Excel[®] merece destaque. No presente trabalho, pois, esta funcionalidade foi avaliada, a fim de buscar compreender como esse tipo de integração é realizada no simulador.

PARTE III
METODOLOGIA

6 METODOLOGIA DE TRABALHO

Apesar da característica essencialmente acadêmica deste trabalho, o principal produto advindo do mesmo (a proposição de um procedimento sistematizado para a elaboração de modelos de simulação dinâmica de processos) apresenta aplicação direta em uma unidade industrial de refino de petróleo específica.

Realizando um paralelo com o âmbito de projetos, um trabalho acadêmico como o que se apresenta é um produto único e singular; e possui início, meio e fim. Logo, essa dissertação pode ser considerada como parte integrante de um projeto de engenharia.

De acordo com o guia de gerenciamento de projetos PMBOK® (do inglês, *Project Management Body of Knowledge*), o ciclo de vida de um projeto possui cinco fases distintas, a saber (PMI, 2008):

- Iniciação;
- Planejamento;
- Execução;
- Monitoramento e Controle;
- Finalização.

A seguir apresenta-se a metodologia empregada neste trabalho de acordo com as fases de projeto supracitadas.

6.1 INICIAÇÃO E PLANEJAMENTO

O ponto de partida deste trabalho se deu pela identificação dos pontos a serem investigados, delimitação do escopo do trabalho de pesquisa, seleção de um estudo de caso para aplicação e validação do produto desenvolvido.

Juntamente com uma equipe de profissionais da unidade industrial envolvida, foi possível verificar que apesar dos benefícios associados ao emprego de simuladores dinâmicos de processo, a carência de conhecimento especializado dos *softwares* de simulação é um fator limitante para o uso eficiente destas ferramentas. Frente a este fato, ficou definido como o escopo de abrangência deste trabalho a investigação das funcionalidades básicas de um *software* de simulação dinâmica a fim de fornecer o embasamento mínimo necessário para a construção de modelos dinâmicos de modo sistematizado, eficiente e suficientemente robusto para se descrever o comportamento real do sistema avaliado.

Entende-se como funcionalidades básicas ferramentas destinadas às seguintes questões:

- Cadastramento de componentes (incluindo *pseudo-componentes*, para o caso de determinadas frações do petróleo);
- Determinação das unidades de engenharia associadas a cada tipo de variável;
- Escolha de correlações termodinâmicas apropriadas ao modelo avaliado;
- Identificação dos blocos de simulação pré-definidos no *software* relativos aos principais equipamentos encontrados na indústria do petróleo;
- Disponibilidade de interface do simulador com elementos externos (planilhas eletrônicas, banco de dados, sistemas supervisórios e sistemas de controle, por exemplo).

A partir da investigação das ferramentas comumente observadas nos simuladores dinâmicos de processos, foi proposta a elaboração de um modelo para a etapa de purificação de hidrogênio de uma unidade de UGH existente na planta industrial estudada. A escolha deste sistema como estudo de caso deu-se, principalmente, por dois motivos: tratar-se de um processo cujos fenômenos físicos

e químicos envolvidos podem ser descritos com relativa simplicidade, além do fato da unidade industrial já possuir modelos consolidados das etapas de processo que antecedem a purificação de hidrogênio da UGH em questão. Dessa forma, a aplicação da metodologia de elaboração de modelos dinâmicos ora proposta para o estudo de caso pode servir como embasamento prático e teórico para a integração dos modelos existentes a fim de se obter um modelo único da Unidade de Geração de Hidrogênio.

O Sistema de Purificação de Hidrogênio selecionado é composto por 6 (seis) colunas de adsorção que operam ciclicamente, conforme as etapas básicas descritas no item 3.4.2.5, a saber:

- Adsorção;
- Despressurização no sentido do fluxo de adsorção;
- Despressurização no sentido contrário ao fluxo de adsorção;
- Purga;
- Repressurização.

Sob condições normais de operação, o sistema ora analisado apresenta 2 estágios nas etapas de pressurização/despressurização, aumentando o grau de complexidade do mesmo. Quando analisado sob a ótica da modelagem e simulação do sistema real, tais subetapas contribuem substancialmente para a elevação da dificuldade de representação dos ciclos de operação integrada de todos os equipamentos. A Figura 6.1 apresenta, esquematicamente, o sequenciamento das etapas de operação experimentadas por uma coluna específica durante um ciclo completo do sistema. Conforme pode ser visto na figura, o numeral indicado corresponde ao estágio da etapa em que o equipamento se encontra e o termo apresentado entre parêntesis informa o sentido do fluxo da corrente de $H_{2(g)}$ ou de impureza. No bloco **Equalização 1 (fornece)**, por exemplo, pode-se prontamente verificar que a coluna de adsorção encontra-se no seu primeiro estágio de liberação de hidrogênio purificado, sendo a corrente gasosa direcionada para outro equipamento do sistema. Logo, conclui-se que o *status* da coluna neste instante de tempo é o de **Despressurização no sendo do fluxo de adsorção (subetapa 1)**.

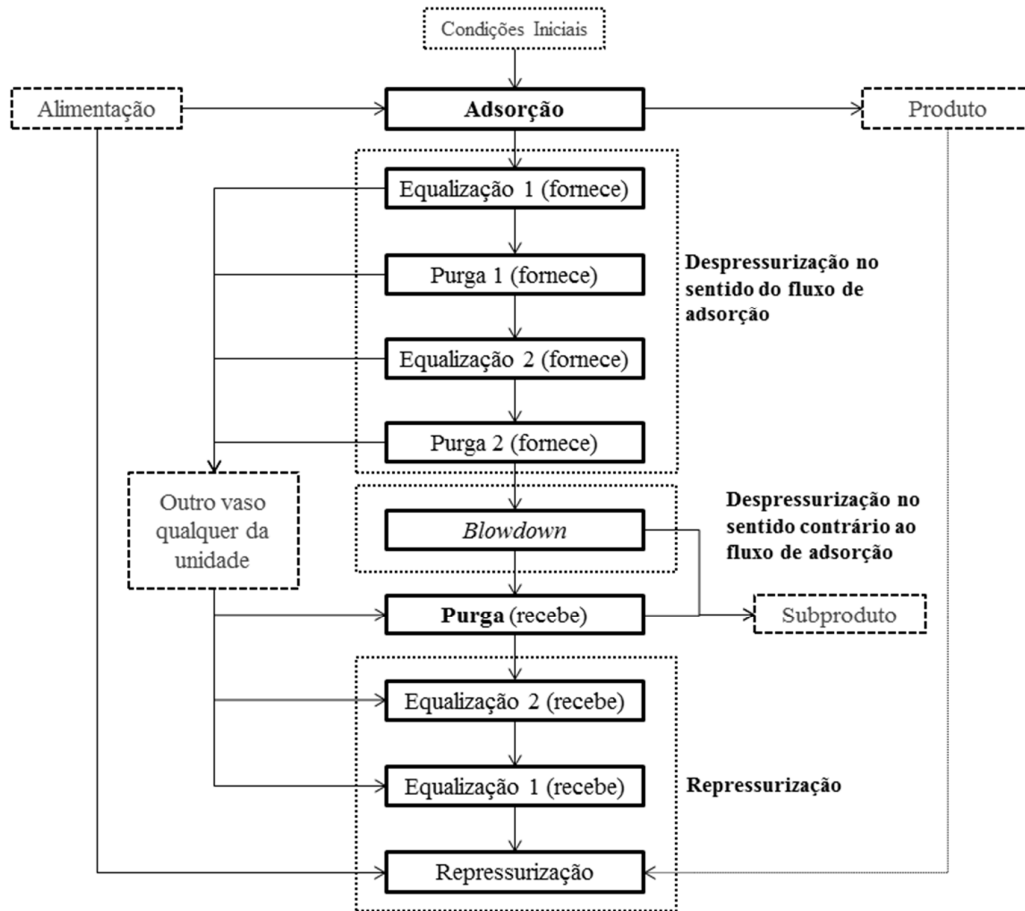


Figura 6.1 – Etapas de operação de uma coluna de adsorção durante um ciclo do sistema.

Cada vaso do sistema de purificação de PSA possui 5 (cinco) válvulas para o controle do fluxo das correntes gasosas, sendo uma para a linha de alimentação, uma para a linha de purga (ou *blowdown*), uma para a linha de produto e outras duas para as linhas de comunicação entre vasos de adsorção (utilizadas nas etapas de equalização e purga). O esboço do fluxograma do processo da unidade de PSA estudada está representado na Figura 6.2. Observa-se que essa unidade possui uma corrente de entrada e duas correntes de saída, sendo que aquela representada na porção superior do desenho é a linha de produto purificado e, conseqüentemente, a inferior relativa à linha de gás de purga. O vaso que recebe o gás de purga tem como função homogeneizar e redirecionar esta corrente gasosa para os queimadores do forno de SMR e para o sistema de tocha da refinaria.

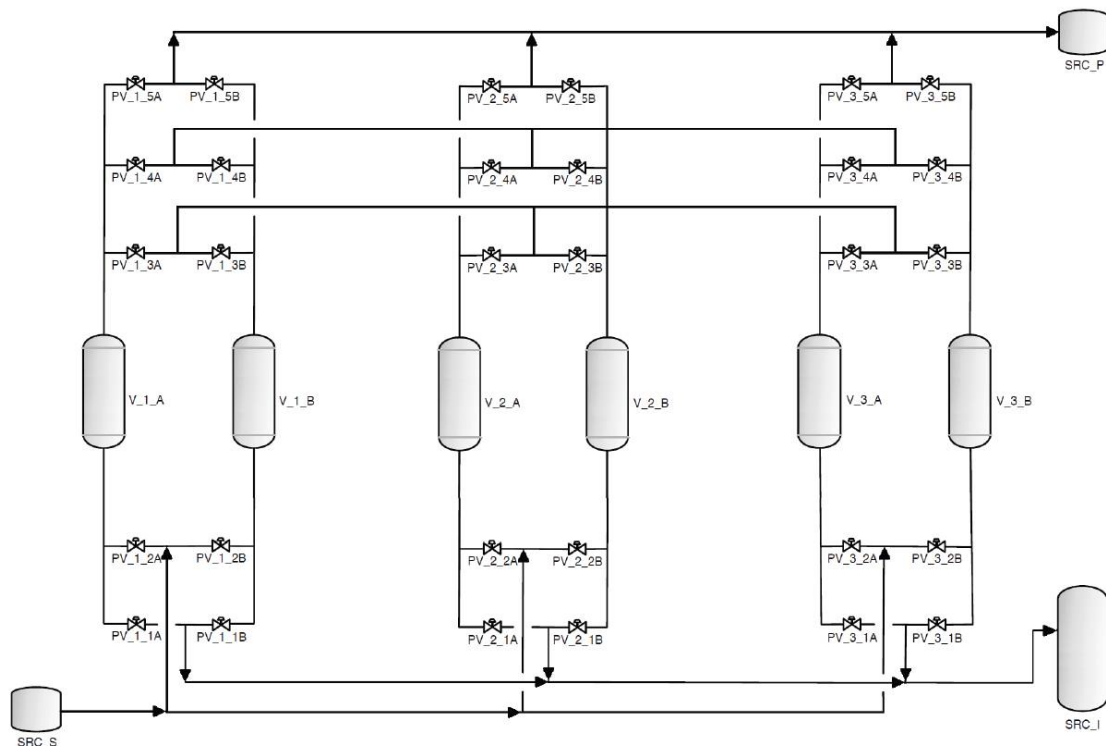


Figura 6.2 – Croqui do fluxograma do processo da unidade de PSA estudada.

No presente trabalho, o simulador dinâmico de processos *Dynsim*[®] foi utilizado como *software* para a elaboração do modelo do estudo de caso e, conseqüentemente, como suporte para o desenvolvimento da metodologia proposta. Além das características do simulador apresentadas na seção 5.6.1, sua escolha como *software* de trabalho ocorreu devido à disponibilidade de licenças no Laboratório de Processos Industriais do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG, à qual esta pesquisa encontra-se vinculada.

6.2 EXECUÇÃO

A atividade de elaboração de um modelo de simulação de processos industriais requer o domínio de diferentes habilidades da equipe de desenvolvimento, tais como o conhecimento do processo investigado e a capacidade de manejar ferramentas computacionais. Assim, foram executadas as seguintes macro atividades:

- Revisão bibliográfica do processo de geração de hidrogênio;
- Investigação das funcionalidades do simulador dinâmico;
- Identificação e levantamento de dados de processo requeridos para a elaboração do modelo;
- Desenvolvimento do modelo dinâmico da unidade estudada.

A partir da execução dessas atividades foi possível, então, identificar os principais pontos que devem ser considerados para que se possa construir modelos dinâmicos de forma sistematizada.

Na atividade inicial de busca por informações técnicas e teóricas associadas ao tema estudado, uma vasta literatura foi consultada e criteriosamente analisada com o intuito de se delimitar os marcos fundamentais do estudo executado. O conhecimento ora adquirido foi de capital importância para o planejamento e execução das etapas práticas subsequentes do trabalho.

Concomitantemente à revisão bibliográfica, teve início a etapa de avaliação das funcionalidades do simulador de processos adotado. Num primeiro momento, foi analisada a documentação relacionada ao *software* de simulação dinâmica Dynsim[®], de modo a identificar suas principais características operacionais. À medida que foram se consolidando os conhecimentos acerca do processo de geração de hidrogênio, da avaliação de sistemas dinâmicos, assim como das características relativas ao modo de trabalho do simulador, tornou-se possível elaborar os primeiros modelos direcionados ao estudo de caso analisado.

Nesta etapa da execução do trabalho, foi possível atingir um grau de maturidade do projeto tal que fosse possível identificar as informações básicas necessárias para a construção do modelo. Os seguintes itens são exemplos de dados básicos associados ao processo que foram identificados como necessários para a elaboração do estudo de caso:

- Funcionamento da planta selecionada como estudo de caso;
- Fluidos envolvidos no processo;
- Composição das linhas de processo;
- Dados de vazão de operação;

- Dados de temperatura de operação;
- Dados de pressão de operação;
- Dados de massa específica dos componentes;
- Capacidade e informações dimensionais dos equipamentos.

De modo geral, as informações de engenharia listadas acima puderam ser adquiridas, quando disponíveis, a partir de documentos de projeto (fluxogramas de processo, fluxogramas de engenharia, folhas de dados de instrumentos, folhas de dados de equipamentos, memórias de cálculo, memoriais descritivos de processo, manuais de operação, dentre outros) e sistemas de aquisição e armazenamento de dados da planta industrial.

De posse das referidas informações básicas, avançou-se para uma das etapas mais importantes onde foi elaborado o modelo do Sistema de PSA a unidade.

Assim como abordado no item 5.6.1, o simulador de processos Dynsim[®] possui uma grande variedade de unidades modulares referentes aos principais equipamentos encontrados em plantas de refino de petróleo. Para a reprodução do processo de PSA do sistema de purificação de hidrogênio estudado foi, então, verificada a necessidade de se trabalhar com os seguintes blocos de simulação:

- Válvulas (*Valve Blocks*);
- Fontes (*Source Blocks*)
- Modificadores de Composição (*Slate Change Blocks*);
- Misturadores de Corrente (*Mixer Blocks*);
- Divisores de Corrente (*Splitter Blocks*).

Na Figura 6.3 podem ser vistas imagens dos elementos gráficos que representam as quatro primeiras unidades modulares listadas acima. O elemento gráfico dos blocos de divisão de corrente é praticamente idêntico ao do misturador de correntes, salvo a diferença no primeiro há um ponto de entrada e duas de saída, e no último observam-se dois pontos de entrada e um de saída. As funcionalidades e importância dessas unidades modulares para o modelo serão discutidas no item 7.2.2.1.

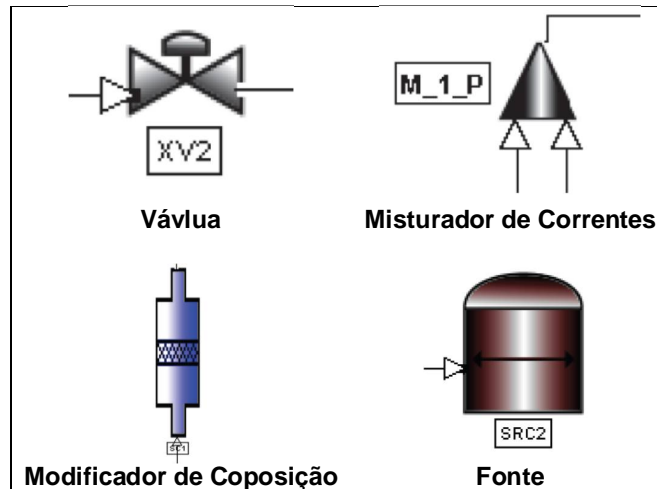


Figura 6.3 – Elementos gráficos das unidades modulares utilizadas para a construção do modelo do sistema PSA estudado

Em função da característica de operação cíclica do sistema (como abordado no item 3.4.2.5), especial atenção foi dada para a elaboração de uma lógica de abertura e fechamento das válvulas que controlam o *status* de operação de cada vaso de adsorção ao longo do tempo. Seu desenvolvimento baseou-se nos tempos observados na planta para a operação de cada etapa do ciclo do sistema de PSA.

Para a realização de tal atividade, foram utilizadas ferramentas adicionais presentes no simulador. Dentre estas, destacam-se as seguintes:

- Cenários de Operação (*Scenario*);
- Gráficos de Tendência (*Trends*);
- Pontos Autônomos (*Standalone Points*);
- Motor de Simulação (*Engine*);
- Monitoração da Simulação (*Monitor*);
- Monitoração de Desempenho de Máquina (*System Health Monitor*);

Assim como no caso das unidades modulares, as ferramentas indicadas acima serão discutidas no item 7.2.2.1.

Apesar do *software* Dynsim[®] ter sido empregado como ferramenta padrão para a construção do modelo e simulação dinâmica da unidade, é importante frisar que o produto deste trabalho de pesquisa é de caráter geral e pode ser aplicado a quaisquer outros simuladores de processo disponíveis no mercado.

Durante a elaboração do modelo, devido a particularidades do simulador, foi identificada a necessidade de utilização de um bloco de simulação externo para se descrever o fenômeno de adsorção no equipamento de PSA. Para tal, dado que o Dynsim[®] possui a funcionalidade de poder ser integrado facilmente com o *software* Excel[®], foi considerada a utilização deste último (como o auxílio de ferramentas de programação em VBA) para se representar o fenômeno de adsorção.

A partir dos conceitos fundamentais apresentados no capítulo 4, com o suporte de dados experimentais obtidos na literatura e informações reais da planta operacional, foi possível desenvolver um modelo simples e com relativa fidelidade o sistema estudado.

Visto que o fenômeno de adsorção é representado por um conjunto de equações diferenciais parciais (como apresentado nos itens 4.4 e 4.5), a estratégia adotada para a solução do sistema foi realizar a discretização das equações em relação ao tempo e, em seguida, resolver numericamente as equações diferenciais ordinárias resultantes pelo método de diferenças finitas. Curvas de concentração dos componentes na fase gasosa e sólida em função do tempo foram traçadas para avaliação qualitativa da consistência do modelo.

Estas duas últimas atividades (elaboração das lógicas de abertura/fechamento das válvulas de controle e desenvolvimento de um modelo para predição do fenômeno de adsorção) podem ser consideradas como os pontos de maior dificuldade dentre as etapas que constituíram a fase de execução deste trabalho de pesquisa. Maiores detalhes acerca destas atividades serão apresentadas no item 7.2.

Após a finalização da criação do modelo, seguiu-se à verificação da consistência do mesmo. A principal atividade executada para a validação foi a comparação dos resultados obtidos a partir da simulação com os dados operacionais da planta real.

6.3 MONITORAMENTO E CONTROLE

Com o intuito de monitorar e controlar o desenvolvimento das atividades previamente estabelecidas foram realizados encontros quinzenais entre a equipe envolvida com o projeto. Nessas oportunidades foi possível apresentar a evolução do trabalho, esclarecer dúvidas que foram surgindo ao longo da fase de execução, avaliar os resultados preliminares obtidos, assim como discutir e traçar estratégias para se alcançar os objetivos propostos.

6.4 FINALIZAÇÃO

O encerramento do ciclo de vida do projeto proposto dar-se-á após a integração do bloco externo desenvolvido para a representação do fenômeno de adsorção e o modelo da unidade de PSA construída no simulador de processos. Tal etapa, contudo, não será coincidente com o encerramento do presente trabalho dada às limitações temporais advindas de sua vinculação acadêmica.

É importante destacar, todavia, que a continuidade do ciclo de vida do projeto proposto já encontra pactuação para subsidiar trabalhos posteriores do Laboratório de Processos Industriais do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG por meio do Termo de Cooperação firmado entre a Universidade e a Unidade Industrial envolvida.

Cabe ressaltar, ainda, que em conformidade ao critério de sigilo das informações, o nome na Unidade Industrial foi omitida e os dados referentes à planta operacional foram descaracterizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo destina-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos a partir da execução das atividades previamente delimitadas no capítulo anterior.

Com o intuito de facilitar a apresentação dos resultados, estes encontra-se dividido em três itens principais, podendo ser compreendidos como frentes de trabalho distintas que se inter-relacionam mutuamente a fim de atingir os objetivos propostos.

No item 7.1 são apresentadas as orientações básicas sugeridas para a elaboração de modelos dinâmicos. No item 7.2 encontram-se os resultados obtidos para a simulação do sistema de purificação de hidrogênio, cujo modelo foi construído seguindo as diretrizes ora propostas, servindo de base para a validação da metodologia. No item 7.3, por sua vez, traz os resultados obtidos para a modelagem do processo de adsorção observado em colunas de PSA.

7.1 PROPOSTA METODOLÓGICA PARA MODELOS DE SIMULAÇÃO DINÂMICA

A partir da investigação das funcionalidades do simulador de processos Dynsim[®] e da análise crítica dos passos e premissas seguidos para a construção do modelo dinâmico do sistema de PSA analisado no estudo de caso deste projeto de pesquisa (tendo como base os conceitos apresentados no item 5.4), foi possível identificar a existência de cinco etapas sequenciais para a conclusão do processo de elaboração de modelos de simulação dinâmica, 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.

Cabe destacar, ainda, que dentro da etapa de elaboração do modelo dinâmico, foram identificadas quatro atividades principais. São essas etapas:

- 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 7.1, apresentada abaixo, traz um resumo das etapas para a elaboração de modelos dinâmicos dispostas conforme a ordem cronológica de realização das mesmas.



Figura 7.1 – Etapas para a elaboração de modelos dinâmicos de processos

Como pode ser visualizado acima, a aquisição das informações de engenharia e o ajuste dos parâmetros de equipamentos e sistemas especiais aparecem como atividades que podem ser realizadas paralelamente no ciclo de vida de projetos desta natureza.

Nos itens a seguir são discutidas as características e particularidades das etapas e atividades supracitadas.

7.1.1 Preparação das Informações Básicas

Esta etapa possui a peculiaridade de ser essencialmente conceitual. Sua execução de forma clara e focada é primordial para que se possam obter resultados alinhados aos objetivos propostos e expectativas de retorno.

São listados abaixo os pontos que devem ser avaliados na etapa de preparação das informações básicas para a modelagem e simulação do processo a ser investigado:

- Objetivo da simulação
- Resumo descritivo do processo
- Definir o limite de bateria da simulação (escopo de abrangência)
- Identificação dos equipamentos e elementos de tubulação a serem modelados
- Listar características das correntes de entrada e saída
- Listar outras características que influenciam ou determinam o processo

É de suma importância a definição dos objetivos da simulação. Dependendo do que se espera obter a partir da execução da simulação dinâmica do sistema, maior ou menor será o grau de complexidade do modelo. Caso se queira investigar a velocidade de propagação da frente de impurezas em uma coluna de PSA, por exemplo, devem ser levados em consideração uma grande quantidade de informações e considerações para que os resultados da simulação sejam condizentes ao comportamento real do sistema e a resposta do modelo seja confiável. Em contrapartida, no caso de modelos destinados à validação de lógicas de controle e treinamento de profissionais, determinados efeitos físicos e/ou químicos podem ser negligenciados do modelo sem perda da confiabilidade da simulação.

Seguindo nesta linha, faz-se mister definir o grau de simplificação aceitável no modelo e registrar todas as premissas adotadas para a elaboração do mesmo. Anexar um resumo simplificado do descritivo de processo pode ajudar nessa definição.

A identificação das fronteiras que delimitam o sistema a ser modelado é outro importante fator que deve ser alinhado de antemão. A marcação dos itens contemplados nos fluxograma de processo ou engenharia é uma opção para que se possa deixar claro qual é o escopo de abrangência do modelo/simulação.

Outro ponto importante diz respeito à identificação dos equipamentos e elementos de tubulação relevantes para o modelo, tais como bombas, vasos de pressão, trocadores de calor, válvulas de controle, dentre outros. Nesta fase do projeto, contudo, o processo de construção do modelo não se encontra suficientemente maduro para que se possa cadastrar as informações no simulador.

A identificação das linhas de processo e os componentes (sólidos e fluidos) que deverão ser simulados é importante para a eficiência na elaboração do modelo. Nessa etapa do processo é possível listar todas as propriedades relevantes à simulação que serão adquiridas na etapa seguinte.

7.1.2 Elaboração do Modelo

A elaboração do modelo, como previamente apresentado, pode se dar por quatro diferentes atividades. A seguir são apresentadas as características mais marcantes de cada uma destas atividades.

7.1.2.1 Configuração Básica do Modelo

Nessa atividade inicia-se a construção dos elementos primários do modelo, em que o fluxograma de blocos será desenhado no simulador.

Baixo encontram-se listadas as ações básicas para construção do modelo no simulador:

- Introdução das unidades modulares referentes aos equipamentos, válvulas, linhas de processo e elementos de instrumentação;

- Nomear os elementos de forma compatível com o sistema real;
- Formatar o *layout* do fluxograma desenhado no simulador;
- Iniciar a construção de mecanismos de interface externa (planilhas de transferência de dados, por exemplo);
- Inserir notas e comentários importantes para o entendimento do modelo;
- Listar os parâmetros de entrada necessários para as unidades modulares utilizadas;

É uma boa prática de trabalho organizar o modelo de acordo com o P&ID de referência. Essa prática auxilia no processo de verificação do modelo.

7.1.2.2 *Aquisição das Informações de Engenharia*

A atividade de aquisição das informações de engenharia destina-se basicamente à busca e coleta dos dados necessários ao preenchimento dos parâmetros das unidades modulares.

Conforme apontado no item 6.2, as informações de engenharia podem ser adquiridas, quando disponíveis, a partir de documentos de projeto e sistemas de aquisição e armazenamento de dados da planta industrial. Quando os dados requeridos não podem ser coletados diretamente da planta industrial a ser simulada, devem ser buscados os dados informados em catálogos de fornecedores e na literatura técnica/científica disponível.

Antes da utilização de quaisquer dessas informações, é de extrema importância, pois, que os mesmos sejam avaliados criticamente. O uso de dados inadequados farão com que os resultados esperados não sejam obtidos, por atuarem como uma fonte permanente de geração de erros no modelo.

7.1.2.3 Ajuste dos Parâmetros de Equipamentos e Sistemas Especiais

Visto que muitas equações utilizadas para a modelagem de equipamentos tendem a ser generalistas, o ajuste de parâmetros dos modelo (podendo ser empíricos) é uma importante atividade que deve ser avaliada antes de partir para a etapa de Verificação e Validação do Modelo.

São listadas abaixo algumas características que podem ser avaliadas para auxiliar na atividade de ajuste dos parâmetros dos equipamentos:

- Curvas de dimensionamento de bombas e compressores;
- Formato de tanque, vasos de pressão e reatores.

Em casos, o simulador utilizado pode não possuir determinados tipos de unidade modulares de equipamentos específicos. Nessas situações, pode ser viável o desenvolvimento (programação) de blocos especiais dedicados para a aplicação requerida.

Tanto para o ajuste de parâmetro de unidades modulares nativas do simulador, quanto para o caso de blocos desenvolvidos pelo usuário, uso de modelos de simulação auxiliares (externo ao modelo completo do sistema) é uma boa prática de trabalho. Com isso, garante-se que quaisquer alterações feitas não terão impacto direto em outros blocos similares presentes no modelo.

Assim que os ajustes estejam finalizados, é importante transmitir todas as informações para o modelo original.

7.1.2.4 Introdução das Informações de Engenharia no Simulador

Tão logo os dados de engenharia tenham sido coletados e organizados, estes devem ser inseridos nos campos de entrada (*input*) das unidades modulares presentes no modelo.

O método convencional de introdução dessas informações no simulador se dá via digitação dos valores. Entretanto, alguns simuladores atualmente encontrados no mercado possuem funcionalidades que permitam que os parâmetros de entrada do modelo sejam inseridos em batelada, poupando tempo para a realização da atividade de cadastramento e minimizando a possibilidade de introdução de valores inconsistentes causados pela digitação errônea dos mesmos. Para essas situações, devem ser consideradas as seguintes ações adicionais no procedimento de cadastramento de informações de engenharia:

- Tabulação dos parâmetros de entrada das unidades modulares identificados na atividade de configuração básica do modelo;
- Exportação dos dados tabulados para o simulador.

7.1.3 Verificação e Validação do Modelo

O principal objetivo desta etapa do processo de construção do modelo é certificar que o modelo está adequado e é capaz de representar o sistema real com relativa fidelidade e significância. É imprescindível neste momento estabelecer os testes aos quais o modelo deve ser submetido.

Exemplos de respostas que devem ser observadas durante a realização dos testes de verificação são apresentados abaixo:

- Transbordo ou esvaziamento de tanques;
- Variações anormais das propriedades dos materiais (temperatura, pressão, concentração, densidade, viscosidade, dentre outras que forem julgadas como importantes pela equipe de processo/modelagem).

Conforme já discutido no item 7.1.2.2, nessa etapa observa-se a importância do correto preenchimento das informações iniciais no modelo. Abaixo são apresentados alguns pontos importantes que devem ser observados nas unidades modulares:

- Consistência do modelo comparativamente aos fluxogramas de referência;
- Elevação dos bocais dos equipamentos;
- Diâmetro, comprimento e perda de carga das linhas;
- Parâmetros de ajuste dos equipamentos.

7.1.4 Execução do Modelo

Nesta etapa é possível rodar as corridas de simulação do modelo para que se avalie o comportamento da planta, buscando reproduzir condições de operação corriqueiras da instalação avaliada.

No caso de modelos voltados para o treinamento de operadores, perturbações ao sistema podem ser geradas propositalmente. São conhecidas no campo da simulação como *malfunctions* e podem ser pré-programadas, ou executadas conforme o comando do instrutor.

7.1.5 Documentação

Registrar as premissas, problemas, particularidades do sistema, dentre outras características, é de extrema importância, visto que esta constitui uma das principais ferramentas disponíveis para que seja possível reproduzir a construção do modelo e dar subsídio à transferência dos conhecimentos adquiridos a partir da execução do projeto.

7.2 MODELO DINÂMICO DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os resultados que são apresentados a seguir tem como objetivo testar, analisar e confirmar a viabilidade de se construir um modelo dinâmico a partir de uma metodologia de trabalho sistematizada pré-definida.

O modelo selecionado corresponde ao sistema de purificação de hidrogênio de uma UGH existente, que inicialmente foi analisado de forma geral e os filtros de adsorção tratados como elementos estáticos do tipo *caixa preta*. O estudo, elaboração e validação de um modelo dinâmico das colunas de PSA foram realizados em uma etapa posterior desse trabalho de pesquisa e os resultados obtidos são apresentados no item 7.3.

Sendo assim, o principal ponto que deve ser verificado para a validação do processo simulado baseia-se em sua capacidade de reproduzir dinamicamente o funcionamento das lógicas de abertura e de fechamento das válvulas que controlam os fluxos das correntes gasosas através do sistema de PSA. Outro ponto importante a ser observado está relacionado às variações dinâmicas das pressões internas das colunas de adsorção.

7.2.1 Preparação das Informações Básicas

A fim de que se possa concluir sobre a validade e eficiência da metodologia proposta, espera-se que o modelo de simulação dinâmica ora construído seja capaz de representar o sistema real da etapa de purificação de hidrogênio de uma determinada unidade de UGH de maneira suficientemente precisa.

Conforme apresentado na Figura 6.2, o escopo de abrangência do modelo construído corresponde a todo o sistema de purificação por PSA, compreendendo os seguintes equipamentos, elementos de tubulação e linhas de processo:

- Colunas de Adsorção;
- Vaso de Gás de Purga;

- Válvulas de Controle;
- Linha de gás de alimentação;
- Linha de gás de produto;
- Linha de gás de purga;
- Linhas de equalização de pressão.

O processo de PSA, como abordado no item 6, se dá de forma cíclica e é composto de cinco etapas básicas: (1) pressurização, (2) adsorção, (3) despressurização em co-corrente, (4) despressurização em contra-corrente e (5) purga. Cada uma das etapas do ciclo de operação, pois, podem ser verificadas a partir da configuração das válvulas de controle (abertas ou fechadas) associadas a cada coluna de adsorção.

A unidade virtual elaborada é composta por 6 colunas de adsorção interligadas entre si. Cada coluna de PSA, por sua vez, possui 5 válvulas para o controle de vazão das correntes de entrada e saída do equipamento, sendo uma para a linha de alimentação, uma para a linha de purga, uma para a linha de produto e outras duas para as linhas que promovem as equalizações de pressão.

A fim de se buscar uma representação mais próxima possível do arranjo físico real do sistema de PSA estudado, as colunas do modelo foram dispostos em 3 conjuntos contendo duas colunas cada; sendo a nomenclatura de cada equipamento conforme apresentado na Tabela 7.1

Tabela 7.1 – Nomenclatura das colunas de adsorção adotada no modelo.

Conjunto	Colunas
1	• V_1_A • V_1_B
2	• V_2_A • V_2_B
3	• V_3_A • V_3_B

O código adotado para identificação das válvulas, por sua vez, depende da coluna associada e de sua função. Na Tabela 7.2 são apresentadas TAG's de cada uma das válvulas presentes no modelo virtual.

Tabela 7.2 – Identificação das válvulas presentes no modelo.

Coluna Associada	Função				
	Purga	Alimentação	Equalização (linha 1)	Equalização (linha 2)	Produto
V_1_A	PV_1_1A	PV_1_2A	PV_1_3A	PV_1_4A	PV_1_5A
V_1_B	PV_1_1B	PV_1_2B	PV_1_3B	PV_1_4B	PV_1_5B
V_2_A	PV_2_1A	PV_2_2A	PV_2_3A	PV_2_4A	PV_2_5A
V_2_B	PV_2_1B	PV_2_2B	PV_2_3B	PV_2_4B	PV_2_5B
V_3_A	PV_3_1A	PV_3_2A	PV_3_3A	PV_3_4A	PV_3_5A
V_3_B	PV_3_1B	PV_3_2B	PV_3_3B	PV_3_4B	PV_3_5B
V_4_A	PV_4_1A	PV_4_2A	PV_4_3A	PV_4_4A	PV_4_5A
V_4_B	PV_4_1B	PV_4_2B	PV_4_3B	PV_4_4B	PV_4_5B
V_5_A	PV_5_1A	PV_5_2A	PV_5_3A	PV_5_4A	PV_5_5A
V_5_B	PV_5_1B	PV_5_2B	PV_5_3B	PV_5_4B	PV_5_5B
V_6_A	PV_6_1A	PV_6_2A	PV_6_3A	PV_6_4A	PV_6_5A
V_6_B	PV_6_1B	PV_6_2B	PV_6_3B	PV_6_4B	PV_6_5B

De acordo com o status de operação das colunas num certo instante de tempo, determinadas válvulas devem estar abertas e outras fechadas. As configurações das válvulas em função das etapas do ciclo de operação do sistema de PSA encontram-se listadas a seguir:

- **Adsorção:**

Durante a etapa de adsorção observa-se que as válvulas das linhas de alimentação e produto encontram-se totalmente abertas, ao passo que as demais válvulas de controle são mantidas fechadas.

- **Despressurização no sentido do fluxo de adsorção (sentido base-topo):**

Nessa etapa dois vasos comunicam-se através de uma linha de interconexão. A conexão entre as colunas se dá pela abertura da válvula

de uma das linhas de interligação dos equipamentos. As demais válvulas associadas ao equipamento em despressurização permanecem fechadas.

- **Despressurização no sentido contrário ao fluxo de adsorção (sentido topo-base):**

A válvula da linha de gás de purga é aberta, enquanto as demais permanecem fechadas.

- **Purga:**

Nessa condição de operação o vaso em análise mantém abertas as válvulas da linha de gás de purga e de uma das linhas de interconexão com outro equipamento. As demais válvulas permanecem fechadas.

- **Repressurização:**

Essa etapa do ciclo pode ser subdividida. Inicialmente o gás utilizado para a elevação da pressão interna é fornecido por outras colunas que se encontram na etapa de despressurização em co-corrente. Neste caso a válvula de uma das linhas de interligação é mantida aberta, enquanto as demais permanecem fechadas. Na repressurização final, apenas a válvula pertencente à linha de alimentação permanece aberta.

Na Figura 7.2 são apresentados arranjos esquemáticos em que podem ser verificados os *status* das válvulas de acordo com o estágio de operação da coluna de adsorção.

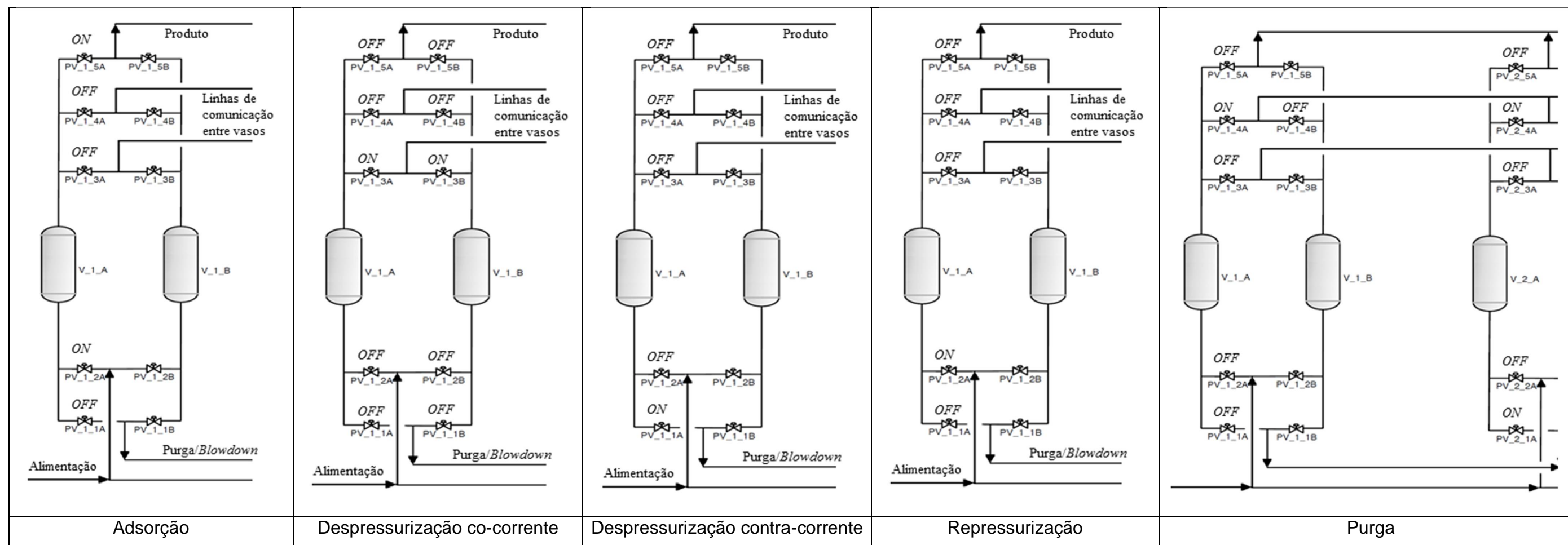


Figura 7.2 – Arranjo das configurações de válvulas conforme o status de operação da coluna de PSA

Outros requisitos e característica operacionais importantes que devem ser consideradas para a elaboração do modelo do sistema são:

- O gás de carga deve ser fornecido com um fluxo aproximadamente constante através da corrente de alimentação do processo;
- O produto, no caso o gás hidrogênio, deve ser fornecido a um fluxo constante com alto teor de pureza (em geral, o teor de gases contaminantes é inferior a 10 ppm);
- As correntes de gás de purga, provenientes das etapas de despressurização no sentido contrário ao fluxo de adsorção possuem variações cíclicas de vazão e de pressão, embora o fluxo de gás nessas correntes deva ser contínuo.
- Variações de vazão excessivamente rápidas devem ser evitadas, pois prejudicam o funcionamento do sistema.

Apesar de cada vaso operar em regime transiente durante o ciclo de PSA, pode ser verificado pelos requisitos acima que o volume de controle que engloba o sistema garante que o fornecimento de hidrogênio purificado ocorre de forma contínua (estado estacionário), cujas condições de vazão, pressão, temperatura e composição das correntes de entrada e de saída podem ser consideradas aproximadamente constantes.

7.2.2 Elaboração do Modelo

Nos itens a seguir encontram-se registradas as observações referentes a cada atividade executada durante a etapa de elaboração do modelo do sistema de PSA utilizado como estudo de caso.

7.2.2.1 Configuração Básica do Modelo

As condições operacionais da unidade de PSA necessárias para a realização da simulação referem-se à vazão, à pressão, à temperatura e à composição das correntes de alimentação, de gás de purga e de produto.

Para a construção do fluxograma foi identificada a necessidade de utilização das seguintes unidades modulares:

- 6 Modificadores de Composição;
- 30 Válvulas de Controle;
- 3 Fontes;
- 33 Misturadores/Divisores de Corrente.

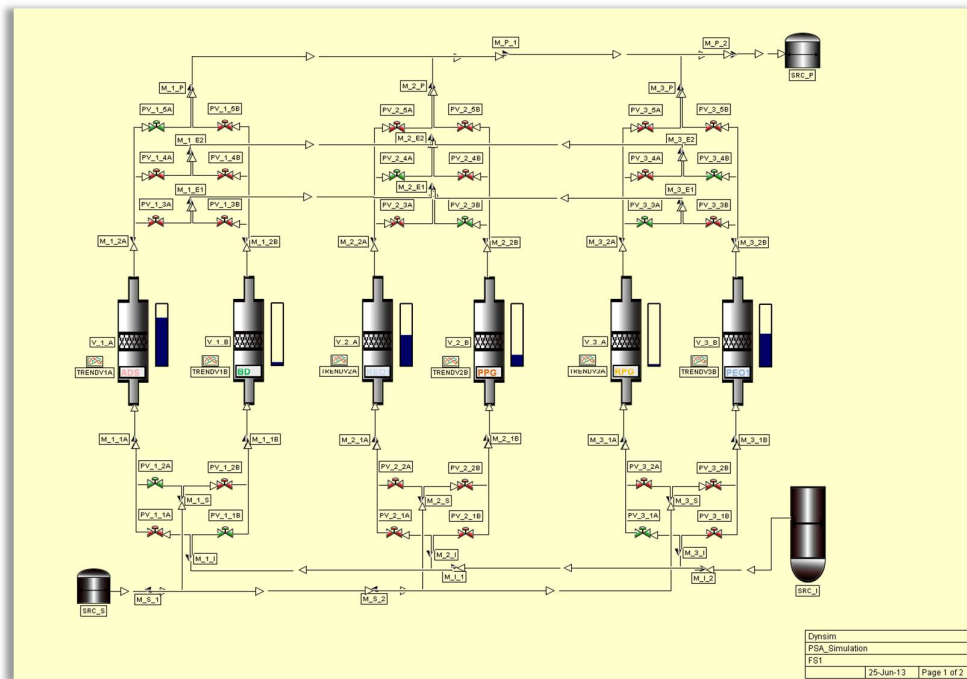


Figura 7.3 – Fluxograma do sistema de PSA desenvolvido no simulador de processo

A partir da análise das unidades modulares requeridos para a confecção do fluxograma do modelo, puderam ser identificadas todos os de entrada necessários para que o modelo pudesse ser executado. Tais parâmetros encontram-se listados na tabela abaixo.

Dentre as unidades modulares utilizadas no trabalho, as válvulas assumem o papel principal. São necessárias configurações específicas para a implementação da lógica de controle de válvulas. Essas configurações permitem que as válvulas simuladas no modelo sejam semelhantes às aquelas instaladas em campo. Dois campos merecem atenção no momento da configuração, a saber:

- **Valve Cv:**

É responsável pelo dimensionamento da válvula de controle.

É calculado através de propriedades do fluido (vazão, densidade, temperatura e pressão).

- **Reverse Flow Factor:**

Define se a válvula permitirá fluxo reverso, sendo essencial para as características de fluxo do ciclo PSA.

Para que a lógica de abertura e fechamento das válvulas seja implementada no modelo, verifica-se a necessidade de desenvolvimento de mecanismo especial dedicado a esta dinâmica.

7.2.2.2 Aquisição das Informações de Engenharia

A partir da coleta dos dados de processo em campo, foi possível determinar valores médios para as propriedades indicadas acima. Na Tabela 7.3 são apresentados os valores de concentração a serem verificados nos limites de bateria do modelo simulado.

Tabela 7.3 – Concentração dos gases de alimentação, purga e produto

Componente	Concentração (% vol.)		
	Alimentação	Purga	Produto
H_2	0,7585	0,3208	99,999
CO	0,0399	0,1125	0,0001
CO ₂	0,1641	0,0030	-
CH ₄	0,0312	0,4627	-

Os dados de vazão, temperatura e pressão podem ser observados nos gráficos apresentados na Figura 7.4, Figura 7.5 e Figura 7.6.

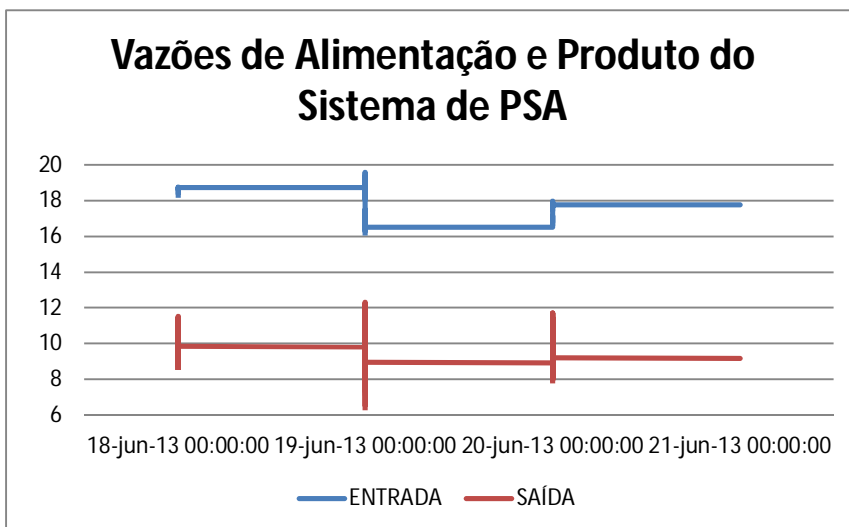


Figura 7.4 – Dados reais de vazão no limite de bateria do sistema analisado

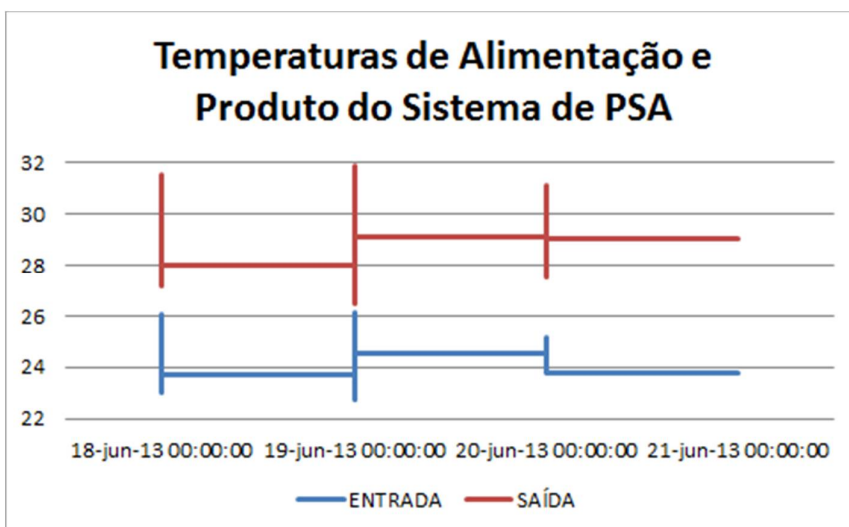


Figura 7.5 – Dados reais de temperatura no limite de bateria do sistema analisado

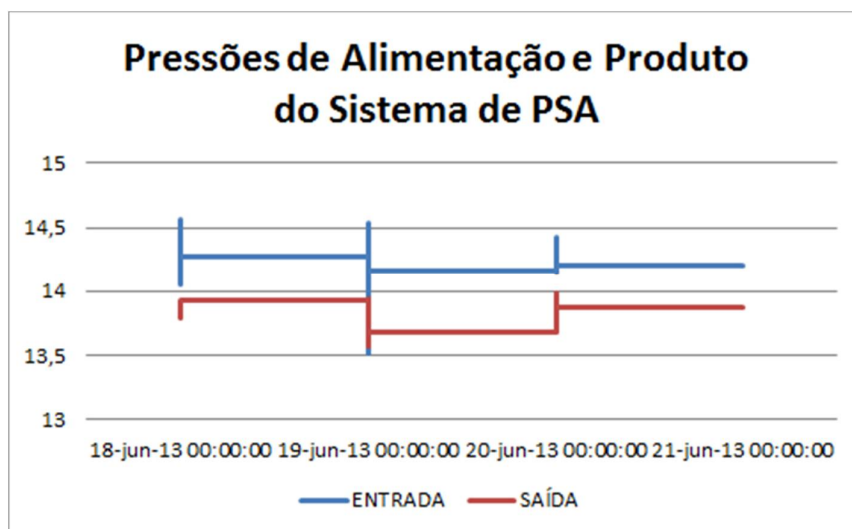


Figura 7.6 – Dados reais de pressão no limite de bateria do sistema analisado

Foram ainda levantados em campo dados referentes à pressão interna das colunas de adsorção e percentual de abertura das válvulas do sistema. Podem ser observados na Figura 7.7, os dados de pressão de um dos equipamentos. Devido às características operacionais do sistema, as demais colunas de adsorção apresentam comportamentos similares.

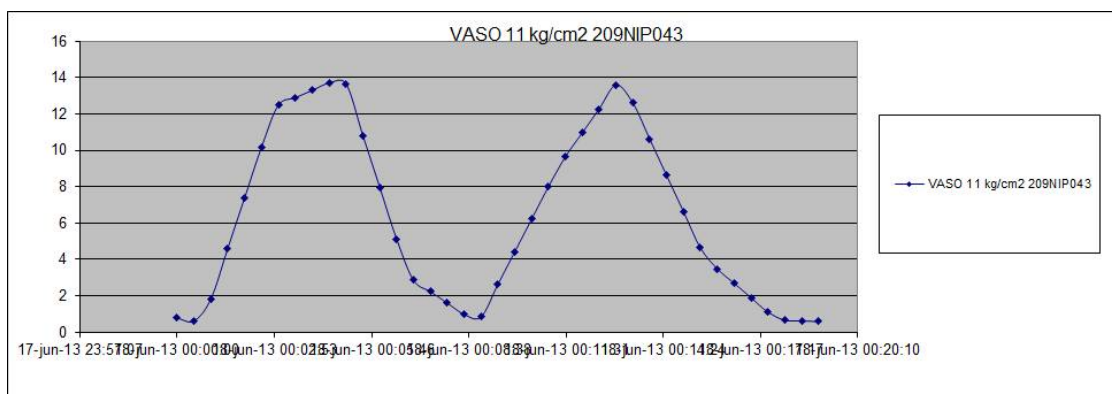


Figura 7.7 – Dados reais de pressão interna de uma das colunas de adsorção do sistema analisado

Tendo em vista a necessidade de representar a lógica das válvulas de controle, foram levantadas em campo os tempos de operação de cada etapa do ciclo de operação do sistema e PSA e, posteriormente, identificado o projeto de sequenciamento que governa o sistema. Os dados referentes aos tempos médios das etapas de operação podem ser visualizados na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 – Tempos das etapas do ciclo de operação da PSA

Etapa	Sigla	Mínimo	Normal	Máximo
Adsorção	ADS	70	-	252
Provendo Equalização 1	PEQ1	-	75	-
Purga Total	P	68	17	250
Provendo Purga 1	PPG1	68	75	250
Provendo Equalização 2	PEQ2	68	22	250
Provendo Purga 2	PPG2	68	22	250
<i>Blowdown</i>	BD	68	75	250
Recebendo Pruga	RPG	81	90	300
Provendo Equalização 2	REQ2	-	22	-
Recebendo Equalização 1	REQ1	68	17	250
Repressurização	REP	68	58	250

Na

Figura 7.8, encontra-se o projeto de sequenciamento das etapas do ciclo de operação do sistema avaliado. Os intervalos indicados pela letra H correspondem ao intervalo de tempo em que o equipamento deve ficar em modo de espera.

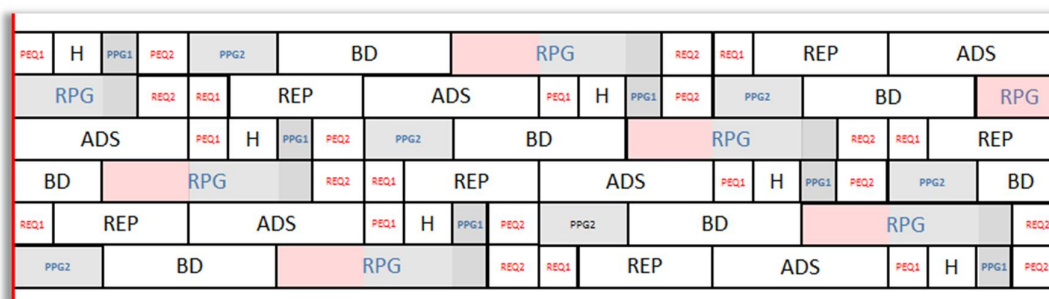


Figura 7.8 – Projeto de sequenciamento das etapas do ciclo de operação do sistema de PSA

7.2.2.3 Ajuste dos parâmetros de Equipamentos e Sistemas Especiais

O simulador dinâmico Dynsim[®], conforme descrito no item 5.6.1, possibilita a construção de fluxogramas de processo comandados por cenários (*scenarios*) virtuais.

Para atender aos requisitos do projeto de engenharia, uma série de cenários interdependentes no formato de módulos (blocos funcionais) foi criada, obedecendo às limitações de sintaxe e de estrutura de codificação do simulador. Devido à simplicidade da sintaxe e da estrutura organizacional disponível no *software*, foi necessária a elaboração de uma arquitetura de blocos de códigos relativamente complexa para abordar o problema em análise. Na Figura 7.9 está representada, de forma simplificada a arquitetura do sistema codificado.

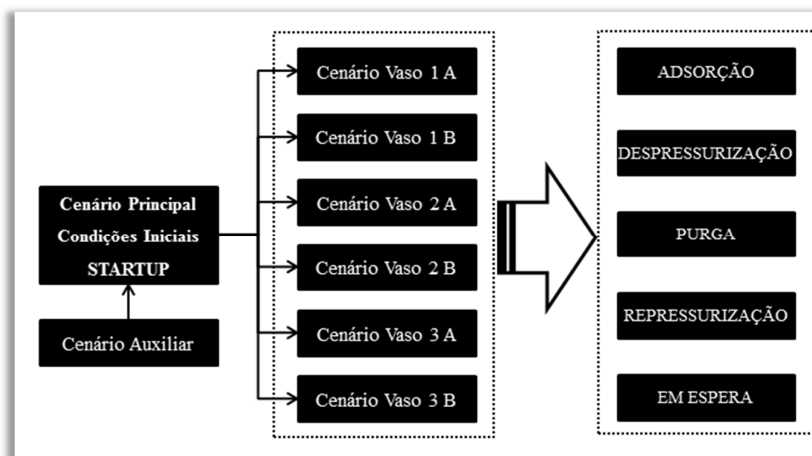


Figura 7.9 – Arquitetura simplificada do sistema de cenários codificados.

Um cenário principal (apresentado na Figura 7.10), apoiado por um cenário auxiliar de configuração do fluxograma de processo (*flowsheet*), é responsável pela partida (*start-up*) da operação normal automática simulada, estabelecendo as condições iniciais (etapas) para cada vaso e inicializando os cenários que controlam cada um deles individualmente. Cada vaso é iniciado em uma etapa, conforme o projeto de engenharia elaborado para a unidade de PSA simulada, representado na

Figura 7.8. Logo, o *status* de cada vaso na partida é:

- **Vaso 1A:** Equalização 1 – Provê.
- **Vaso 1B:** Purga – Recebe.

- **Vaso 2A:** Adsorção.
- **Vaso 2B:** Purga - Recebe (com atraso de partida para que sua operação não se inicie inadequadamente no meio de uma etapa de *blowdown*).
- **Vaso 3A:** Equalização 1 – Recebe.
- **Vaso 3B:** Purga 2 – Provê.

```

////////////////////////////////////
//
// INICIALIZANDO A SIMULAÇÃO:
RUN ;
//
// ABERTURA DAS VÁLVULAS DE CONTROLE ESCONDIDAS:
START SCENARIO HIDE_VALVES;
//
// DEFINIÇÃO DOS STATUS DOS VASOS PARA START-UP:
SET SV1A = 14;
SET SV1B = 20;
SET PC1B = 3;
SET SV2A = 13;
SET SV2B = 20;
SET PC2B = 3;
SET SV3A = 15;
SET SV3B = 19;
WAIT 10;
//
// INICIALIZAÇÃO DA OPERAÇÃO DOS VASOS:
START SCENARIO VESSELIA_PRESSURE;
START SCENARIO VESSELIA_SIMULATION;

```

Figura 7.10 – Trecho do código do cenário principal do modelo de simulação.

Os cenários de controle dos vasos de adsorção correm paralelamente entre si, aguardando sempre as condições adequadas de operação e obedecendo aos requisitos de projeto e às regras de simulação. Dessa forma, cada vaso executa as etapas operacionais de um ciclo PSA de forma contínua e ininterrupta, conforme demonstrado na Figura 7.11.

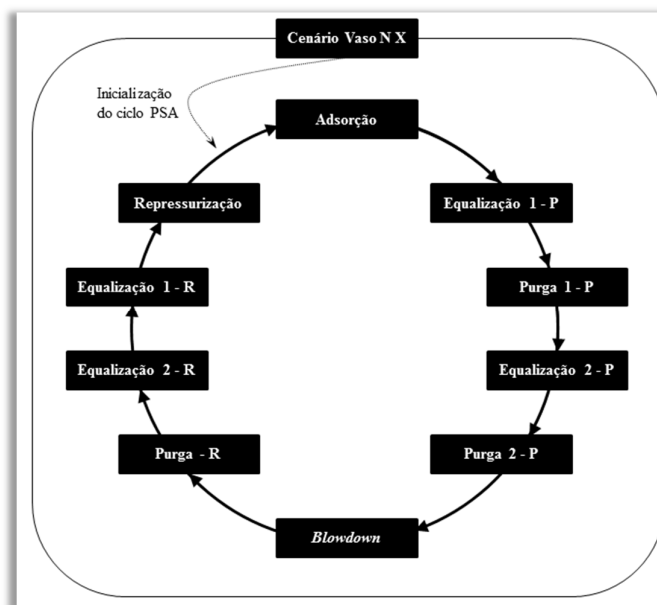


Figura 7.11 – Arquitetura dos cenários de operação da lógica de das válvulas de controle

Durante a codificação, é necessária a utilização de uma variável auxiliar capaz de descrever o *status* de cada vaso. Para essa finalidade, utilizaram-se os pontos autônomos (*standalone points*), que armazenam, dinamicamente, um número inteiro relacionado a cada um dos *status* dos vasos de adsorção, conforme Figura 7.12. A descrição da operação de recebimento de gás de purga é descrita por dois *status*, um definido na Figura 7.12 e outro, na Figura 7.14. Dessa forma, sabe-se em qual etapa cada vaso se encontra no processo da unidade PSA.

Status	ID	Sigla	Cor	Descrição
Desativado	1	DES		Unidade desativada
Repressurização	2	REP		Repressurização do vaso (recebe gás)
Adsorção	3	ADS		Etapa de adsorção (pressão constante)
Equalização 1 - P	4	PEQ1		Vaso provendo gás para a equalização 1
Equalização 1 - R	5	REQ1		Vaso recebendo gás para a equalização 1
Equalização 2 - P	6	PEQ2		Vaso provendo gás para a equalização 2
Equalização 2 - R	7	REQ2		Vaso recebendo gás para a equalização 2
Purga 1 - P	8	PPG		Vaso provendo gás para a purga 1
Purga 2 - P	9			Vaso provendo gás para a purga 2
Purga - R	10	RPG		Vaso recebendo gás para a purga
<i>Blowdown</i>	11	BD		Vaso provendo gás para etapa de <i>blowdown</i>
Aguard. repressurização	12	ESP		Aguardando para repressurização do vaso
Aguardando adsorção	13			Aguardando para início da etapa de adsorção
Aguardando EQ 1 - P	14			Aguardando para prover equalização 1 (fornece gás)
Aguardando EQ 1 - R	15			Aguardando para receber equalização 1 (recebe gás)
Aguardando EQ 2 - P	16			Aguardando para prover equalização 2 (fornece gás)
Aguardando EQ 2 - R	17			Aguardando para receber equalização 2 (recebe gás)
Aguardando purga 1 - P	18			Aguardando para prover purga 1 (fornece gás)
Aguardando purga 2 - P	19			Aguardando para prover purga 2 (fornece gás)
Aguardando purga - R	20			Aguardando para receber purga (recebe gás)
Aguardando <i>blowdown</i>	21			Aguardando a etapa de <i>blowdown</i> (recebe gás)

Figura 7.12 – Classificação das etapas de operação em função do status da coluna de PSA

Tipos de Purga - R	ID
Em espera	0
Operação	1
Purga 1 - R	2
Purga 2 - R	3
Equalização 1 - R	4
Equalização 2 - R	5

Figura 7.13 – Classificação específica para a etapa de purga

Como ilustrado na Figura 7.15, os cenários de controle dos vasos de adsorção classificam-se em:

- Cenários de simulação do controle da lógica de válvulas;
- Cenários de simulação do controle de pressão do vaso de adsorção.

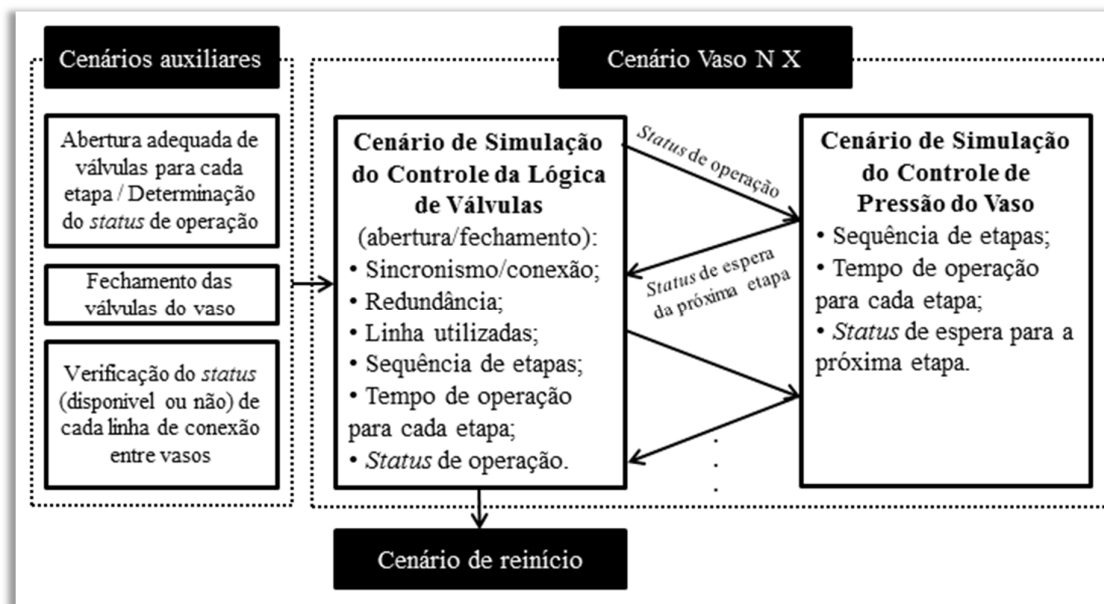


Figura 7.14 – Classificação dos Cenários de Simulação da Lógica de Válvulas

Esses cenários correm paralelamente, comunicando-se através dos *status* de **espera** (*status* 12 a 21, na Figura 7.12) e de **operação** (*status* 1 a 11, na Figura 7.12). Na execução do ciclo PSA de cada vaso, o **cenário de simulação de controle de lógica das válvulas** verifica o *status* de espera do vaso, enviado pelo **cenário de simulação do controle de pressão do vaso**, e dispara o comando de execução de abertura de válvulas, de acordo com a configuração adequada para o *status* de operação que será definido e executado. Posteriormente, o cenário de simulação do controle de pressão do vaso executa a operação correspondente à etapa, determinando a variação dinâmica da pressão no interior do vaso de adsorção. Terminada a operação, esse cenário determina qual a próxima etapa é aguardada pelo vaso no ciclo PSA, enquanto o cenário de simulação de controle da lógica de válvulas determina o fechamento destas. Os blocos de códigos de ambos os tipos de cenário contêm, para o vaso em análise, a mesma sequência de etapas, adequadamente ordenadas, conforme o projeto de engenharia elaborado para a simulação (Figura 7.9 e Figura 7.11).

Trechos dos códigos de ambos os tipos de cenários de controle dos vasos de adsorção são apresentados na Figura 7.15 e Figura 7.16.

```

////////////////////////////////////
//
// ETAPA DE INICIALIZAÇÃO: EQUALIZAÇÃO 1 - P
//
////////////////////////////////////
// ETAPA DE EQUALIZAÇÃO 1 - P:
//
// AQUARDANDO VASO CAPAZ DE RECEBER EQUALIZAÇÃO 1:
WAIT UNTIL ((SV1A == 14) & ((SV1B == 15) | (SV2A == 15) | (SV2B == 15) | (SV3A == 15) |
// CONEXÃO E SINCRONIZAÇÃO DOS VASOS EM EQ1:
SET SV1A = 14;
WAIT 0.05;
// AGUARDA CONFIRMAÇÃO DA VERIFICAÇÃO DA LINHA:
WAIT UNTIL SEVEQ == 1;
SET SEVEQ = 0;
// ABERTURA DE VÁLVULAS:
START SCENARIO VESSELLA PEQ1;
// TEMPO DE OPERAÇÃO - PEQ1:
WAIT 17.05;
// FECHAMENTO DE VÁLVULAS:
START SCENARIO CLOSE_VESSELLA;
//
////////////////////////////////////
//
// ETAPA DE PURGA 1 - P:

```

Aguarda o término da etapa anterior (*status de espera*) e a verificação de um vaso para interconexão adequada (REQ1).

Conexão entre os vasos com a técnica de redundância.

Escolha da linha de interconexão a ser utilizada e sincronização das operações.

Cenário auxiliar.

Operação: aguarda que o cenário de controle de pressão do vaso seja executado.

Cenário auxiliar.

Figura 7.15 – Código de programação Cenários de Controle da Lógica de Válvulas

```

////////////////////////////////////
//
// ETAPA DE INICIALIZAÇÃO: EQUALIZAÇÃO 1 - P
SET M_1_1A.PB(kg/cm2) = 15.2;
SET M_1_2A.PB(kg/cm2) = 15.2;
//
//
// ETAPA DE EQUALIZAÇÃO 1 - P
//
//
WAIT UNTIL SV1A == 4;
RAMP M_1_1A.PB(kg/cm2) = 10.1 IN 17;
RAMP M_1_2A.PB(kg/cm2) = 10.1 IN 17;
WAIT 17;
// ALTERAÇÃO DE STATUS - ESPERA:
SET SV1A = 18;
//
//
// ETAPA DE PURGA 1 - P
//
//
WAIT UNTIL SV1A == 8;
RAMP M_1_1A.PB(kg/cm2) = 9.3 IN 15;
RAMP M_1_2A.PB(kg/cm2) = 9.3 IN 15;
WAIT 15;
// ALTERAÇÃO DE STATUS - ESPERA:
SET SV1A = 16;

```

Condições iniciais.

Aguarda que o cenário de controle da lógica de válvulas sinalize o término da abertura adequada das válvulas e, portanto, o início da operação (*status de operação*).

Operação: execução do controle de pressão interna do vaso de acordo com a etapa.

Definição da próxima etapa a ser executada pelo vaso no ciclo PSA.

Figura 7.16 – Código de programação Cenários de Pressão da Coluna

O cenário de simulação do controle de lógica de válvulas executa internamente, de forma praticamente instantânea, **cenários auxiliares** (módulos) que contém blocos de códigos para:

- Abertura das válvulas (e determinação do status de operação), de acordo com a etapa em execução (Figura 7.17);
- Fechamento de todas as válvulas do vaso (Figura 7.18);
- Verificação do status (disponível ou não) de cada linha de interconexão entre vasos, para as etapas de equalizações e purgas (Figura 7.19).

```

////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
//
// INICIALIZAÇÃO DA EQ1 - P:
//
// UTILIZAÇÃO DA LINHA E1 PARA EQUALIZAÇÃO - 1ª OPÇÃO:
SET PV_1_3A.OP = IF(SE1 == 1, 1, 0);
//
// UTILIZAÇÃO DA LINHA E2 PARA EQUALIZAÇÃO - 2ª OPÇÃO:
SET PV_1_4A.OP = IF(SE2 == 1 & PV_1_3A.OP == 0, 1, 0);
//
// ALTERAÇÃO DO STATUS DO VASO (SE AMBAS AS LINHAS NÃO ESTIVEREM DISPONÍVEIS, O VASO PERMANECE EM ESPERA)
SET SV1A = IF(PV_1_3A.OP == 1 | PV_1_4A.OP == 1, 4, SV1A);
//
////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////

```

Abertura adequada das válvulas para a etapa em execução, na linha de interconexão escolhida pelo cenário de controle da lógica de válvulas (se for o caso).

Determinação do status de operação.

Figura 7.17 – Código de programação Cenários de Abertura de Válvulas

```

////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
//
// FECHAMENTO DE TODAS AS VÁLVULAS DO VASO:
//
SET PV_1_1A.OP = 0;
SET PV_1_2A.OP = 0;
SET PV_1_3A.OP = 0;
SET PV_1_4A.OP = 0;
SET PV_1_5A.OP = 0;
WAIT 0.05;
//

```

Figura 7.18 – Código de programação Cenários de Fechamento de Válvulas

```

////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
//
// Status de disponibilidade da linha.
SET SE1 = IF(((PV_1_3A.OP == 0) & (PV_1_3B.OP == 0) & (PV_2_3A.OP == 0) & (PV_2_3B.OP == 0) & (PV_3_3A.OP == 0) & (PV_3_3B.OP == 0)), 1, 0);
SET SE2 = IF(((PV_1_4A.OP == 0) & (PV_1_4B.OP == 0) & (PV_2_4A.OP == 0) & (PV_2_4B.OP == 0) & (PV_3_4A.OP == 0) & (PV_3_4B.OP == 0)), 1, 0);
SET SEVEQ = 1;
SET SV = 2;
//
////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////

```

Variáveis auxiliares para conexão adequada e sincronização das operações entre vasos.

Figura 7.19 – Código de programação Cenários de Verificação de Linhas

Quando o cenário de simulação do controle de lógica de válvulas termina, um **cenário de reinício** (Figura 7.20) é disparado, recomeçando-se, dessa forma, o ciclo PSA do vaso em análise. Portanto, a unidade de PSA opera de forma ininterrupta, com a execução cíclica dos blocos de códigos.

```
////////////////////////////////////////////////////////////////  
//  
WAIT 1;  
START SCENARIO VESSELLA_SIMULATION;  
START SCENARIO VESSELLA_PRESSURE;  
//  
////////////////////////////////////////////////////////////////
```

Figura 7.20 – Código de programação de Reinício de Cenários

Nas etapas de equalização e de purga, são necessárias técnicas de **redundância** e de **sincronização** de escolha de linhas de interconexão e de abertura de válvulas, para que a simulação ocorra com o mínimo de eventuais problemas ocasionados por tempos de atraso (*delays*) inerentes ao simulador e por desempenhos deficitários da máquina no qual este foi instalado. Apesar do emprego dessas técnicas, requisitos mínimos de *hardware* devem ser atendidos para assegurar que a simulação seja bem sucedida.

A técnica de sincronização utilizada na abertura de válvulas nas etapas de purgas e equalizações seguem as seguintes regras:

- As linhas de interconexão entre vasos devem possuir status de disponibilidade;
- Os blocos de códigos que verificam o *status* das linhas de interconexão e escolhem qual delas deverá ser utilizada são aqueles correspondentes às etapas de recebimento de gás.
- Os blocos de códigos das etapas de fornecimento de gás aguardam a verificação e a escolha da linha de interconexão a ser utilizada.
- Se, porventura, as linhas não estiverem disponíveis, o vaso permanece em espera.
- Se dois vasos estiverem disponíveis simultaneamente para uma mesma operação, será escolhido aquele que estiver mais à direita no fluxograma de processo.

Conforme representado na Figura 7.21, a sequência de ações para a sincronização inicia-se no bloco de códigos dos vasos que estão na etapa de recebimento de purga, com a verificação de disponibilidade das linhas e com a escolha da linha para a conexão dos vasos que participarão dessa operação. Posteriormente, os blocos de códigos dos vasos que estão na etapa de

recebimento de equalização verificam e escolhem a linha para os vasos que serão conectados para essa operação. Dessa forma, a abertura das válvulas é feita de forma sequencial e segura, sem que a mesma linha de conexão seja usada simultaneamente por duas operações distintas.

A técnica de redundância, utilizada durante a conexão dos vasos envolvidos nas etapas de purgas ou de equalizações, tem como objetivo garantir que dois vasos disponíveis para a execução de uma determinada etapa entrem em operação, ignorando eventuais tempos de atraso do simulador. O esquema dessa técnica é apresentado na Figura 7.22. Se o vaso N2Y, por exemplo, tem seu *status* de espera definido pelo cenário de simulação do controle de pressão, automaticamente o bloco de códigos do cenário de simulação do controle da lógica de válvulas do vaso N1X é ativado, podendo não haver o envio do status de espera desse vaso para o bloco de códigos do cenário de simulação do controle da lógica de válvulas do vaso N2Y, que, portanto, não será ativado. Entretanto, para garantir essa ativação, antes de executar os procedimentos etapa de operação, o bloco de códigos do vaso N1X define novamente qual era seu *status* de espera. Portanto, assegura, dessa forma, que ambos os vasos entrarão em operação de purga ou de equalização.

Todos esses cenários e técnicas descritos visam simular a operação normal e automática da unidade de PSA. Os cenários, devido às suas características modulares (são compostos por blocos de códigos), podem ser reordenados e devidamente alterados, com facilidade, para simular outros projetos de engenharia de unidades de PSA, com variação das condições iniciais, da ordem das etapas e do número de vasos em operação. Pode-se ainda inserir erros propositais (*malfunctions*) para que operadores em treinamento tomem as ações corretivas necessárias.

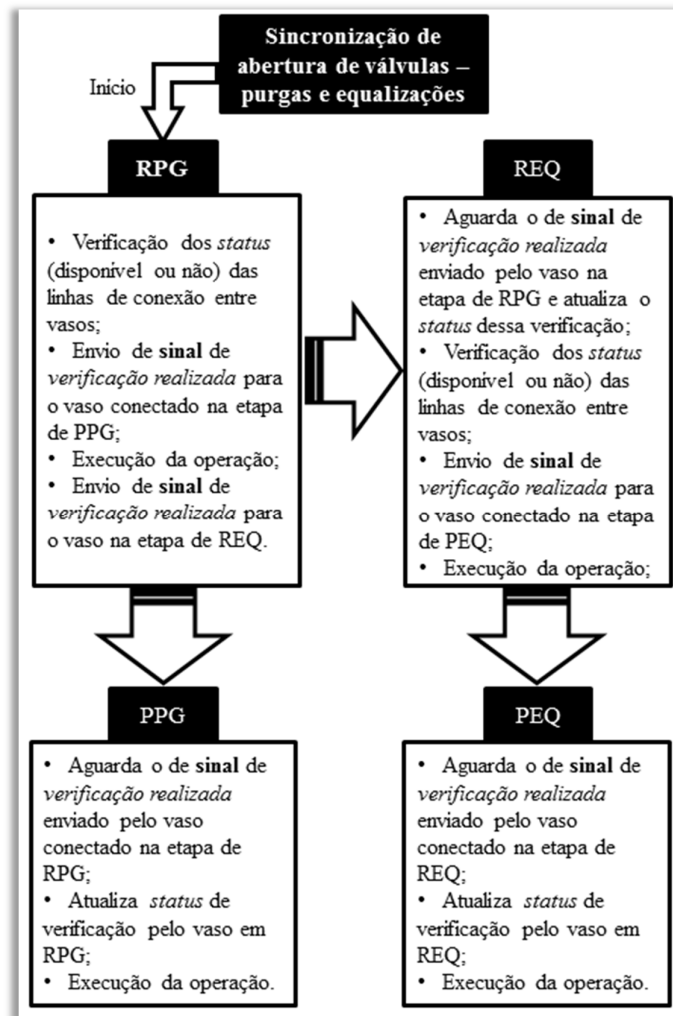


Figura 7.21 – Arquitetura – Cenário - Sincronização

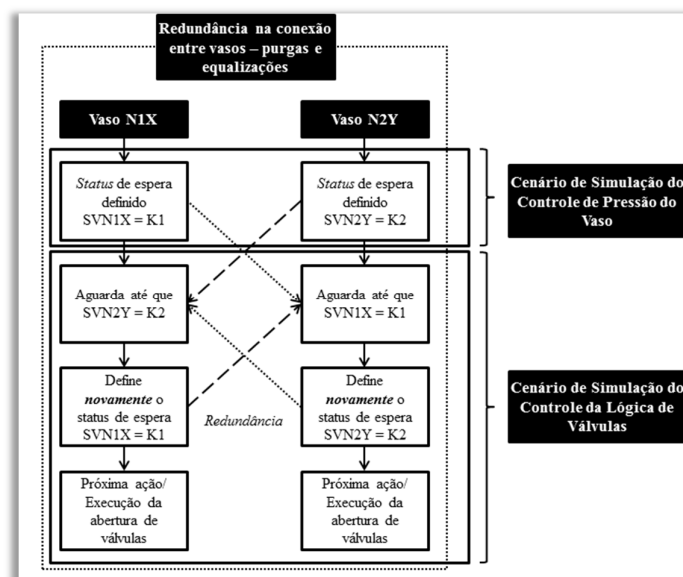


Figura 7.22 – Arquitetura – Cenário – Redundância

7.2.2.4 Introdução das Informações de Engenharia

Devido à baixa quantidade de unidades modulares, a introdução das informações de engenharia se deram de forma manual, utilizando a interface gráfico do simulador.

A seguir são apresentadas as imagens das telas de cadastramento de parâmetros de entrada das unidades modulares utilizadas no modelo do sistema do PSA.

Válvulas

Como o objetivo do trabalho é foca-se na simulação do controle de válvulas, o coeficiente C_v foi definido com o valor 100 para todas as válvulas.

Para que a válvula permita fluxo reverso, o valor a ser inserido nesse campo é 1.

Foram utilizadas neste modelo válvulas do tipo Abertura Rápida (*Quick Open*). Para a lógica de controle de válvula essa é uma importante característica.

Para o trabalho proposto, é interessante que as válvulas possuam uma rápida dinâmica de abertura e fechamento. Essa característica da válvula permite um maior controle da pressão nos vasos de adsorção a partir de outras configurações. Para ambos os campos, o valor inserido foi de 0,01 segundos.

A última parte de configuração de válvulas determina a característica da fase do fluido. Na Figura 7.23 é possível visualizar que a opção escolhida foi *Vapor Only*. As outras informações seguiram o padrão proposto pelo simulador.

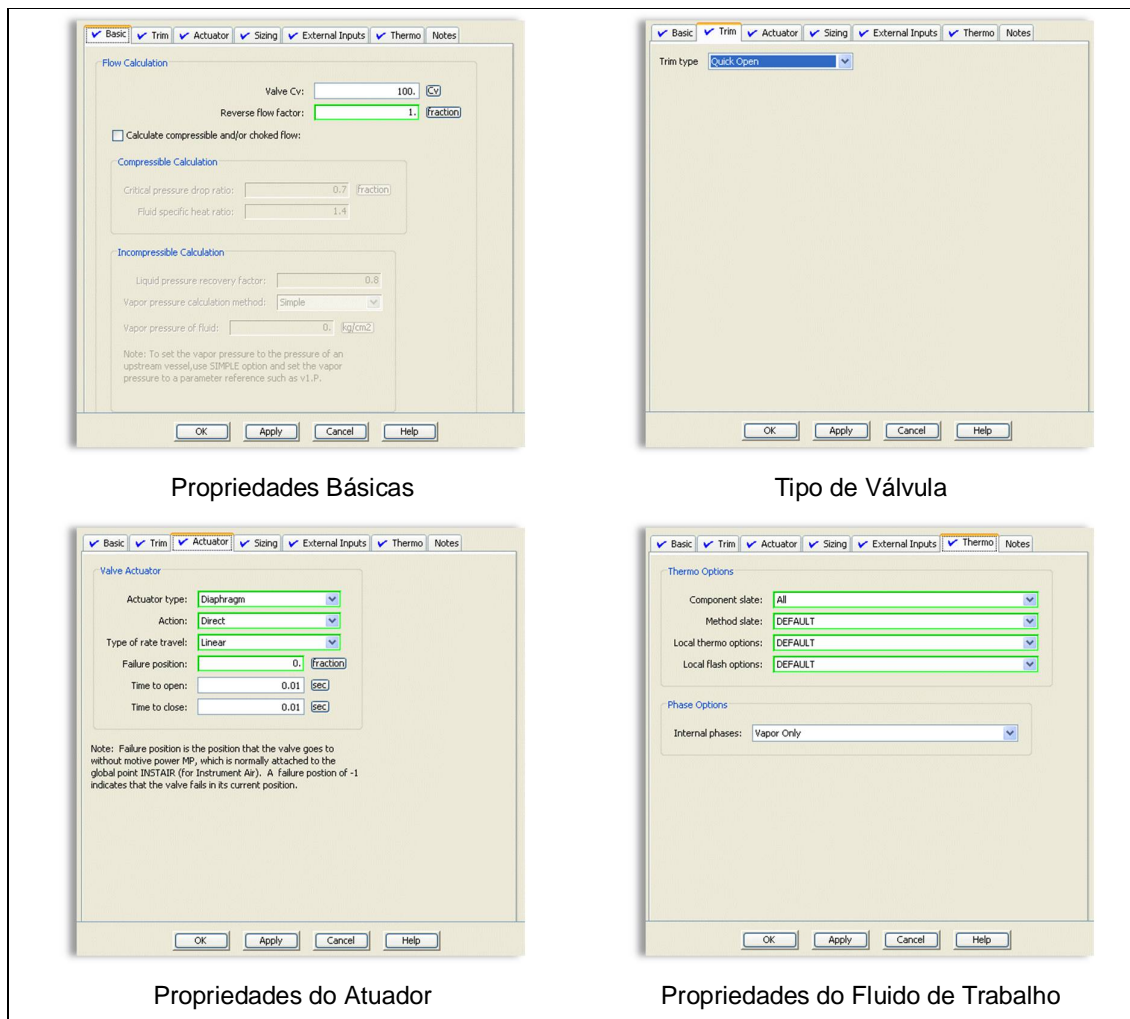


Figura 7.23 – Telas de configuração de informações das válvulas

Fontes

Para a simulação do processo, foram utilizadas configurações diferentes para a unidade modular utilizada, devido às concentrações das correntes gasosas distintas em cada situação.

De maneira análoga à concentração, as temperaturas de cada corrente apresentam valores diferentes. Assim, cada elemento foi cadastrado com os valores de temperatura correspondentes, conforme indicado no item 7.2.2.2.

Outro parâmetro que deve ser modificado é o que informa sobre o tipo de fase do fluido. Em todos os casos foi utilizada a configuração *Vapor Only*.

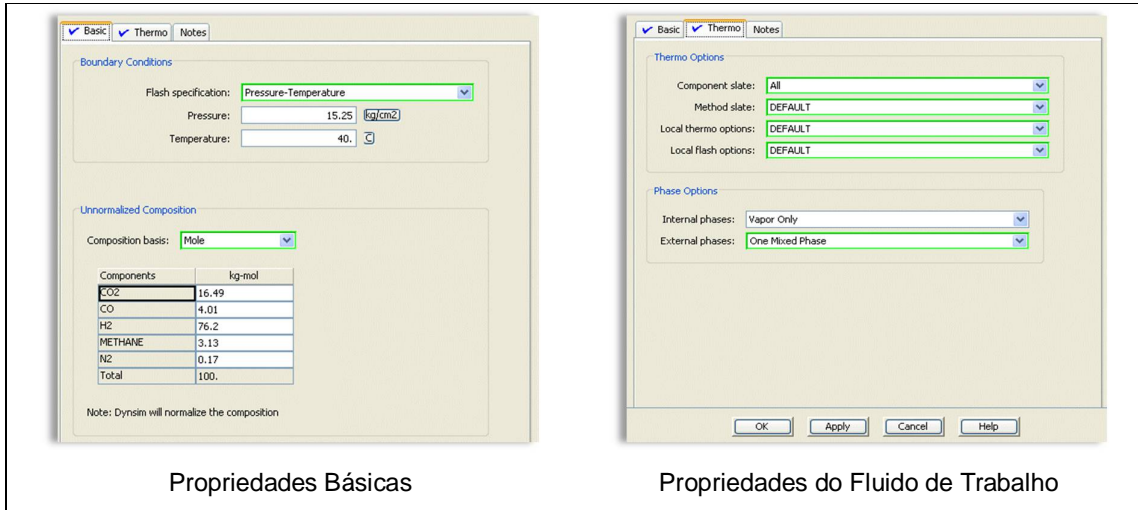


Figura 7.24 – Telas de configuração de informações da Fontes de Alimentação

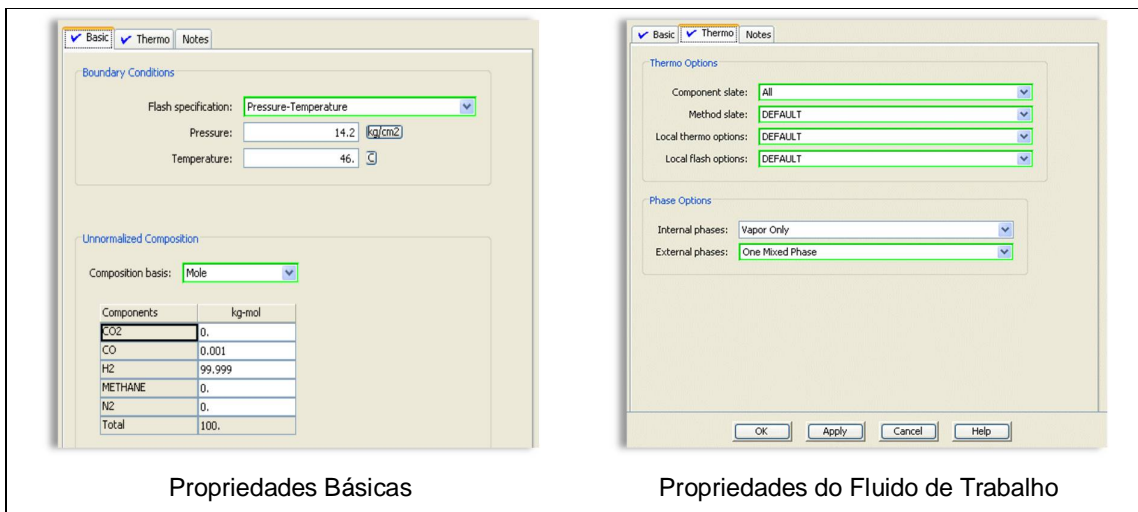


Figura 7.25 – Telas de configuração de informações da Fontes de Produto

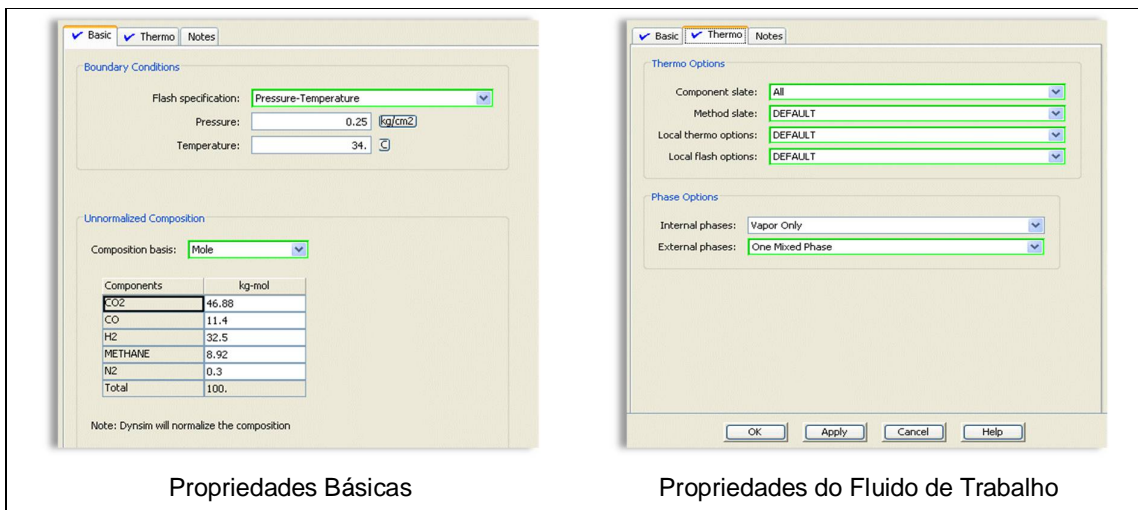


Figura 7.26 – Telas de configuração de informações da Fontes de Gás de Purga

Modificador de Composição

Para a simulação do processo, o Modificador de Composição foi escolhido para representar o vaso de adsorção. Algumas configurações são necessárias para que a corrente do refinado tenha 99,999% de Hidrogênio.

Dentre as configurações, destacam-se as condições de contorno do Modificador de Composição apresentadas na Figura 7.27. Elas representam as condições da corrente de entrada e da corrente de saída do vaso de adsorção. O campo *Reverse Flow Factor* deve possuir o valor 1 permitindo, assim, um fluxo reverso pelo vaso de adsorção, quando necessário. Outro campo que deve possuir valor 1 é o campo *Conversion to boundary condition*, pois esse valor determina que as condições limites *Boundary Conditions* sejam respeitadas sem interferência do balanço de massa (modelagem caixa preta). A análise da simulação dinâmica do fenômeno de adsorção será abordado no item 7.3.

O modificador de composição é isotérmico e, então, recalcula a entalpia das correntes com base na temperatura de entrada. É importante ressaltar que a unidade modular descrita possui integração com o software Microsoft Excel R[®]. Essa característica permite trabalhos com a modelagem matemática do vaso de adsorção para o processo descrito nesse trabalho.

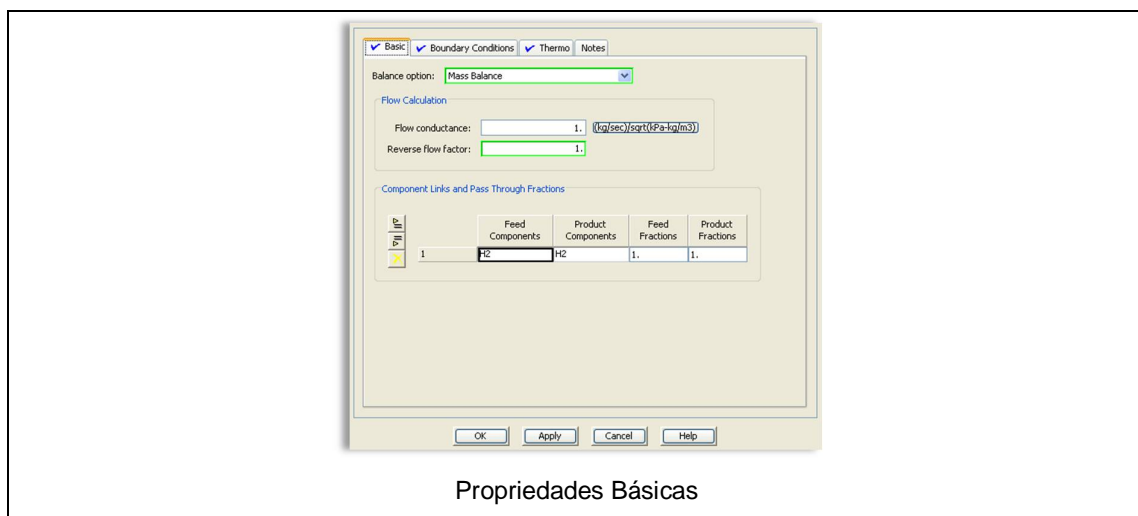




Figura 7.27 – Telas de configuração de informações dos Modificadores de Composição

Misturadores/Divisores de Correntes

Os misturadores/divisores de correntes utilizados na simulação possuem somente a função de misturar ou dividir as corrente que chegam até eles. A principal configuração dessa unidade modular está relacionada com o controle da pressão dos vasos de adsorção.

Quando necessário (misturadores/divisores conectados ao vaso de adsorção), no campo *Boundary Conditions* é escolhida a opção *Pressure*. Essa configuração permite alterar a pressão interna dos vasos de adsorção durante as etapas do ciclo PSA.

7.2.3 Verificação e Validação do Modelo

Os métodos de verificação e de validação utilizados nesse trabalho foram informais, do tipo *face validations*, estáticos (análise do fluxo de dados e observação da consistência do comportamento do simulador), dinâmicos (testes caixa preta das unidades modulares) e simbólicos (análises de causa e efeito e da sequência de etapas do ciclo PSA).

Para verificar o modelo de simulação codificado, depurou-se o código através da ferramenta “*Single Step Mode Toggle*” e executou-se cada cenário separadamente (testes unitários e integrados), para analisar o cumprimento de seu propósito. Na etapa de validação do modelo, compararam-se as respostas do simulador com o desempenho de sistemas reais descritos na literatura.

7.2.4 Execução do Modelo

Após a construção, verificação e da validação do modelo de simulação configurado e codificado no simulador, realizaram-se simulações com o objetivo de se analisar a dinâmica de abertura e de fechamento das válvulas e de obter os perfis de pressão dos vasos e de composição das correntes de entrada e de saída.

A Figura 7.28 mostra o funcionamento da lógica de válvulas na partida da unidade de PSA simulada, de acordo com a etapa de cada vaso e com a escolha da linha de interconexão entre os vasos (para a purga e para a equalização). Nota-se que a configuração das válvulas está de acordo com o projeto de engenharia elaborado e com os critérios de escolha de linha de conexão.

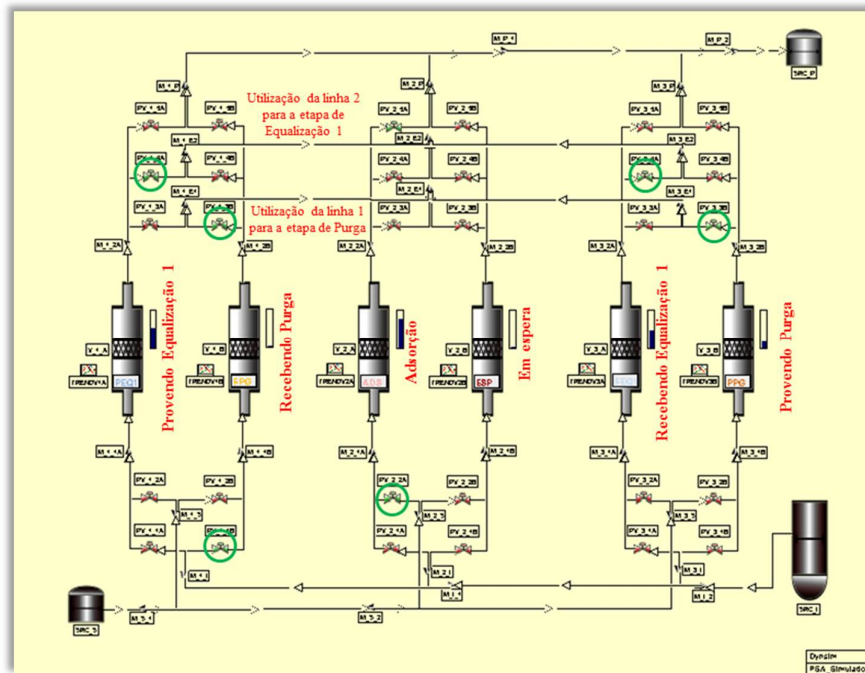


Figura 7.28 – Verificação do funcionamento da Lógica de Válvulas

Através de gráficos de tendência, verificou-se o perfil de pressão dos vasos, como ilustrado na Figura 7.29, e exportaram-se os dados para planilhas do *software* Excel®, no qual foram construídos gráficos de pressão interna de cada vaso de adsorção em função do tempo de simulação (Figura 7.30 a Figura 7.35).

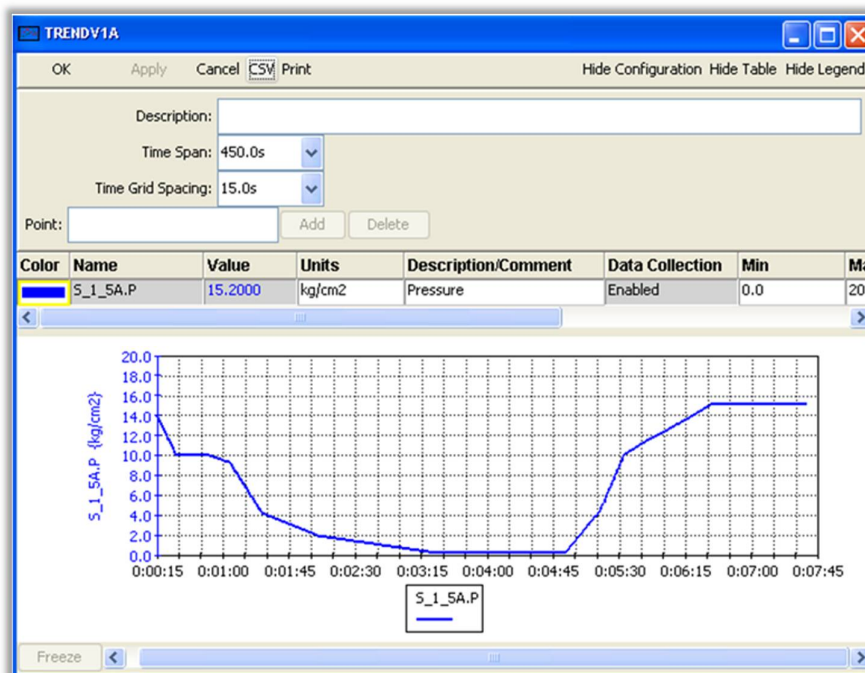


Figura 7.29 – Resultado registrado no gráfico de Tendência

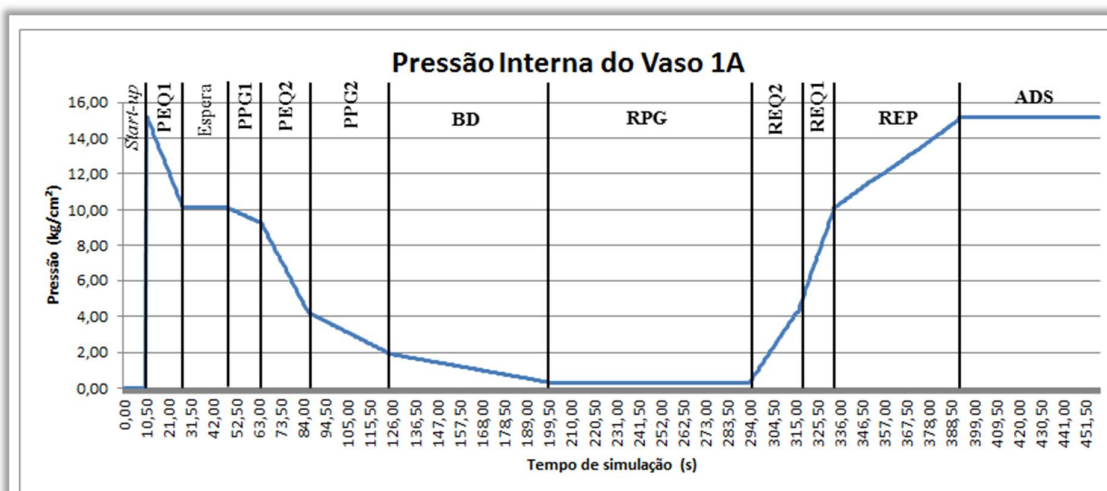


Figura 7.30 – Pressão interna da Coluna 1A

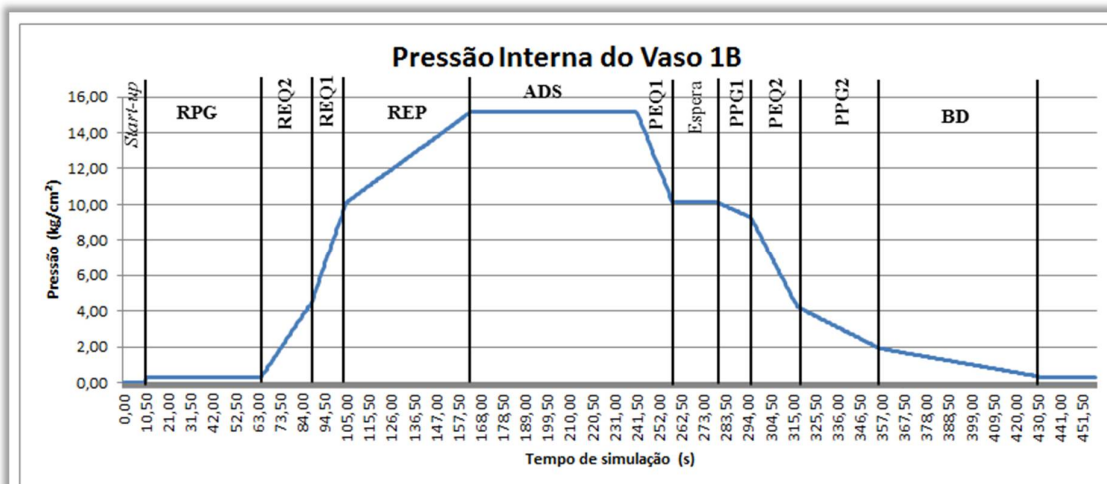


Figura 7.31 – Pressão interna da Coluna 1B

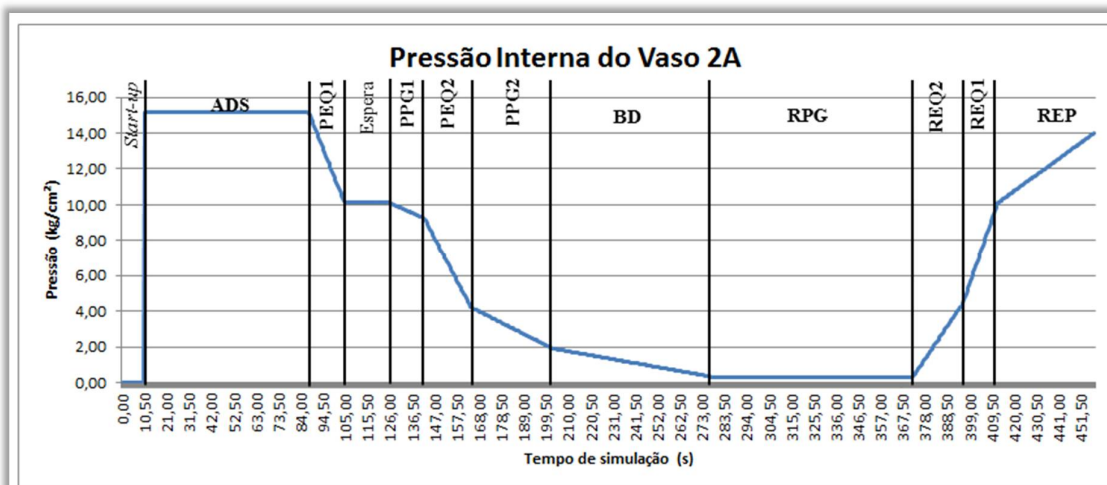


Figura 7.32 – Pressão interna da Coluna 2A

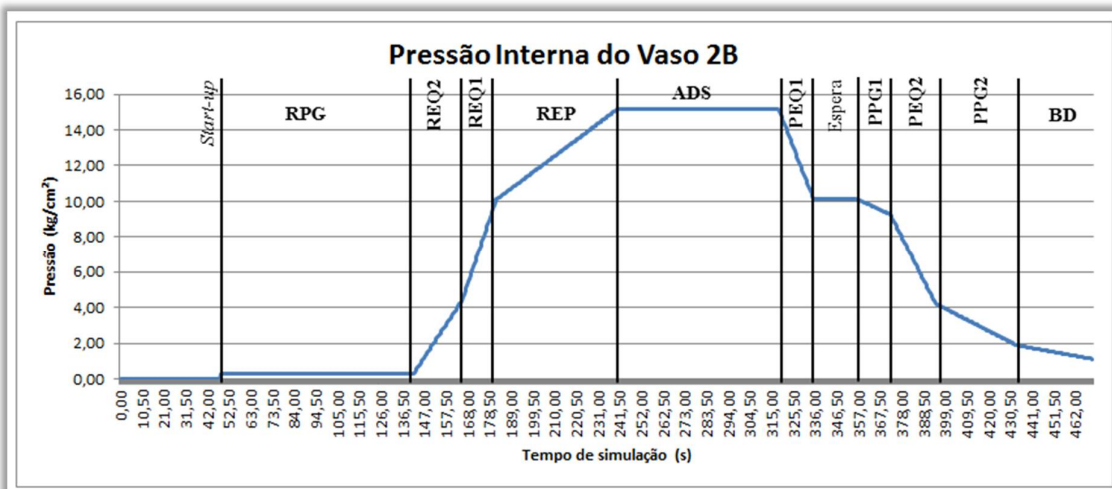


Figura 7.33 – Pressão interna da Coluna 2B

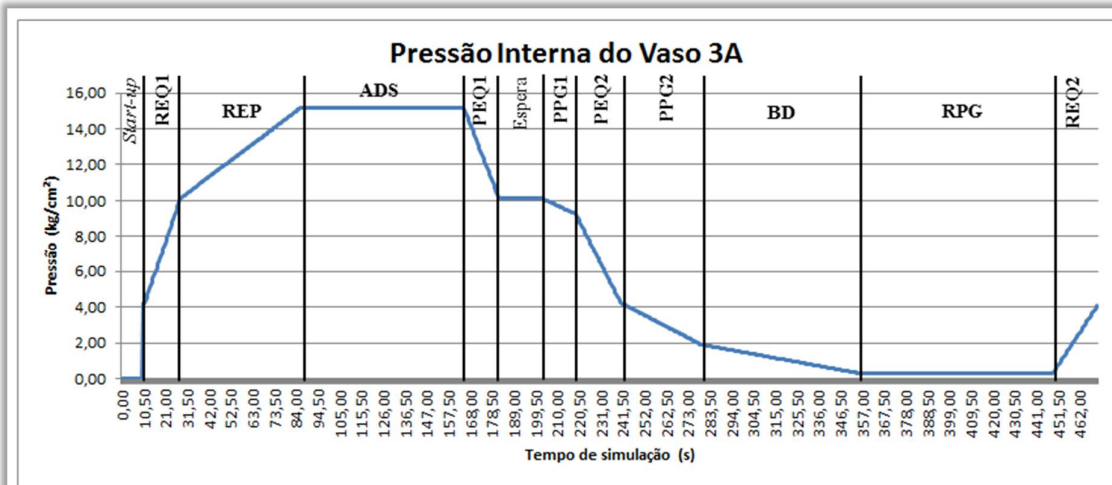


Figura 7.34 – Pressão interna da Coluna 3A

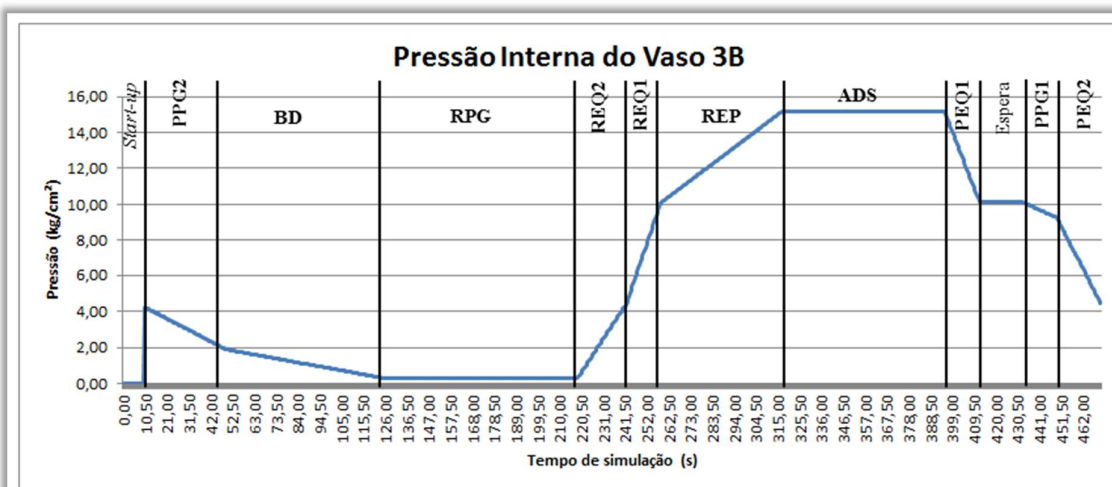


Figura 7.35 – Pressão interna da Coluna 3B

Nota-se que os gráficos obedecem aos critérios de projeto de engenharia elaborados anteriormente para a unidade PSA simulada e assemelham-se aos perfis de pressão interna do vaso de adsorção em função do tempo apresentados na literatura específica (SUZUKI, 1990; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

7.3 MODELO MATEMÁTICO DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO

O simulador de processo Dynsim não dispõe de um bloco de simulação nativo específico para processos de adsorção em colunas de recheio. Visto que as colunas de PSA são os equipamentos principais do sistema estudado nesse trabalho de pesquisa, optou-se por desenvolver um modelo matemático simplificado dessa operação unitária em uma planilha eletrônica e, adicionalmente, aprofundar a investigação da funcionalidade de integração do simulador dinâmico com *softwares* e aplicações externas.

A solução das equações de balanço de massa presentes do modelo matemático se deu por meio do Método das Linhas, cujo algoritmo foi desenvolvido na linguagem de programação VBA (do inglês, *Visual Basic for Application*). Maiores detalhes sobre o código desenvolvido, assim como sobre os resultados obtidos a partir da simulação dinâmica do processo serão apresentados e discutidos ao longo dessa seção. A simulação do processo de adsorção, por sua vez, foi realizada com emprego de uma máquina contendo as seguintes características de *hardware*:

Tabela 7.5 – Configurações de hardware da máquina utilizada na simulação do processo de adsorção.

Elemento de Hardware	Valor
Processador	Intel® Core™ i3; 2,13 GHz
Memória RAM	4,00 GB (utilizável: 3,80 GB)
Tipo de Sistema	64 bits
Sistema Operacional	Windows 7 Ultimate SP1

A partir do estudo da documentação do simulador, verificou-se que sua interligação com elementos externos (como, por exemplo, o *software MS Excel*[®]) se dá de forma bastante simplificada, sendo necessária a execução dos seguintes procedimentos no simulador dinâmico:

- Inclusão de um Motor dedicado para a comunicação (*Excel Engine*);
- Criação de uma tabela de referências cruzadas.

O motor de comunicação *Excel Engine* tem como função promover a transferência bidirecional de informações entre o simulador e planilhas eletrônicas. Segundo a documentação técnica do simulador, o intercâmbio de dados entre os dois arquivos (modelo dinâmico e planilha eletrônica) possui dois passos de tempo (*time step*) de latência. No primeiro passo os valores são atualizados no motor, no passo seguinte os dados são transmitidos pelo motor e no terceiro passo de tempo os valores enviados a partir da planilha eletrônica são processados. Devido a este *atraso* de comunicação e, principalmente, porque o processo de adsorção estudado apresenta uma dinâmica rápida, com ciclos de operação extremamente curtos, o ajuste do tempo de atualização dos dados transferidos entre as duas aplicações é de fundamental importância para realização correta dos cálculos no modelo; contudo, tal configuração dependerá do tempo de execução do código presente na planilha eletrônica.

A fim de otimizar as taxas de transferências de dados entre as duas aplicações, o motor *Excel Engine* mantém, internamente, duas listas para coordenar o fluxo de informações. Na primeira lista encontram-se todos os dados que serão enviados da planilha eletrônica para o simulador e na segunda lista, pois, todos os valores que deverão ser encaminhados do simulador para a planilha eletrônica. Desta forma, estão presentes nas configurações básicas do motor de comunicação as referências das colunas destinadas à leitura e à escrita dos valores que serão transferidos. Nas opções de configuração do motor de comunicação é possível também especificar uma *macro* (código VBA presente na planilha eletrônica) para ser executada a cada vez que o *Excel Engine* transfira dados entre as aplicações. A Figura 7.36 mostra a tela de configuração do motor de comunicação *Excel Engine*.

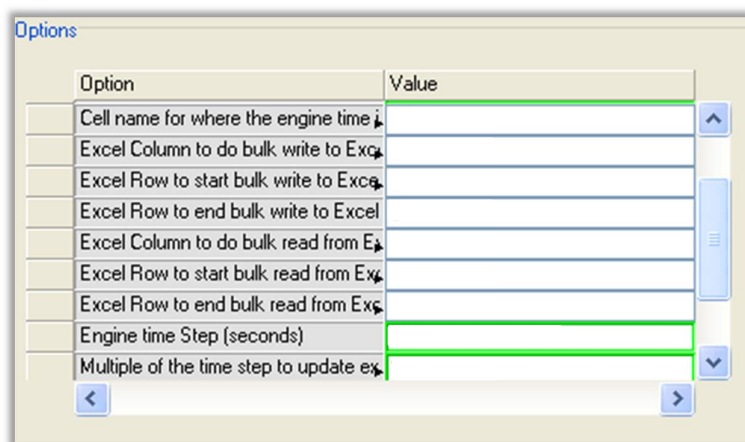


Figura 7.36 – Tela de configuração do motor de comunicação *Excel Engine*.

Na Tabela 7.6 encontram-se listadas todas as variáveis que podem ser configuradas para o motor de comunicação *Excel Engine*, assim como os valores adotados para simulação do processo de adsorção estudado.

Tabela 7.6 – Variáveis de configuração do motor de comunicação *Excel Engine*.

Variável	Descrição	Valor empregado
enginename	Indica o nome para o motor de comunicação.	PSA_Adsorption
enginehost	Indica o host onde o motor irá ser executado.	Local
simexecheost	Indica o host onde o motor principal do simulador (solver) será executado.	Local
simexecname	Indica o nome do modelo executado no simulador.	PSA
excelfile	Indica o nome da planilha eletrônica utilizada para a transferência das informações.	PSA_isoT.xlsm
ic_path	Indica o caminho para o diretório onde os arquivos de condições iniciais da simulação serão salvos.	C:\PSA Adsorption Model\
bkt_path	Indica o caminho para o diretório onde os arquivos de recuperação.	C:\PSA Adsorption Model\
sync_period	Define o tempo (em segundos) para sincronização entre o motor principal e o motor de comunicação.	0,01

Variável	Descrição	Valor empregado
skip_factor	Define o tempo para atualização dos dados no Excel.	3
macro	Indica o nome da <i>macro</i> que será executada a cada atualização do Excel.	CalcAdsorption
initmacro	Indica o nome da <i>macro</i> que será executada ao iniciar o Excel.	CalcAdsorption
time	Define em qual célula do Excel o tempo de simulação será escrito.	D8
range_in_col	Define em qual coluna do Excel será feita a escrita de valores no Excel.	F
range_in_start	Define a linha inicial em que será feita a escrita de valores no Excel.	15
range_in_end	Define a linha final em que será feita a escrita de valores no Excel.	119
range_out_col	Define em qual coluna do Excel será feita a leitura de valores do Excel.	G
range_out_start	Define a linha inicial em que será feita a leitura de valores do Excel.	15
range_out_end	Define a linha final em que será feita a leitura de valores do Excel.	119

Após a configuração do motor de comunicação *Excel Engine* foi preparada a tabela de referências cruzadas no simulador, responsável pelo endereçamento das células de escrita e leitura da planilha eletrônica às corretas variáveis do simulador. A Figura 7.37 mostra um exemplo de tabela de referências cruzadas utilizada para este modelo.

Analog		Digital					
	Disal	From Engine	From Symbol	From V _g	From U _g	To Engine	To Symbol
2	<input type="checkbox"/>	Dynsim	FS1s1.w		kg/hr	FS1ExcelSheet	c3.in
4	<input type="checkbox"/>	Dynsim	FS1S3.w		kg/hr	FS1ExcelSheet	c4.in
5	<input type="checkbox"/>	Dynsim	MISCEQTN1_OUT[0]			FS1ExcelSheet	c5.in
6	<input type="checkbox"/>	Dynsim	MISCEQTN1_OUT[1]			FS1ExcelSheet	c6.in
7	<input type="checkbox"/>	Dynsim	MISCEQTN1_OUT[2]			FS1ExcelSheet	c7.in
8	<input type="checkbox"/>	Dynsim	MISCEQTN1_OUT[3]			FS1ExcelSheet	c8.in
9	<input checked="" type="checkbox"/>	Dynsim	MISCEQTN1_OUT[4]			FS1ExcelSheet	c9.in
1	<input type="checkbox"/>	FS1ExcelSheet	b3.out			Dynsim	FS1Tank1.pb
3	<input type="checkbox"/>	FS1ExcelSheet	b4.out			Dynsim	FS1Tank2.pb
10	<input type="checkbox"/>	FS1ExcelSheet	b5.out			Dynsim	dd1
11	<input type="checkbox"/>	FS1ExcelSheet	b6.out			Dynsim	dd2
12	<input type="checkbox"/>	FS1ExcelSheet	b7.out			Dynsim	dd3
13	<input type="checkbox"/>	FS1ExcelSheet	b8.out			Dynsim	dd4

Figura 7.37 – Tabela de Referências Cruzadas do Dynsim

De acordo com a documentação técnicas das colunas de adsorção da unidade de purificação de hidrogênio estudada, os equipamentos apresentam as seguintes características construtivas:

Dados Construtivos das Colunas de PSA		
	Número de colunas	06
	Altura (entre tangentes)	4800 mm
	Diâmetro Interno	2000 mm
	Diâmetro do Bocal de Entrada	10 in (254 mm)
	Diâmetro do Bocal de Saída	8 in (203 mm)
	Perda de Carga Total	0,5 kfg/cm ²

Figura 7.38 – Dados Construtivos das Colunas de PSA.

A configuração inicial adotada para representar a coluna de adsorção no simulador foi a de empregar unidades modulares do tipo Modificador de Composição (*Slate Change*) como elementos de coluna de altura dz . Cada elemento então envia as informações de composição da fase gasosa para o Excel[®] e este, após realizar os cálculos do balanço de massa, retorna para o simulador o novo valor das concentrações na fase gasosa.

Conforme já abordado no item 4.4, o modelo matemático do balanço de massa que governa o fenômeno de adsorção é representado por um conjunto de

equações diferenciais parciais. Para a resolução do conjunto dessas equações, realizou-se a discretização das equações em relação ao tempo e, em seguida, resolveu-se numericamente as equações diferenciais ordinárias resultantes pelo método de diferenças finitas. Na figura abaixo, pode ser vista uma imagem da planilha eletrônica utilizada para transmitir os resultados para o simulador.

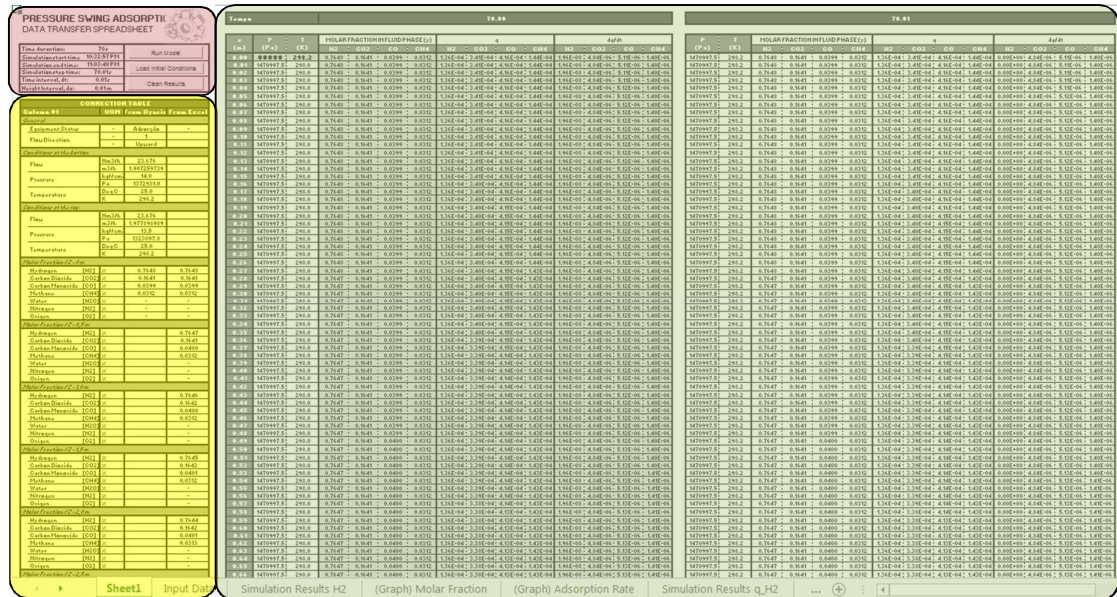


Figura 7.39 – Planilha eletrônica utilizada para solução numérica do modelo dinâmico da coluna de PSA.

No canto superior esquerdo da planilha eletrônica apresentada na Figura 7.39 (área destacada em vermelho), encontram-se os campos de indicação do status da simulação – Tempo de Duração, Hora de Início da corrida, Hora de Fim da corrida e Tempo do passo de simulação. Observam-se também os parâmetros de intervalo de tempo (dt) e altura do elemento de coluna (dz) utilizados para a avaliação da solução numérica do modelo dinâmico elaborado. Nos testes realizados, foram avaliadas corridas de simulação com duração total de 70 s, intervalo de tempo de cada passo (dt) de 0,01 s e altura do elemento de coluna (dz) de 0,01 m. Dessa forma, cada corrida de simulação apresentou 7000 passos, sendo que a cada passo, foram calculadas as concentrações molares de hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano da fase fluida em 480 elementos de coluna (área destacada em verde). Os resultados de cada passo da corrida que devem ser enviados para o simulador encontram-se na porção inferior esquerda da planilha (área destacada em amarelo). São apresentadas com maiores

detalhes na figura abaixo os campos de utilizados para realizar a interface da planilha eletrônica e do simulador dinâmico.

CONNECTION TABLE				CONNECTION TABLE			
Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel	Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel
<i>Conditions at the botton</i>				<i>Conditions at the top</i>			
Flow	Nm3/h	23,676		Flow	Nm3/h	23,676	
	m3/h	1,907259739			m3/h	1,977898989	
Pressure	kgf/cm2	14,0		Pressure	kgf/cm2	13,5	49033,3
	Pa	1372931,0			Pa	1323897,8	102,1526042
Temperature	Deg C	25,0		Temperature	Deg C	25,0	
	K	298,2			K	298,2	

CONNECTION TABLE				CONNECTION TABLE				
Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel	Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel	
<i>Molar Fraction / Z = 0 m</i>				<i>Molar Fraction / Z = 0,5 m</i>				
Hydrogen	[H2]	%	0,7648	0,7648	Hydrogen	[H2]	%	0,7647
Carbon Dioxide	[CO2]	%	0,1641	0,1641	Carbon Dioxide	[CO2]	%	0,1641
Carbon Monoxide	[CO]	%	0,0399	0,0399	Carbon Monoxide	[CO]	%	0,0400
Methane	[CH4]	%	0,0312	0,0312	Methane	[CH4]	%	0,0312
Water	[H2O]	%	-	-	Water	[H2O]	%	-
Nitrogen	[N2]	%	-	-	Nitrogen	[N2]	%	-
Oxygen	[O2]	%	-	-	Oxygen	[O2]	%	-

CONNECTION TABLE				CONNECTION TABLE			
Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel	Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel
<i>Molar Fraction / Z = 1,0 m</i>				<i>Molar Fraction / Z = 1,5 m</i>			
Hydrogen	[H2]	%	0,7646	Hydrogen	[H2]	%	0,7645
Carbon Dioxide	[CO2]	%	0,1642	Carbon Dioxide	[CO2]	%	0,1642
Carbon Monoxide	[CO]	%	0,0400	Carbon Monoxide	[CO]	%	0,0401
Methane	[CH4]	%	0,0312	Methane	[CH4]	%	0,0312
Water	[H2O]	%	-	Water	[H2O]	%	-
Nitrogen	[N2]	%	-	Nitrogen	[N2]	%	-
Oxygen	[O2]	%	-	Oxygen	[O2]	%	-

CONNECTION TABLE				CONNECTION TABLE			
Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel	Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel
<i>Molar Fraction / Z = 2,0 m</i>				<i>Molar Fraction / Z = 2,5 m</i>			
Hydrogen	[H2]	%	0,7644	Hydrogen	[H2]	%	0,7643
Carbon Dioxide	[CO2]	%	0,1642	Carbon Dioxide	[CO2]	%	0,1642
Carbon Monoxide	[CO]	%	0,0401	Carbon Monoxide	[CO]	%	0,0402
Methane	[CH4]	%	0,0313	Methane	[CH4]	%	0,0313
Water	[H2O]	%	-	Water	[H2O]	%	-
Nitrogen	[N2]	%	-	Nitrogen	[N2]	%	-
Oxygen	[O2]	%	-	Oxygen	[O2]	%	-

CONNECTION TABLE				CONNECTION TABLE			
Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel	Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel
<i>Molar Fraction / Z = 3,0 m</i>				<i>Molar Fraction / Z = 3,5 m</i>			
Hydrogen	[H2]	%	0,7642	Hydrogen	[H2]	%	0,7641
Carbon Dioxide	[CO2]	%	0,1643	Carbon Dioxide	[CO2]	%	0,1643
Carbon Monoxide	[CO]	%	0,0402	Carbon Monoxide	[CO]	%	0,0403
Methane	[CH4]	%	0,0313	Methane	[CH4]	%	0,0313
Water	[H2O]	%	-	Water	[H2O]	%	-
Nitrogen	[N2]	%	-	Nitrogen	[N2]	%	-
Oxygen	[O2]	%	-	Oxygen	[O2]	%	-

CONNECTION TABLE				CONNECTION TABLE			
Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel	Column 01	UOM	From Dynsim	From Excel
<i>Molar Fraction / Z = 4,0 m</i>				<i>Molar Fraction / Z = 4,8 m</i>			
Hydrogen	[H2]	%	0,7640	Hydrogen	[H2]	%	0,7638
Carbon Dioxide	[CO2]	%	0,1643	Carbon Dioxide	[CO2]	%	0,1643
Carbon Monoxide	[CO]	%	0,0404	Carbon Monoxide	[CO]	%	0,0405
Methane	[CH4]	%	0,0313	Methane	[CH4]	%	0,0314
Water	[H2O]	%	-	Water	[H2O]	%	-
Nitrogen	[N2]	%	-	Nitrogen	[N2]	%	-
Oxygen	[O2]	%	-	Oxygen	[O2]	%	-

Figura 7.40 – Tabelas de interface entre a planilha eletrônica e o simulador dinâmico.

Visto que a representação matemática do fenômeno de adsorção é modelada por uma equação diferencial parcial, a estratégia numérica adotada para solução do modelo foi aplicar a técnica de discretização em relação ao tempo (termo dt) e ao espaço (termo dz) e, em seguida, empregar o método das linhas – conforme ilustrado pela Figura 7.41 e Figura 7.42.

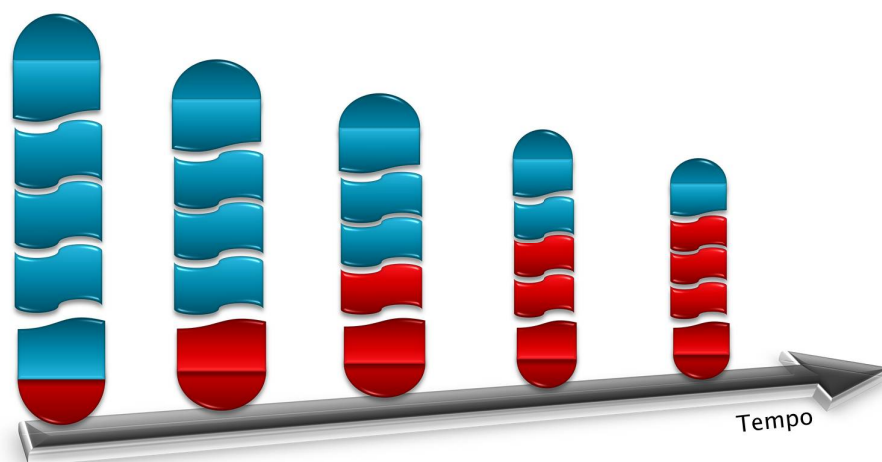


Figura 7.41 – Discretização de uma coluna de PSA em relação ao tempo e à sua altura.

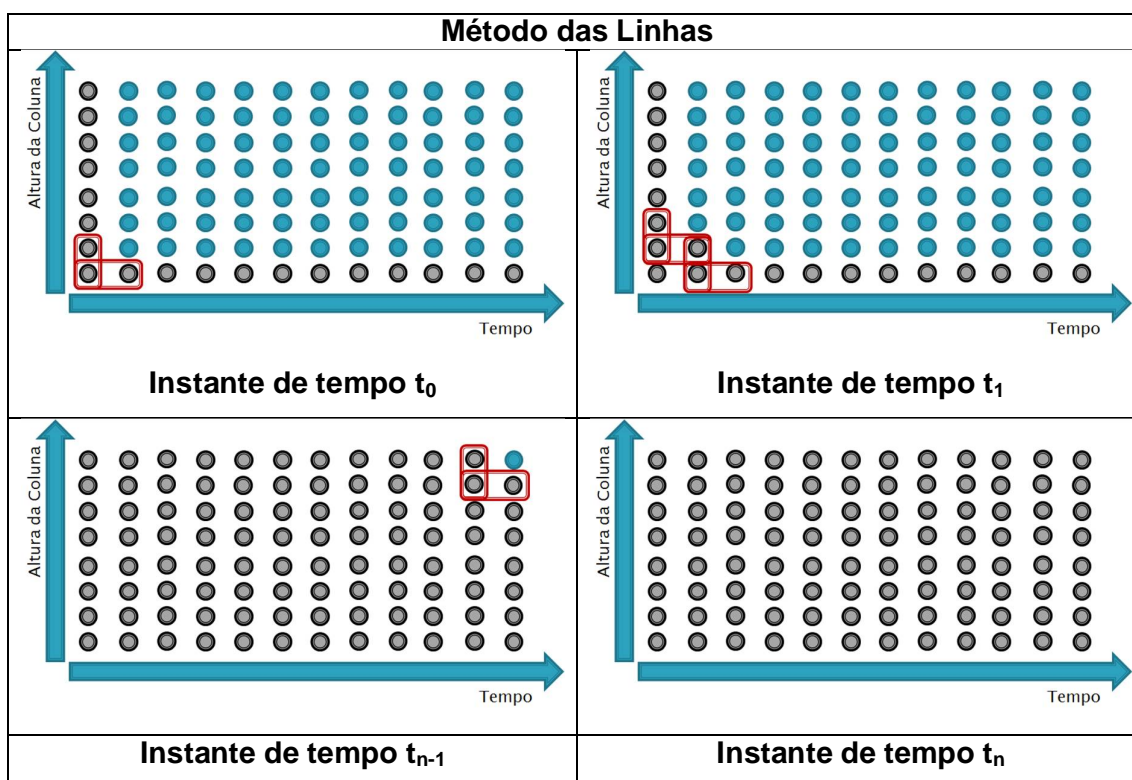


Figura 7.42 – Evolução da solução do modelo dinâmico em relação pelo método das linhas.

Na figura acima, cada círculo presente no plano compreendido pelos eixos **Tempo** (abscissa) e **Altura da Coluna** (ordenada) corresponde a um determinado elemento de coluna em função do tempo. Os círculos colorido em cinza representam os elementos de coluna cujas concentrações molares da fase fluida já foram determinadas; e aqueles coloridos de azul, por sua vez, correspondem aos elementos cujas concentrações molares ainda necessitam ser calculadas por meio do modelo. As duas condições de contorno consideradas foram:

- No instante de tempo inicial (t_0), a fase fluida no interior da coluna é composta unicamente de gás hidrogênio, ou seja, $y_{H_2} = 1 \forall dz_i | i > 0$;
- No elemento de coluna da alimentação (dz_0), as concentrações molares da fase fluida são constantes, ou seja, $y_{H_2} = c^{te}$, $y_{CO_2} = c^{te}$, $y_{CO} = c^{te}$, $y_{CH_4} = c^{te} \forall t$.

A partir das condições de contornos, pois, os elementos de coluna são tomados de três a três (como mostrado na Figura 7.42) para o cálculo do elemento seguinte, até que todos os elementos sejam determinados.

Neste modelo desenvolvido, foram levadas em consideração as seguintes premissas:

- A fase gasosa se comporta como um gás ideal;
- O processo ocorre sobre condições isotérmicas;
- A perda de carga do sistema é desprezível;
- As curvas de equilíbrio são dadas pela correlação de Langmuir;
- Emprega-se o modelo de LDF para descrever a taxa de transferência de massa;
- Os dados de constante de equilíbrio, adsorção máxima, velocidade intersticial, porosidade do adsorvente foram extraídas de trabalhos científicos similares disponíveis na literatura.

Curvas de concentração dos componentes na fase gasosa e sólida em função do tempo foram traçadas para avaliação qualitativa da consistência do modelo. Na figura S podem ser vistas as curvas de concentração de hidrogênio em função do tempo para diferentes cotas de elevação da coluna.

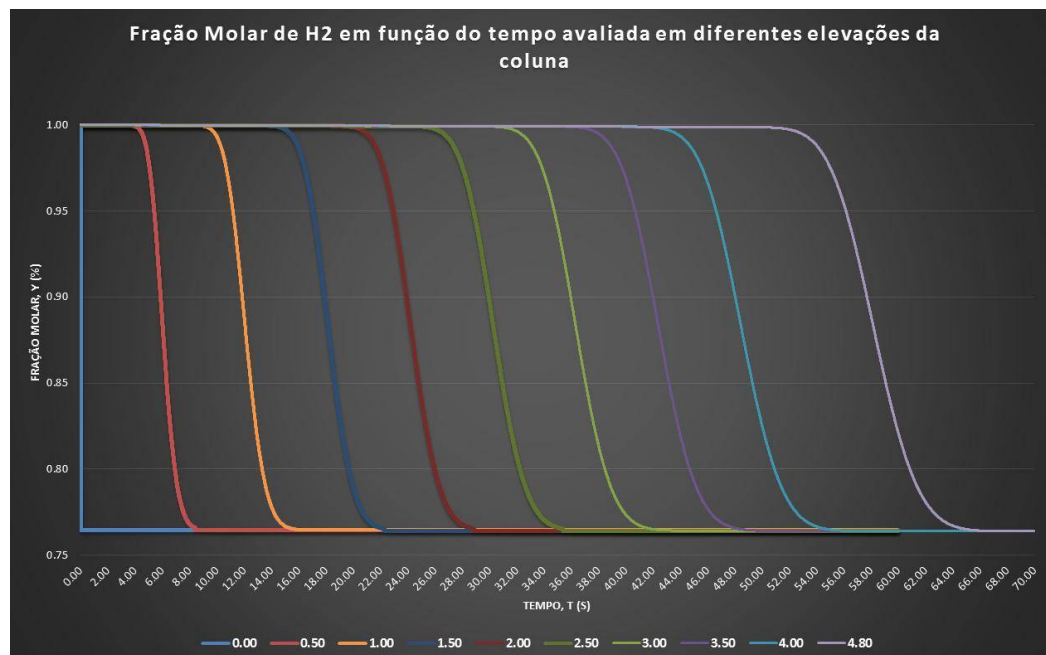


Figura 7.43 – Curvas de concentração de hidrogênio em função do tempo para diferentes cotas de elevação da coluna de adsorção

Como pode ser visualizado, as curvas apresentam o comportamento similar ao encontrado na literatura, contudo não representa satisfatoriamente o sistema avaliado neste trabalho de pesquisa. Estudos adicionais são necessários para que se possam definir os parâmetros de entrada do modelo que sejam representativos do sistema de PSA ora estudado.

Foi observado também que o método de diferenças finitas não foi capaz de resolver a solução de modo suficientemente rápido para que o Dynsim[®] e o Excel[®] pudessem trabalhar simultaneamente. Outros métodos numéricos de resolução das equações diferenciais envolvidas no modelo estão sendo investigadas para que a integração possa ser realizada.

CONCLUSÕES

8 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Nos itens a seguir são apresentadas as conclusões que puderam ser obtidas a partir da elaboração deste trabalho de pesquisa, assim como sugestões para trabalhos futuros.

8.1 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos, pode-se verificar que o objetivo principal deste projeto de pesquisa pode ser alcançado. Ao se aplicar a metodologia de trabalho sugerida no sistema de PSA, foi possível construir o modelo da unidade de forma simples, orientada e com baixo tempo de desenvolvimento. Apesar das simplificações realizadas no modelo investigado, é possível concluir que o desempenho do mesmo não foi prejudicado, uma vez que os resultados obtidos a partir da execução da simulação dinâmica comportou-se conforme esperado. O comportamento temporal das lógicas de abertura e fechamento das válvulas de controle, assim como os perfis de pressão e os *status* de operação das colunas de adsorção, foram reproduzidos de maneira bastante próximo do comportamento real do sistema. Pode-se concluir também que o projeto de sequenciamento das etapas do ciclo de operação é válida para o sistema analisado.

A possibilidade de desenvolvimento de aplicações especiais, tais como desenvolvimento de cenário de simulação em um ambiente de programação e fácil integração com o *software* Excel[®] podem ser considerados como fatores diferenciais do simulador de processo Dynsim[®]. Os resultados obtido corroboram ainda a robustez e confiabilidade dos métodos de solução numérica utilizados pelo *software*. A disponibilidade de uma vasta biblioteca de propriedades

termodinâmicas, unidades modulares, componentes e elementos químicos também mostram ser características positivas do simulador.

Analogamente, as curvas de concentração de hidrogênio em função do tempo obtidas pelo modelo desenvolvido no Excel[®] se mostraram em conformidade com os dados disponíveis na literatura, corroborando a consistência do modelo.

Os resultados obtidos mostram, também, o quão versátil o software Excel[®] se tornam quando são utilizados os recursos da linguagem de programação VBA, visto que foi possível solucionar um conjunto de equações diferenciais pelo método de resolução numérico de diferenças finitas de maneira simples e relativamente rápido.

Foi possível observar ainda a forte influência das características da corrente gasosa de alimentação do sistema e do material adsorvente no desempenho do processo de adsorção, uma vez que não foi possível obter reproduzir o fenômeno de adsorção do sistema analisado com exatidão por, visto que não estavam disponíveis as informações referentes ao material adsorvente empregado nas colunas de adsorção. Sendo assim, pode-se concluir que as constantes das correlações de transferência de massa possuem grande influência na resposta do modelo de adsorção.

8.2 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos conceitos discutidos ao longo deste trabalho, novas oportunidades de pesquisa e investigação surgem com o intuito de ampliar os conhecimentos acerca dos fenômenos de transferência de massa, modelagem e simulação de processos. Sendo assim, são apresenta a seguir algumas sugestões de trabalho futuros que podem ser pesquisados:

- Implementação e das equações de balanço de energia e de quantidade de movimento no modelo que descreve o processo de PSA e avaliação

dos efeitos de variação de temperatura e perda de carga no com comportamento do sistema;

- Ajuste dos parâmetros empíricos do modelo de adsorção a fim de que seja capaz de representar o comportamento da planta analisada de forma mais realista;
- Avaliação de métodos de cálculo numéricos mais eficientes para a solução das equações diferenciais parciais que descrevem o sistema;
- Estender o estudo de modelagem para processos mais complexos, que envolvam reações químicas, por exemplo;
- Desenvolver metodologias direcionadas para a realização de testes e validação de modelos;
- Estender o estudo de avaliação os parâmetros de entrada de outros tipos de unidades modulares para incorporar a metodologia desenvolvida.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, A. *Advanced strategies for optimal design and operation of pressure swing adsorption processes*. 2010. 216f. Tese (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) - Carnegie Mellon University, Pittsburgh, 2010.

AITANI, A.M. Processes to Enhance Refinery Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 21, n. 4, p. 267-271, 1996.

AKINLABI, C.O. *et al.* Modeling, design and optimization of a hybrid PSA-Membrane Gas Separation Process. *Computer Aided Chemical Engineering, 17TH European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, v.24, p. 363-370, 2007.

ALEXANDRE, A.F.F. *Projecto de recuperação CO2 a partir das unidades de Steam Methane Reforming da refinaria de Sines*. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2011.

ALVES, C.S. *Reforma a vapor do metano para produção de hidrogênio: estudo termodinâmico e protótipo de modelo matemático de reator com membrana*. 2005. 220f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

ASHKAN. M.; MASOUD, M. *Simulation of a Single Bed Pressure Swing Adsorption for Producing Nitrogen*. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL, BIOLOGICAL AND ENVIRONMENT SCIENCES (ICCEBS'2011), Dec. 2011, Bangkok.

BALCI, O. Golden rules of verification, validation, testing, and certification of modeling and simulation applications. *no*, v. 4, 2010.

BALCI, O. Verification, validation, and accreditation. In: IEEE COMPUTER SOCIETY PRESS. *Proceedings of the 30th conference on Winter simulation*. [S.l.], 1998.

BALCI, O. Principles and techniques of simulation validation, verification, and testing. In: IEEE. *Simulation Conference Proceedings, 1995. Winter*. [S.l.], 1995. p.147–154.

BISWAS, P.; AGRAWAL, S.; SINHA S. Modeling and Simulation for Pressure Swing Adsorption System for Hydrogen Purification. *Chemical & Biochemical Engineering Quarterly*, v. 24, n.4, p. 409–414, 2010.

BRAGA, J.P. *Físico-química: aspectos moleculares e fenomenológicos*. Viçosa: Editora UFV, 2002. 265 p.

BURBANK, J. L.; KASCH, W.; WARD, J. *An Introduction to Network Modeling and Simulation for the Practicing Engineer*. [S.l.]: Wiley-IEEE Press, 2011.

CAVENATI, S.; GRANDE, C.A.; RODRIGUES, A.E. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 49, p. 1095-1101, 2004.

CENTENO, M. A. An introduction to simulation modeling. In: IEEE COMPUTER SOCIETY. *Proceedings of the 28th conference on Winter simulation*. [S.l.], 1996.

COMPLAINVILLE, C.; MARTINS J.O. NO_x/SO_x Emissions and Carbon Abatement. *OECD Economics Department Working Papers*, n. 151, OECD Publishing, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1787/345333447174>>. Acesso em: 20 abr.2013.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (Brasil). *Resoluções do Conama: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012*. Brasília: CONAMA/MMA, 2012. 1126 p.

CRUZ, F.E. *Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção*. 2010. 164p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

FAHIM, M.A.; AL-SAHHAF, T.A., ELKILANI, A. *Fundamentals of Petroleum Refining*. 1.ed. Oxford: Elsevier B.V, 2010. 516p.

DIMIAN, A. C. et al. *Integrated design and simulation of chemical processes*. [S.l.]: Elsevier Science, 2003. 14–118 p.

FABBRI, P. et al. Project design and control considerations on gas sweetening processes. *CHEMICAL ENGINEERING*, v. 21, 2010.

FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas* 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 744 – 756.

FOSTER, M.G.S.; ARAÚJO, S.C.S.; SILVA, M.J. *Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil*. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<http://cncti3.cgee.org.br/Documentos/Seminariosartigos/Areasinternacional/DraMaria%20das%20Gracas%20Silva%20Foster.pdf>> Acesso em: 01 jul. 2013.

FOWLER, J. W.; ROSE, O. Grand challenges in modeling and simulation of complex manufacturing systems. *Simulation*, Sage Publications, v. 80, n. 9, 2004.

FULLER, D.B.V. *Um simulador de refinarias de petróleo*. 2009. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências Em Engenharia de Produção) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GANI, R.; GRANCHAROVA, A. Dynamic optimization of differential-algebraic systems through the dynamic simulator dynsim. *Computers and Chemical Engineering*, Pergamon, v. 21, n. S, p. S727–S731, 1997. ISSN 0098-1354.

GANI, R.; SOERENSEN, E. L.; PERREGAARD, J. Design and analysis of chemical processes through dynsim. *Industrial and engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 31, n. 1, 1992

GARCIA, C. *Modelagem e simulação de processos industriais e de sistemas eletromecânicos*. 2.ed. São Paulo: EDUSP, 2005. 678 p.

GARY, J.H.; HANDWERK, G. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 4.ed. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 2001. 441 p.

GERULAITIS, C.K.M. *Meio Ambiente: Proconve P7 Evolução de Emissões para Diesel Pesado*. Ford Motor Company (Brasil/Caminhões). 2012. Disponível em: <<http://www.fatecsantoandre.com.br/SemanaTec2012/ford.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

GOMES, D.S.C.; DUARTE G.; FILHO, J.W.F.S.; RIBEIRO, L.P.; RODRIGUES, R.O. *Desenvolvimento de uma metodologia para simulação dos ciclos de operação dos vasos de PSA (Pressure Swing Adsorption) para o processo de purificação do gás hidrogênio*. 2013. 185f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

GOMIDE, R. *Operações unitárias: operações de transferência de massa*. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2. ed. London: Academic Press, 1982, cap. 1.

HANSEN, J.A.; COOPER; B.H. Process simulation of refinery units including chemical reactors. *Computer & Chemical Engineering*, Lyngby, v.16, suppl. 1, p.S431-S439, May 1992.

HEYDWEILLER, J.C.; SINCOVEC, R. F.; FAN, LT. Dynamic simulation of chemical processes described by distributed and lumped parameter models. *Computers & Chemical Engineering*, v. 1, p. 125-131, 1977.

HUANG, Q. *et al.* Optimization of PSA process for producing enriched hydrogen from plasma reactor gas. *Separation and Purification Technology*, v.62, p.22–31, 2008.

IEA - International Energy Agency. OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development. *Hydrogen Production and Storage: R&D Priorities and Gaps*. Paris Cedex: OECD/IEA, 2006. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2013.

INGHAM, J. *et al.* *Chemical Engineering Dynamics Modelling with PC Simulation*. [S.I.]: Wiley-VCH, 2008.

- INVENSYS. *EYESIM Immersive Training System*. Disponível em: <[http://iom.invensys.com/EN/pdfLibrary/Datasheet SimSci EYESIMImmersiveTrainingSystem 08-10.pdf](http://iom.invensys.com/EN/pdfLibrary/Datasheet%20SimSci%20EYESIMImmersiveTrainingSystem%2008-10.pdf)>.
- INVENSYS. *Dynamic Simulation Suite User Guide*. Disponível em: <[http://iom.invensys.com/EN/Pages/SimSci-Esscor DynSimSuite.aspx](http://iom.invensys.com/EN/Pages/SimSci-Esscor%20DynSimSuite.aspx)>.
- INVENSYS. *Dynamic Simulation for Engineering and Operator Training Solutions*. Disponível em: <[http://iom.invensys.com/EN/pdfLibrary/Datasheet SimSci DYNYSIM 12-10.pdf](http://iom.invensys.com/EN/pdfLibrary/Datasheet%20SimSci%20DYNYSIM%2012-10.pdf)>.
- IVO, R.; PAVEL, D. Pressure Swing Adsorption: Analytical Solution for Optimum Purge. *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 4, p. 723-734, 1993.
- JAIN, S. *et al.* Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary study. *Separation and Purification Technology*, v. 33, p. 25-43, 2003.
- JANG, SC. *et al.* Adsorption dynamics and effects of carbon to zeolite ratio of layered beds for multicomponent gas adsorption. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v.28, n.2, p.583-590, Feb. 2011.
- JOSEPH JR., H. As Fases Passadas e Futuras. In: SEMINÁRIO SOBRE EMISSÕES DE VEÍCULO DIESEL, 2009, São Paulo. *PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores*. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/documentos/SeminarioItem1.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2013.
- KELLER, G. E., II in T.E. WHYTE, Jr., C.M. YON and E. H. WAGNER, Eds., *Industrial Gas Separations*, ACS Symposium Series No. 223, American Chemical Society, Washington, D.C., p. 145 (1983) apud. (SEANDER, 2011)
- KELTON, W. D.; LAW, A. M. *Simulation modeling and analysis*. [S.l.]: McGraw Hill Boston, MA, 1991.
- KIDNAY, A.J.; PARRISH, W.R. *Fundamentals of Natural Gas Processing*. 1.ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC; CRC Press, 2006. 464 p.
- LANDER SIMULATION. *História da Simulação*. Disponível em: <<http://www.land simulation.com/por/formacao-atraves-da-simulacao/o-mundo-em-movimento/historia-da-simulacao/>>. Acesso em: 20 jul. 2013
- LANDER SIMULATION. *Evolução da Simulação*. Disponível em: <<http://www.land simulation.com/por/formacao-atraves-da-simulacao/o-mundo-em-movimento/evolucao-da-simulacao/>>. Acesso em: 20 jul. 2013
- LATIFI, M. A.; SALHI, D.; TONDEUR, D. Optimisation-based simulation of a pressure swing adsorption process. *Adsorption*, v. 14, n. 4-5, p.567-573, Oct. 2008.
- LIPMAN, T. *An Overview of Hydrogen Production and Storage Systems with Renewable Hydrogen Case Studies: a clean energy states alliance report*.

- Montpelier: Clean Energy States Alliance, 2011. Disponível em: <<http://www.cleanenergystates.org/assets/2011-Files/Hydrogen-and-Fuel-Cells/CESA-Lipman-H2-prod-storage-050311.pdf>>. Acesso em: 01 maio 2013. Relatório.
- LONG, R.; PICIOCCIO, K.; ZAGORIA, A. Optimising hydrogen production and use. *PTQ*, Craven Arms, Q3, p.1-12, 2011.
- LOPES, F.V.S. *et al.* Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance. *Chemical Engineering Science*, v. 66, p. 303–317, 2011.
- MARIA, A. Introduction to modeling and simulation. In: IEEE COMPUTER SOCIETY. *Proceedings of the 29th conference on Winter simulation*. [S.l.], 1997.
- MENNER, W. Introduction to modeling and simulation. *Johns Hopkins APL Technical Digest*, JOHN HOPKINS UNIV APPLIED PHYSICS LABORATORY, v. 16, p. 6–6, 1995.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 7.ed. New York, USA: McGraw-Hill Higher Education, 2005. 1140 p.
- MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA –(Brasil). EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. *Balço Energético Nacional 2012: Ano base 2011*. Rio de Janeiro: MME/EPE, 2012. 282 p.
- MOLBURG, J.C.; RICHARD D.D. ARGONNE NATIONAL LABORATORY (EUA). Hydrogen from Steam-Methane Reforming with CO₂ Capture. In.: ANNUAL INTERNATIONAL PITTSBURGH COAL CONFERENCE, 20., 2003, Pittsburgh. Disponível em: <http://www.netl.doe.gov/technologies/hydrogen_clean_fuels/refshelf/papers/pgh/hydrogen%20from%20steam%20methane%20reforming%20for%20carbon%20dioxide%20cap.pdf>. Acesso em: 01 maio 2013.
- NEVES, C. d. F. C.; SCHVARTZMAN, M. Separação de co₂ por meio da tecnologia psa. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 28, n. 4, p. 622–628, 2005.
- NÓBREGA, G. A. S. da. *Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção*. 2001, 85 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001. [Orientador: Prof. PhD. Osvaldo Chivone Filho].
- PERLINGEIRO, C.A.G. *Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos*. São Paulo: Blucher, 2005. 198p.
- REZAEI, F.; WEBLEY, P. Structured adsorbents in gas separation processes. *Separation and Purification Technology*, v. 70, p.243–256, 2010.
- RIBEIRO, A.M. *et al.* A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification. *Chemical Engineering Science*, v.63, n.21, p. 5258–5273, Nov. 2008.

RIVERA, J. Modeling with extendtm. In: IEEE. *Simulation Conference Proceedings, 1998. Winter*. [S.I.], 1998. v. 1.

RUTHVEN, D.M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K.S. *Pressure swing adsorption*. New York: UCH, 1994, 352p.

SARGENT, R. G. Verification and validation of simulation models. In: WINTER SIMULATION CONFERENCE. *Proceedings of the 37th conference on Winter simulation*. [S.I.], 2005. p. 130–143.

SAVORY, P.; MACKULAK, G. *The science of simulation modeling*. 1994.

SCHEER, A.P. *Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas*. 2002, [s.n.]. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

SILVA, J.A.C.; RODRIGUES, A.E. Multisite Langmuir Model Applied to the Interpretation of Sorption of n-Paraffins in 5A Zeolite. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 2434-2438, 1999.

SIMO, M.; BROWN, C.J.; HLAVACEK, V. Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process. *Computers and Chemical Engineering*, v. 32, p. 1635–1649, 2008.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 697p.

SOUZA, V.P. *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. 176f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

SPEIGHT, J.G. Hydrogen Production. In: _____. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4.ed. Taylor & Francis Group, LLC: New York, 2006. cap. 22.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*, Kondasha Ltd.: Tokyo, and Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1990.

SZKLO, A.Z.; ULLER, V.C. (Orgs.). *Fundamentos do refino de petróleo - tecnologia e economia*. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. 285p.

TAGLIABUE, M.; DELNERO, G. Optimization of a hydrogen purification system. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 3496-3498, 2008.

THOMAS, J.E. (Org.). *Fundamentos de engenharia de petróleo*. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271p.

TOWLER, G.; SINNOTT R.K. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. 2.ed. Burlington: Butterworth-Heinemann; Elsevier, 2012. 1320 p.

TREYBAL, R.E. *Mass-transfer operations*. 3.ed. Singapore: McGraw Hill Book Company, 1980. 784p.

VAZ, C.E.M.; MAIA, J.L.P.; SANTOS, W.G. *Tecnologia da Indústria do Gás Natural*. 1.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008. 416p.

YANG, J.; LEE, CH.; CHANG, JW. Separation of Hydrogen Mixtures by a Two-Bed Pressure Swing Adsorption Process Using Zeolite 5A. *Sunkyong Engineering Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, n. 7, p. 2789-2798, 1997.

YANG, R.T. *Gas Separation by Adsorption Processes*. London: Imperial College Press, 2008. 352p.

YOU, YW. *et al.* H₂ PSA purifier for CO removal from hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 18175-18186, 2012.