

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Paôlla Chrystine Pinheiro Patrício

**PROPOSTA DE SIMULAÇÃO DINÂMICA DE COLUNAS PSA  
(*PRESSURE SWING ADSORPTION*) PARA TREINAMENTO DE  
OPERADORES**

Belo Horizonte

2016

Paôlla Chrystine Pinheiro Patrício

**PROPOSTA DE SIMULAÇÃO DINÂMICA DE COLUNAS PSA  
(*PRESSURE SWING ADSORPTION*) PARA TREINAMENTO DE  
OPERADORES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Orientador: Dr. Marcelo Cardoso

Co-orientadora: Dra. Andréa Oliveira Souza da Costa

Belo Horizonte

2016

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por me dar saúde, força e persistência para concluir esse trabalho e por guiar e iluminar os meus passos nessa jornada em busca de conhecimento.

Aos meus pais, Israel e Lays, pelo apoio emocional e financeiro, compreensão, amor, carinho e incentivo, não somente nessa etapa, mas durante toda minha existência.

Aos orientadores, Prof. Marcelo e Prof.<sup>a</sup> Andréa, pelas horas investidas em dar conselhos e ajudar a entender os problemas que surgiram.

Ao meu noivo, Bruno, que me acompanha desde a graduação, entendendo meus dramas e me ajudando nos momentos de desespero. Agradeço por todas as sugestões, correções e discussões sobre meu trabalho.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Processos Industriais, pelas contribuições ao trabalho, pela companhia no dia a dia e pelos momentos de descontração. Em especial quero agradecer ao Diego e à Barbara, pelo companheirismo nos momentos finais e “problemáticos”, ao Lucas, por toda assistência durante o trabalho, e ao Leonardo, pelas dicas e explicações do processo industrial.

Aos professores Éder e Kátia pelas explicações de conteúdos extremamente relevantes para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos funcionários da UFMG, em especial às secretárias da Engenharia Química, Fernanda e Shirley, pela eficiência em todas as assistências prestadas.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A preocupação com o meio ambiente e com a saúde e o bem estar humano vêm impondo restrições para as emissões de poluentes na atmosfera, principalmente oriundos da queima de combustíveis fósseis. Um desses poluentes é o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), responsável pelo fenômeno da chuva ácida, que contamina o solo e a água e destrói plantações, florestas, entre outros. O SO<sub>2</sub> é produzido na queima de combustíveis que possuam enxofre em sua composição. Isso faz com que a indústria de derivados de petróleo procure reduzir a quantidade desse elemento nos seus produtos. A produção e purificação de hidrogênio é etapa essencial para que as indústrias possam fornecer combustíveis de baixo teor de enxofre, já que esse é o principal componente utilizado na dessulfurização dos combustíveis. Assim, novas unidades de geração e purificação de hidrogênio têm sido implantadas. Para evitar acidentes e perdas de insumos ou produtos, os operadores dessas unidades devem ser treinados adequadamente. A forma mais eficiente e econômica de obter esse resultado é por meio dos Sistemas de Treinamento de Operadores (OTS). Este trabalho tem por principal objetivo desenvolver uma modelagem matemática de uma coluna de adsorção (unidade modular) para purificação de hidrogênio e propor sua comunicação com um simulador comercial. Para isso, utilizou-se o simulador comercial DYNSIM em conjunto com uma unidade modular que contém o modelo matemático da operação de adsorção do processo de purificação de hidrogênio utilizando o sistema de *Pressure Swing Adsorption* (PSA). A partir do sistema desenvolvido, pode-se estabelecer diferentes situações de operação para treinamento de operadores. A modelagem matemática da operação foi validada e a influência de alguns parâmetros foi avaliada. A resolução do modelo matemático da unidade modular para a adsorção consumiu cerca de 3s. A comunicação entre o DYNSIM e a unidade modular foi obtida por meio do Excel.

**Palavras-chave:** modelagem, simulação, *pressure swing adsorption*, sistema de treinamento de operadores.

## ABSTRACT

The concern with the environment and with human health and well-being is imposing restrictions to pollutant emissions to the atmosphere, especially the ones produced through the burning of fossil fuels. One of those pollutants is the sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) which is responsible for the acid rain phenomenon that contaminates crops, forests, etc. The SO<sub>2</sub> is produced when the burned fuel contain sulfur in its composition. This means that the oil industry, driven by government limitations, currently tends to research ways of reducing the amount of this element in its products. The production and purification of hydrogen is an essential step to achieve this objective since it is the most used constituent in fuel desulphurization. Therefore, new units to generate and purify hydrogen are being implemented. To avoid accidents and the loss of supplies and products, the operators of these units must be properly trained. The most efficient and economical way to attain these results is the use of the Operator Training System (OTS). This project has as main objective the development of a mathematical model of an adsorption column (modular unit) to purify hydrogen and to propose its communication to a commercial simulator. To that end, the commercial simulator DYNSIM was used with a modular unit that contains the mathematical model of the adsorption operation of the hydrogen purification process using the Pressure Swing Adsorption (PSA) system. With the developed system, it is possible to establish different operational situations for operator training. The mathematical model was validated and the influence of some parameters was assessed. It took around 3 seconds to achieve the solution of the mathematical model of the adsorption modular unit. The communication between DYNSIM and the modular unit was achieved with Excel.

**Keywords:** modeling, simulation, Pressure Swing Adsorption, Operator Training System.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Área da secção transversal
$a_{1,i}$	Parâmetro da Equação de Langmuir para o adsorvato $i$
$a_{2,i}$	Parâmetro da Equação de Langmuir para o adsorvato $i$
$b_{0,i}$	Parâmetro da Equação de Langmuir para o adsorvato $i$
$b_{1,i}$	Parâmetro da Equação de Langmuir para o adsorvato $i$
$b_i$	Parâmetro de Langmuir para o adsorvato $i$
$C$	Concentração do elemento na fase gasosa
$C_i$	Concentração do elemento $i$ na fase gasosa
$CA/Z5A$	Relação entre a altura das camadas de carvão ativado e zeólita 5A
$D_L$	Coefficiente de dispersão axial
$D_L'$	Coefficiente de dispersão axial
$J_i$	Fluxo molar difusivo do componente $i$
$K$	Constante de equilíbrio de Henry
$K'$	Constante de equilíbrio de Henry
$k_i$	Coefficiente de transferência de massa para o adsorvato $i$
$N_i$	Fluxo molar do componente $i$
$m_i$	Parâmetro da Equação de Langmuir-Freundlich para o adsorvato $i$
$n_i$	Número de mols do componente $i$
$n_{i,g}$	Número de mols do componente $i$ na fase gasosa
$n_{i,s}$	Número de mols do componente $i$ na fase sólida
$P$	Pressão
$P_i$	Pressão parcial do adsorvato $i$
$P_{ads}$	Pressão em que ocorre a adsorção
$P_{des}$	Pressão em que ocorre a dessorção
$P^F$	Pressão de adsorção
$p^1$	Pressão limite entre as etapas PEQ1 e PPG
$p^2$	Pressão limite entre as etapas PPG e PEQ2
$p^3$	Pressão limite entre as etapas PEQ2 e BD
$p^4$	Pressão de dessorção ou purga
$p^5$	Pressão limite entre as etapas REQ2 e REQ1
$p^6$	Pressão limite entre as etapas REQ1 e REP

$q_i^*$	Concentração de equilíbrio do adsorvato $i$ na fase sólida
$q_{ads}^*$	Concentração de adsorvato de equilíbrio no adsorvente durante a adsorção
$q_{des}^*$	Concentração de adsorvato de equilíbrio no adsorvente durante a dessorção
$q_{eq}$	Concentração do elemento na fase sólida no equilíbrio
$q_i$	Concentração do elemento $i$ na fase sólida
$q_i^{sat}$	Concentração de saturação de adsorvato $i$ na fase sólida
$R$	Constante universal dos gases ideais
$R_i$	Taxa de reação química do componente $i$
$r$	Posição radial na coluna de adsorção
$T$	Temperatura
$T_{ads}$	Temperatura em que ocorre a adsorção
$T_{des}$	Temperatura em que ocorre a dessorção
$t$	Tempo
$u$	Velocidade
$V$	Volume
$V_L$	Volume intersticial
$V_S$	Volume de sólidos
$V_{VC}$	Volume total do volume de controle
$y_i$	Fração molar do elemento $i$ na fase gasosa
$z$	Posição axial na coluna de adsorção

Letras gregas:

$\varepsilon$	Porosidade
$\rho_P$	Mass específica da partícula adsorvente

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ads	Adsorção
AD	Etapa de Adsorção
BD	Etapa de <i>Blowdown</i>
CA	Carvão Ativado
des	Dessorção
H	Etapa de Espera
OPC	<i>Open Platform Communications</i>
OTS	Sistema de Treinamento de Operadores
PEQ	Etapa de Promovendo Equalização
PG	Etapa de Purga ou Dessorção
PPG	Etapa de Promovendo Purga
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
REP	Etapa de Repressurização
REQ	Etapa de Recebendo Equalização
Z5A	Zeólita 5A



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades químicas de alguns combustíveis.....	30
Tabela 2 – Composição típica do gás de síntese. ....	32
Tabela 3 – Principais adsorventes e seus usos.....	34
Tabela 4 – Descrição das etapas de um sistema PSA. ....	41
Tabela 5 – Esquema das etapas do ciclo de Skarstrom.....	44
Tabela 6 – Sincronização do ciclo de 9 etapas para um sistema de 4 vasos. ....	46
Tabela 7 – Sincronização do ciclo de 7 etapas para um sistema de 5 vasos. ....	48
Tabela 8 – Ciclo de um processo PSA composto por 6 vasos e 11 etapas. ....	50
Tabela 9 – Parâmetros de Langmuir e características do leito adsorvente.....	63
Tabela 10 – Composição, temperatura e pressão do gás de alimentação da coluna de adsorção. ....	64
Tabela 11 – Faixa de pressão das etapas do ciclo da coluna PSA. ....	67
Tabela 12 – Dados extraídos da literatura para simulação do Caso 1.....	72
Tabela 13 – Dados extraídos da literatura para simulação do Caso 2.....	74
Tabela 14 – Dados extraídos da literatura para simulação do Caso 3.....	77
Tabela 15 – Dados extraídos da literatura para simulação do Caso 4.....	81
Tabela 16 – Dados da coluna de adsorção de um sistema industrial. ....	84

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Limites máximos de enxofre em diesel.....	14
Figura 2 – Esquema do processo de simulação.....	17
Figura 3 – Exemplo genérico de: (a) simulação contínua (b) simulação discreta. ....	20
Figura 4 – Etapas de desenvolvimento do modelo.....	24
Figura 5 – Relação entre os fatores que determinam a performance da simulação.	25
Figura 6 – Gráfico qualitativo da relação entre custo e fidelidade para uma simulação. .....	26
Figura 7 – Equipamento de PSA em uma planta de geração de hidrogênio.....	29
Figura 8 – Ilustração da adsorção em monocamada e adsorção em multicamada. .	33
Figura 9 – Isotermas de Adsorção: mudança da concentração de equilíbrio com a alteração da pressão e/ou da temperatura.....	36
Figura 10 – Tipos de equilíbrio de adsorção. ....	36
Figura 11 – Sistema de PSA proposto por Skarstrom. ....	44
Figura 12 – Resumo da operação dos vasos nas etapas do ciclo de Skarstrom. ....	45
Figura 13 – Fluxograma de um sistema de PSA composto por 4 colunas.....	46
Figura 14 – Detalhamento das etapas do ciclo para um sistema de 4 vasos. ....	47
Figura 15 – Gráfico com o perfil de pressão do ciclo da PSA.....	48
Figura 16 – Sistema de PSA composto por 5 vasos com sentido de fluxo representado. .....	49
Figura 17 – Sistema de PSA composto por 6 vasos.....	50
Figura 18 – Condições de operação. ....	52
Figura 19 – (A) Funcionamento de um sistema de supervisão em uma planta real; (B) Funcionamento de um OTS com base em um DCS; (C) Funcionamento de um OTS com base em um único PC. ....	55
Figura 20 – Representação do volume de controle na coluna de adsorção. ....	58
Figura 21 – Detalhe das camadas de adsorventes em uma coluna de PSA. As medidas estão dadas em metros.....	63
Figura 22 – Fluxograma do sistema de PSA com 6 colunas representado no <i>software</i> DYNSIM.....	65
Figura 23 – Funcionamento dos cenários para a coluna 1A.....	68
Figura 24 – Fluxo de dados entre os programas. ....	69
Figura 25 – Curva de validação.....	72

Figura 26 – Fração molar de H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> em função da posição na coluna nos tempos: (A) 100s; (B) 200s; (C) 300s; (D) 400s; (E) 500s.....	73
Figura 27 – Fração molar de H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura). ....	74
Figura 28 – Fração molar de H <sub>2</sub> na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura). ....	75
Figura 29 – Fração molar de H <sub>2</sub> e CO <i>versus</i> posição na coluna nos tempos: (A) 100s; (B) 200s; (C) 300s; (D) 400s; (E) 500s.....	76
Figura 30 – Fração molar de H <sub>2</sub> e CO na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura). ....	76
Figura 31 – Comparação das curvas de ruptura para impurezas adsorvidas do gás hidrogênio. ....	78
Figura 32 – Fração molar <i>versus</i> posição na coluna nos tempos: (A) 50s; (B) 100s; (C) 150s; (D) 200s; (E) 250s. ....	79
Figura 33 – Fração molar de H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura). ....	80
Figura 34 – Comparação das curvas de rupturas.....	81
Figura 35 – Fração molar <i>versus</i> posição na coluna nos tempos: (A) 30s; (B) 60s; (C) 90s; (D) 120s; (E) 150s. ....	82
Figura 36 – Fração molar de H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura). ....	83
Figura 37 – Fração molar de H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura). ....	85
Figura 38 – Fração molar <i>versus</i> posição na coluna nos tempos: (A) 40s; (B) 80s; (C) 120s; (D) 160s; (E) 200s. ....	86
Figura 39 – Avaliação da influência da temperatura no perfil de fração dos componentes do gás.....	87
Figura 40 – Avaliação da influência da alteração da velocidade no perfil de fração dos componentes do gás.....	88
Figura 41 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 1A. ....	89
Figura 42 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 1B. ....	90
Figura 43 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 2A. ....	90
Figura 44 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 2B. ....	91
Figura 45 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 3A. ....	91

Figura 46 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 3B. ....	91
Figura 47 – Gráfico de tendência representando a composição da alimentação no tanque SRC_S. ....	93
Figura 48 – Gráfico de tendência representando a composição do produto na coluna V_1_A. ....	93

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
1.1. Objetivos.....	16
1.2. Apresentação do trabalho .....	16
2. Modelagem e Simulação de Processos .....	17
2.1. Classificação de modelos matemáticos e simulação.....	18
2.2. Utilização da modelagem e da simulação .....	20
2.3. Vantagens da modelagem e da simulação.....	21
2.4. Desenvolvimento da modelagem .....	22
2.5. Desenvolvimento da simulação.....	24
2.5.1. Gerenciamento do tempo para simulações dinâmicas.....	26
2.6. Simuladores comerciais .....	27
2.6.1. SimSci DYNMIM: simulador dinâmico comercial .....	28
3. Purificação de Hidrogênio por <i>Pressure Swing Adsorption</i> .....	29
3.1. Hidrogênio: utilização e produção .....	30
3.2. Processo de purificação: Adsorção .....	32
3.2.1. Modelagem matemática de uma coluna de adsorção .....	39
3.3. Operação do equipamento da <i>Pressure Swing Adsorption</i> .....	41
3.3.1. Etapas de operação de um sistema PSA.....	41
3.3.2. Operação de um sistema de duas colunas .....	43
3.3.3. Operação de um sistema de quatro colunas.....	46
3.3.4. Operação de um sistema de cinco colunas .....	48
3.3.5. Operação de um sistema de seis colunas .....	49
4. Treinamento de Operadores .....	51
4.1. Características de um OTS.....	53
4.2. A utilidade um OTS.....	55

5.	Metodologia .....	57
5.1.	Modelagem matemática e simulação de uma coluna de PSA .....	57
5.1.1.	Desenvolvimento do modelo matemático .....	57
5.1.2.	Resolução do sistema de equações diferenciais parciais .....	61
5.1.3.	Detalhamento da coluna de adsorção e das condições de operação ...	62
5.2.	Controle de válvulas de um sistema com 6 colunas no DYNSIM .....	64
5.3.	Comunicação entre unidade modular e simulador .....	68
6.	Resultados e Discussões .....	71
6.1.	Validação do modelo matemático de uma coluna de adsorção .....	71
6.1.1.	Caso 1: HWANG, JUN e LEE, 1995 .....	71
6.1.2.	Caso 2: JEE, KIM e LEE, 2001 .....	74
6.1.3.	Caso 3: PARK et al., 1998 .....	77
6.1.4.	Caso 4: PARK et al., 1998 .....	80
6.2.	Simulação da coluna de adsorção de um sistema industrial .....	83
6.2.1.	Variação da temperatura .....	86
6.2.2.	Variação da velocidade .....	88
6.3.	Controle da pressão pelos cenários do DYNSIM .....	89
6.4.	Comunicação entre unidade modular e simulador .....	92
7.	Conclusões .....	95
8.	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	96
	Referências Bibliográficas .....	97
	Apêndice A .....	103
	Apêndice B .....	108
	Apêndice C .....	122

## 1. INTRODUÇÃO

Os elevados índices de emissão de poluentes na atmosfera, principalmente oriundos da queima de combustíveis fósseis, tem sido uma grande preocupação nos últimos anos. Um desses poluentes é o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), responsável pelo fenômeno da chuva ácida, que contamina o solo e a água e destrói plantações, florestas, etc. O SO<sub>2</sub> é produzido na queima de combustíveis fósseis que possuam enxofre em sua composição. Assim, deve-se reduzir o teor do enxofre presente no combustível antes que este chegue ao consumidor final.

Governantes em todo o mundo já tem a preocupação em restringir a quantidade permitida de enxofre nos combustíveis. A tendência mundial é um limite cada vez menor. Na Figura 1, apresenta-se a quantidade permitida de enxofre nos combustíveis em diversos países do mundo.

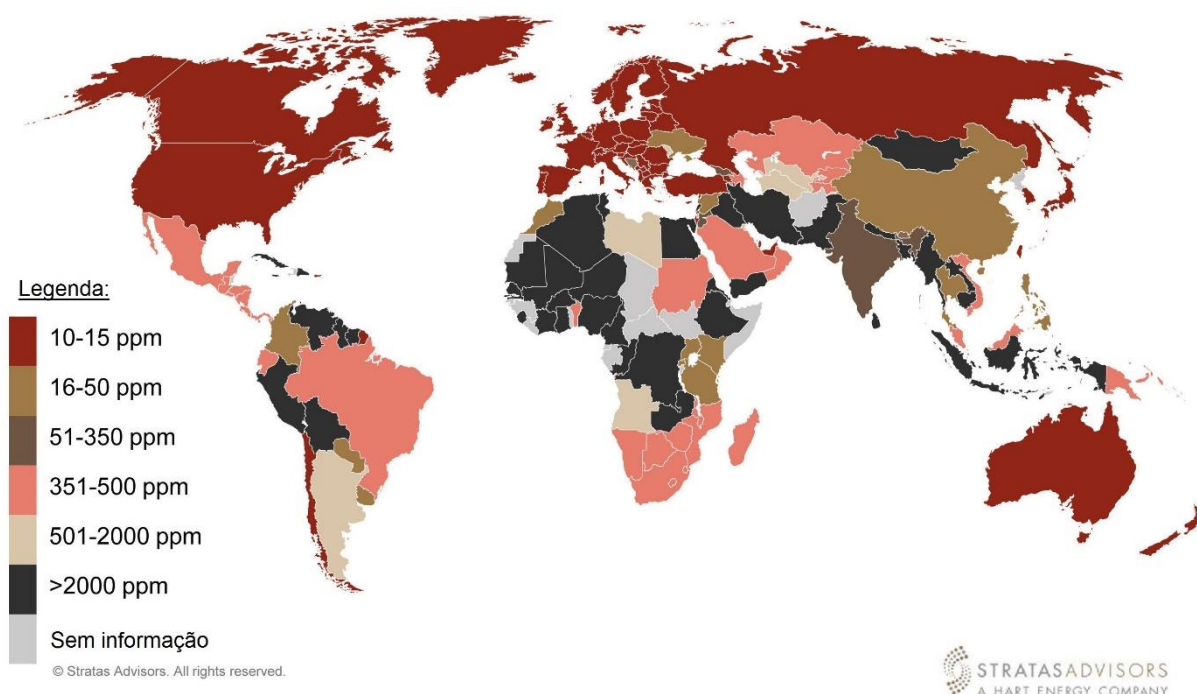


Figura 1 – Limites máximos de enxofre em diesel.  
FONTE: STRATAS ADVISORS, 2016 (adaptado).

No Brasil, a indústria produtora de combustíveis fósseis tem oferecido ao consumidor um diesel com baixo teor de enxofre desde 2013. Esse combustível é

chamado de diesel S-10, devido ao fato de sua concentração de enxofre (S) ser inferior a 10ppm (partes por milhão). No entanto, o diesel S-500, contendo concentração de enxofre de até 500ppm, ainda é produzido e comercializado.

A produção e purificação de hidrogênio é etapa essencial para que as indústrias possam fornecer combustíveis de baixo teor de enxofre, já que esse é o principal componente utilizado na dessulfurização dos combustíveis. Assim, novas unidades de geração e purificação de hidrogênio têm sido implantadas ou as existentes têm sido expandidas. Para a operação dessas unidades, faz-se essencial o treinamento dos operadores nesses processos.

O sistema de treinamento de operadores (OTS – *Operator Training System*) é uma ferramenta que possibilita que operadores de processos sejam treinados e capacitados de maneira eficiente para operar determinada unidade, uma vez que envolve baixo custo, baixo consumo de tempo e ausência de riscos aos operadores e aos equipamentos.

A modelagem e simulação dinâmica são essenciais na construção dos sistemas de treinamento de operadores. O desenvolvimento de uma modelagem simples, mas que represente de maneira satisfatória o sistema, é de grande importância quando se trata de criação de um OTS. Como serão utilizadas com o propósito de treinar operadores, estas simulações têm que fornecer respostas rápidas para as ações dos operadores de forma que estes aprendam as ações apropriadas a serem utilizadas no dia a dia de sua ocupação.

Atualmente, diversos simuladores comerciais podem ser utilizados nesses sistemas de treinamento. Alguns deles, inclusive, apresentam as funcionalidades de um sistema de treinamento, como gerenciamento de cenários de operações, execução de mau funcionamentos e armazenamento de ações executadas pelo operador em treinamento. No entanto, os simuladores comerciais não apresentam modelos de todas as operações e equipamentos utilizados na indústria. Em alguns casos, é necessário incluir a modelagem de um equipamento ou de parte dele em um simulador.

O Simsci DYNOSIM é um simulador comercial que apresenta uma comunicação pré-configurada por meio do aplicativo Microsoft EXCEL, que é um dos aplicativos que



comumente se comunicam com simuladores comerciais. Assim, a unidade modular desenvolvida e resolvida separadamente pode ser conectada ao simulador.

### **1.1. Objetivos**

Este trabalho tem por objetivo geral desenvolver uma modelagem matemática de uma coluna de adsorção para purificação de hidrogênio (unidade modular) e propor sua comunicação com um simulador comercial. Os objetivos específicos são:

- i. Selecionar, a partir de trabalhos publicados em literatura aberta, um modelo matemático dinâmico que descreva o sistema. Destaca-se neste ponto que tal modelo deve ser capaz de descrever satisfatoriamente o processo empregando um tempo computacional que o torne viável de ser empregado em conjunto com um simulador comercial.
- ii. A partir de um simulador comercial, no caso o DYNOSIM, fazer a comunicação deste com a unidade modular desenvolvida. Esse sistema poderá ser empregado na construção de OTSs.

### **1.2. Apresentação do trabalho**

Este trabalho abordará os temas descritos nessa introdução e será apresentado na forma de oito capítulos.

Os capítulos 2, 3 e 4 correspondem a revisão bibliográfica sobre modelagem e simulação, purificação de hidrogênio por PSA e sistemas de treinamento de operadores. O capítulo 5 apresenta a metodologia utilizada e o capítulo 6 apresenta os resultados e discussões. Finalmente, o capítulo 7 apresenta as conclusões do trabalho e o capítulo 8 apresenta sugestões para trabalhos futuros.

## 2. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

A necessidade de entender e representar sistemas físicos, químicos, biológicos ou sociais faz com que seja necessária a utilização e o desenvolvimento da modelagem e da simulação (BEQUETTE, 1998).

No contexto da engenharia, modelagem é usualmente a representação do comportamento de um fenômeno real através de um conjunto de equações matemáticas obtidas a partir do estudo dos fundamentos científicos desse fenômeno (POPOVICI e MOSTERMAN, 2013; BURBANK, KASCH e WARD, 2011; CELLIER e KOFMAN, 2006). Nos processos industriais, esse conjunto de equações é muitas vezes obtido a partir de balanços de massa, energia e momento, associados a conhecimentos em termodinâmica, cinética, transferência de calor e massa e escoamento de fluidos (FINLAYSON, 2006; INGHAM *et al.*, 2000). Essas equações podem ser algébricas ou diferenciais ordinárias e parciais, dependendo do fenômeno modelado (BEQUETTE, 1998).

Simulação computacional é a reprodução do comportamento de um fenômeno real obtido pela compilação de um algoritmo que resolve o conjunto de equações do modelo matemático com o auxílio de um computador (BURBANK, KASCH e WARD, 2011). Através dela, é possível simular determinadas situações (cenários) e obter resultados para prever o comportamento do sistema nessas situações avaliadas (CELLIER e KOFMAN, 2006). Dessa forma, ela é uma técnica eficaz na análise e melhor resolução dos problemas (CHATURVEDI, 2010).

A simulação recebe uma entrada de dados (*inputs*), executa uma série de rotinas com esses dados e devolve como resposta dados de saída que representam o comportamento do processo simulado (*outputs*) (BURBANK, KASCH e WARD, 2011; INGHAM *et al.*, 2000). É possível observar o esquema da simulação na Figura 2.

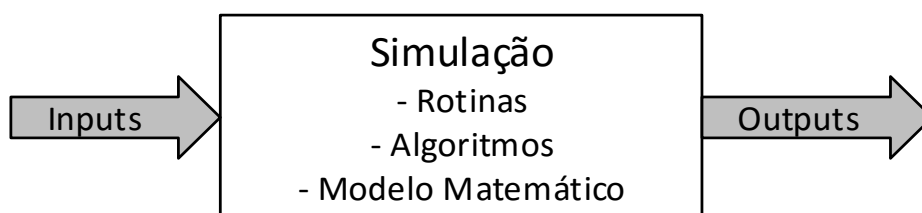


Figura 2 – Esquema do processo de simulação.  
FONTE: Do autor, 2016.

Os resultados de uma simulação dependem da qualidade do modelo matemático que representa o fenômeno a ser analisado (CHATURVEDI, 2010). Assim, para que um modelo seja construído, é necessário que o desenvolvedor tenha um amplo conhecimento do processo (BURBANK, KASCH e WARD, 2011).

A complexidade dos modelos varia de acordo com a simulação desejada e dos cenários que serão implementados nessa (CELLIER e KOFMAN, 2006; BEQUETTE, 1998). Os modelos podem ser simplificados e ainda representar o comportamento de um sistema com uma precisão satisfatória (INGHAM *et al.*, 2000). Essa simplificação do modelo é muitas vezes desejável pois permite que a simulação seja executada com menor demanda de capacidade computacional (SMITH, CORRIPIO e GOLDSTEIN, 1973).

### **2.1. Classificação de modelos matemáticos e simulação**

Os modelos matemáticos podem ser classificados em fundamentais (fenomenológicos) ou empíricos. Modelos fundamentais, ou modelos em caixa branca, são aqueles obtidos a partir de relações físicas e químicas conhecidas. Geralmente, eles representam o sistema em uma faixa maior de condições. Os modelos empíricos, ou modelos em caixa preta, são aqueles obtidos de aproximações a partir de dados experimentais ou de dados de processo. Em geral, esse tipo de modelo é necessário quando o processo modelado é muito complexo para ser representado por equações fundamentais ou necessita-se resolver o modelo empregando um tempo computacional pequeno e o emprego de modelos fundamentais inviabiliza esta rápida resolução. Os modelos empíricos tem validade apenas na faixa de condições dos dados que o originaram, ou seja, o comportamento do sistema não pode ser extrapolado. Em algumas situações, o fenômeno pode ser representado por leis físicas e químicas, mas não completamente. Nesses casos, o modelo é obtido com uma parte fundamental e uma parte empírica. Ele é então chamado de modelo em caixa cinza ou modelo híbrido (BEQUETTE, 1998; POPOVICI e MOSTERMAN; 2013; EDGAR, HIMMELBLAU e LASDON, 2001).

Existem diversos tipos de simulações e elas podem ser classificadas com base nas incertezas geradas, na natureza do sistema, na divisão do tempo, entre outros fatores (CHATURVEDI, 2010).

As simulações podem ser classificadas em estocásticas ou determinísticas. Simulações estocásticas são aquelas que não geram a mesma resposta (*output*) para os mesmos dados de entrada (*input*). Elas apresentam aleatoriedade sendo, então, imprevisíveis. Já as simulações determinísticas sempre geram o mesmo *output* para um determinado *input*, ou seja, elas não acrescentam incerteza às suas variáveis. Geralmente, essas simulações são mais utilizadas (BURBANK, KASCH e WARD, 2011; CHATURVEDI, 2010).

Outro tipo de classificação de simulações é se elas são estacionárias ou dinâmicas. Simulações estacionárias, também chamadas de invariantes no tempo ou estáticas, são aquelas que geram um *output* para um determinado *input* considerando que o sistema está em equilíbrio, ou seja, em regime estacionário. Elas não dependem, então, do tempo. Em geral, os modelos estacionários são compostos por equações algébricas. No entanto, as simulações dinâmicas, chamadas de não estacionárias ou transientes, geram respostas dinâmicas para alterações nos dados de entrada do processo, sendo dependentes do tempo. Os modelos dinâmicos são, geralmente, compostos por equações diferenciais (BURBANK, KASCH e WARD, 2011; BEQUETTE, 1998; EDGAR, HIMMELBLAU e LASDON, 2001).

As simulações dinâmicas podem ser classificadas entre discretas e contínuas (POPOVICI e MOSTERMAN, 2013). As simulações discretas são aquelas que apresentam o tempo dividido em faixas (tempo discretizado). Assim, os *outputs* são obtidos somente para aqueles pontos que determinam os limites dos intervalos de tempo e, dentro desses limites, o estado do sistema é constante. As simulações contínuas, ao contrário das discretas, consideram todos os pontos do tempo. Assim, as alterações no *output* são contínuas devido às alterações feitas no *input* (BURBANK, KASCH e WARD, 2011; CHATURVEDI, 2010). Um exemplo genérico de simulação discreta e contínua é apresentado na Figura 3.

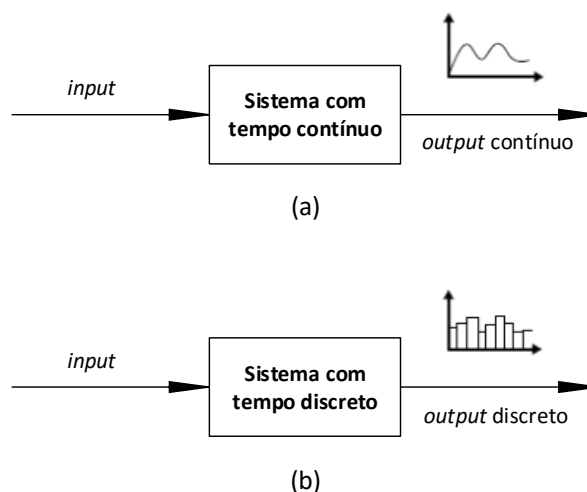


Figura 3 – Exemplo genérico de: (a) simulação contínua (b) simulação discreta.  
 FONTE: CHATURVEDI, 2010 (adaptado).

Na prática, os algoritmos numéricos utilizados nas simulações contínuas para obter a solução do modelo também discretizam o tempo, mas em intervalos tão pequenos que levam a uma resposta entendida como contínua. O tamanho dos passos no tempo depende do algoritmo escolhido para resolver as equações diferenciais, da especificação do responsável pelo desenvolvimento da simulação e da capacidade computacional da máquina utilizada na simulação (POPOVICI e MOSTERMAN, 2013).

## 2.2. Utilização da modelagem e da simulação

A modelagem, juntamente com a simulação, tem se tornado uma importante ferramenta para a engenharia e a ciência em geral (CELLIER e KOFMAN, 2006). Na engenharia de processos, a modelagem e a simulação podem ser utilizadas com diversos propósitos, tais como projeto de processos, alteração da rota de processamento, otimização de operação, controle de operação e segurança de pessoal e prevenção de danos ao meio ambiente (BEQUETTE, 1998; RUDD, 2006).

Muitas empresas de engenharia de projetos já empregam a modelagem e a simulação na criação de seus projetos. Através delas, é possível determinar dados importantes em uma rota de processamento como quantidade de energia necessária na produção, relação entre quantidade de produtos obtidos para determinado volume de matéria-prima (rendimento global), quantidade de resíduos gerados na produção e

dimensão de equipamentos de processo (FINLAYSON, 2006; BEQUETTE, 1998; DIMIAN, 2003).

As indústrias estão em constante melhoria e, por isso, sua rota de processo é frequentemente alterada. Assim, a simulação ajuda a testar diversos cenários de alterações possíveis antes da real implementação para evitar prejuízos (CHATURVEDI, 2010).

Para que determinado processo químico seja otimizado, é necessário que seja maximizada ou minimizada a função que define esse processo. Tal função é obtida a partir da modelagem. Assim, a modelagem e a simulação ajudam na obtenção das condições ótimas de operação, explorando os potenciais econômicos e ambientais dos processos industriais (FABER *et al.*, 2006).

A modelagem e a simulação são utilizadas na construção de sistemas de treinamento de operadores (OTS – do inglês *Operator Training System*) para melhorar o controle de processos. Assim, os efeitos de ações frequentes no dia-a-dia do operador ou de erros possíveis na operação do processo são ensinados antes da experiência dessa situação no processo real (BEQUETTE, 1998; STAWARZ e SOWERBY, 1995; NAZIR, KLUGE e MANCA, 2014).

Outra utilização da modelagem e da simulação é no desenvolvimento de sistemas de segurança de plantas químicas. Essas ferramentas são utilizadas quando é necessário testar ações que podem resultar em grande alteração do processo ou quando o resultado não pode ser observado em um curto prazo, permitindo a predição e a avaliação do efeito dessas ações. Quando a ação a ser testada é nova, não tendo registro em histórico de seus efeitos, a simulação prevê os resultados dessa ação sem comprometer o processo e determina as implicações na segurança dos funcionários e do meio ambiente (CHATURVEDI, 2010; BEQUETTE, 1998).

### **2.3. Vantagens da modelagem e da simulação**

A modelagem e a simulação apresentam várias vantagens, dependendo da sua utilização. Uma dessas vantagens é a possibilidade de realização de vários cenários, o que seria muito dispendioso se fosse feito experimentalmente (BURBANK, KASCH e WARD, 2011). A simulação também auxilia na compreensão de sistemas. Um erro cometido pelo operador na planta real poderia gerar um alto custo, logo a simulação

ajuda a prever o resultado de alterações errôneas, evitando prejuízos financeiros e à vida humana. Assim, a simulação pode ser considerada uma ferramenta econômica e segura de realização de experimentos (CHATURVEDI, 2010).

Além de economizar tempo e dinheiro, a experimentação de diferentes cenários possibilita uma análise mais ampla do sistema simulado e um melhor entendimento do comportamento desse sistema. A simulação possibilita, então, a melhoria da eficiência de um processo, quando ela é utilizada na otimização (CHATURVEDI, 2010; INGHAM *et al.*, 2000).

A modelagem e a simulação também permitem a criação de ambientes virtuais que podem ser utilizados com diversos propósitos como, por exemplo, para educação e treinamento. Quando testes são realizados em um ambiente virtual, os resultados são obtidos com maior controle, ou seja, sem interferência de efeitos da natureza, o que gera resultados mais confiáveis (CHATURVEDI, 2010; BURBANK, KASCH e WARD, 2011).

## **2.4. Desenvolvimento da modelagem**

O desenvolvimento da modelagem de um sistema é um processo contínuo. Ao iniciar a criação do modelo, é recomendável que ele seja representado da forma mais simples e, aos poucos, seja adicionada complexidade. Além disso, é importante que o desenvolvedor do modelo conheça e entenda os efeitos dos processos individuais desse sistema (INGHAM *et al.*, 2000).

No decorrer do desenvolvimento de um modelo matemático, o nível de detalhamento é constantemente aumentado para obtenção de um modelo de alta fidelidade ao fenômeno real. É importante, no entanto, que a necessidade desse aumento de detalhes seja avaliada. Quanto maior a complexidade do modelo, maior o tempo de verificação e execução e maior a facilidade de introdução de erros (BURBANK, KASCH e WARD, 2011).

A etapa inicial no desenvolvimento de um modelo é compreender o que compõem o sistema, delimitar suas fronteiras e conhecer o meio em que ele está inserido, ou seja, definir o problema. É através das fronteiras que o sistema troca dados (*inputs* e *outputs*) com o ambiente. A definição do sistema depende do objetivo da modelagem e da abordagem do desenvolvedor (CHATURVEDI, 2010). Um sistema

pode ser entendido como um conjunto de operações unitárias, ou unidades modulares, que é utilizado em um processo químico, em que os valores da energia e matéria-prima são os *inputs* e os valores de produtos e rejeito são os *outputs*. No entanto, um sistema também pode ser entendido como somente um equipamento que faz parte de um processo, ou seja, uma unidade modular (BEQUETTE, 1998).

Em seguida, todo conhecimento disponível na literatura a respeito daquele fenômeno é avaliado com o propósito de formular, com a ajuda das leis fundamentais da física e da química, as equações matemáticas que representam aquele sistema. Também é feita uma série de considerações nas construções das equações que compõem o modelo (INGHAM *et al.*, 2000; CHATURVEDI, 2010).

A etapa final é de verificação e validação do modelo. Dados experimentais do processo real são comparados a dados obtidos como resposta do modelo para comprovar a sua exatidão em relação ao processo real (INGHAM *et al.*, 2000). Em alguns casos, a validação do modelo pode elevar o custo da modelagem, já que é necessária a realização de experimentos para comparar com os dados gerados pelo modelo (BURBANK, KASCH e WARD, 2011).

Na Figura 4, apresenta-se as atividades de cada etapa do desenvolvimento da modelagem segundo Edgar, Himmelblau e Lasdon, 2001.



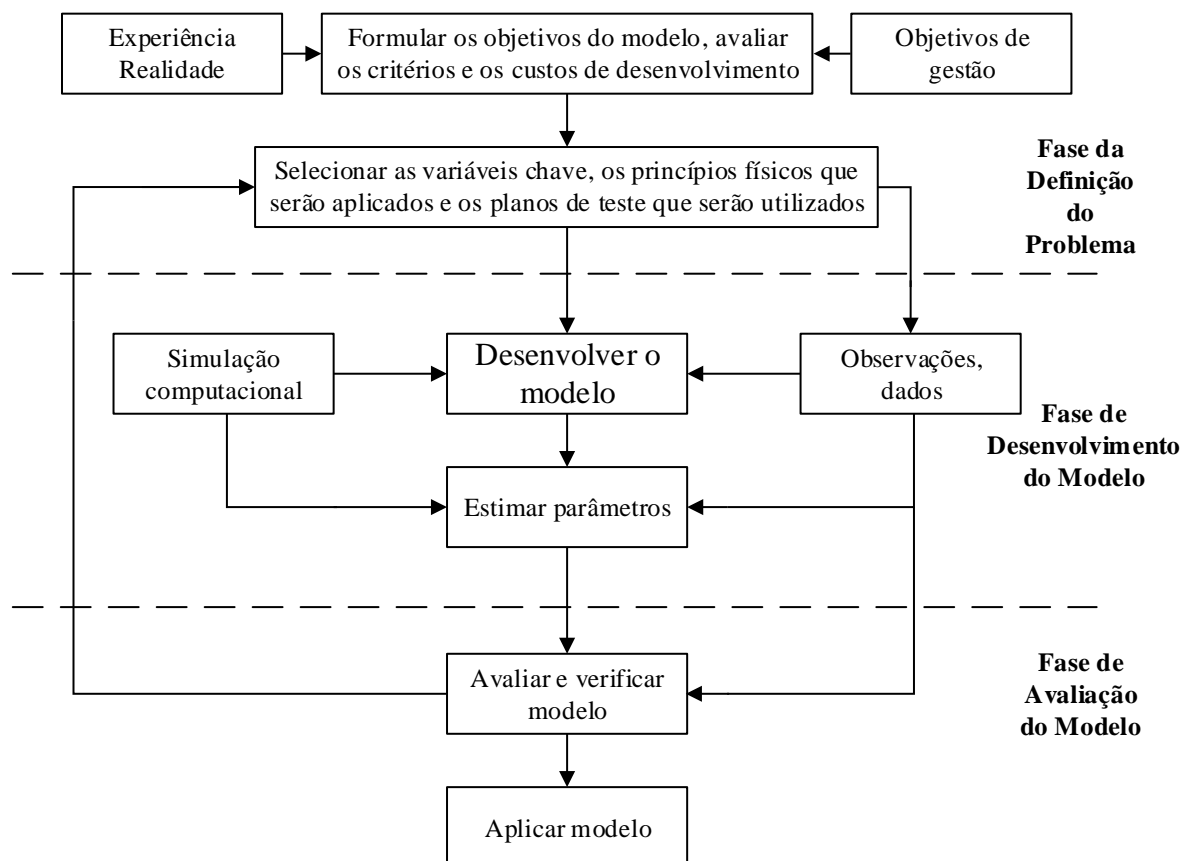


Figura 4 – Etapas de desenvolvimento do modelo.  
 FONTE: EDGAR, HIMMELBLAU e LASDON, 2011 (adaptado).

## 2.5. Desenvolvimento da simulação

O desenvolvimento da simulação depende da modelagem do fenômeno. Se este modelo apresenta equações pouco complexas, ele pode ser resolvido analiticamente para obtenção da solução exata. No entanto, a maioria dos processos químicos reais são muito complexos, resultando em modelos também complexos. Esses modelos só podem ser resolvidos numericamente, o que foi muito facilitado com o desenvolvimento dos computadores (CHATURVEDI, 2010). Existem diversas técnicas para obter soluções das equações diferenciais que compõem um modelo matemático de um processo. Assim, a escolha da técnica utilizada é uma decisão importante para o desenvolvedor da simulação (POPOVICI e MOSTERMAN, 2013).

Além de depender do modelo matemático do processo, o desenvolvimento da simulação também depende da performance requerida na resolução do modelo. Essa performance é definida, principalmente, por quatro principais fatores: custo, complexidade computacional, velocidade de execução e fidelidade. O fator custo

refere-se ao total de investimento no desenvolvimento e manutenção da simulação, seja na aquisição do *hardware* e compra de licença de *software* quanto no custo do tempo para desenvolver, resolver problemas e atualizar a simulação. A complexidade computacional é definida pelo algoritmo de resolução do modelo. Ela depende da complexidade do *software* e da capacidade do *hardware* do computador. A velocidade de execução pode ser definida como o quão rápido a simulação será executada. Ela depende do tamanho do passo no tempo que está sendo utilizado no algoritmo, assim como da complexidade do *software* e da capacidade do *hardware* do computador. O fator fidelidade refere-se a precisão da resposta da simulação em relação ao comportamento do processo real (BURBANK, KASCH e WARD, 2011).

Esses quatro fatores que definem a performance da simulação não são diretamente proporcionais. Por exemplo, maior fidelidade, menor velocidade de execução e maior complexidade de simulação resultam em maior custo. Dessa forma, é necessário determinar qual o fator é mais importante com base na utilização da simulação. Recomenda-se escolher, inicialmente, a fidelidade requerida e, em seguida, o limite de custo. Assim, com um amplo conhecimento do processo modelado, os fatores complexidade e velocidade podem ser maximizados (BURBANK, KASCH e WARD, 2011). No esquema da Figura 5, é possível observar a relação entre os fatores que definem a performance e o uso da simulação.

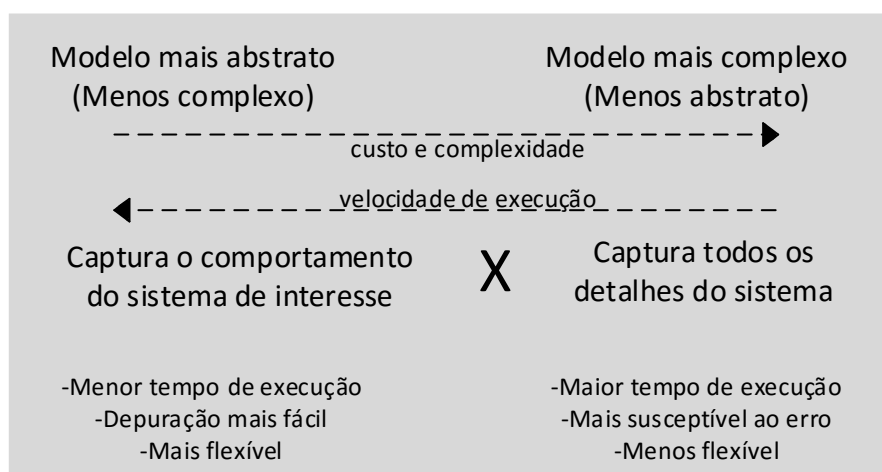


Figura 5 – Relação entre os fatores que determinam a performance da simulação.  
FONTE: BURBANK, KASCH e WARD, 2011 (adaptado).

É indispensável entender a relação entre custo e fidelidade para que a simulação não deixe de atender seu objetivo. Como o principal motivo de uso da simulação é a economia de tempo e dinheiro, a simulação não pode se tornar tão

complexa a ponto de gerar um custo insustentável ou ter uma velocidade tão baixa que não justifique a utilização da mesma (BURBANK, KASCH e WARD, 2011). A relação entre custo e fidelidade é expressa qualitativamente pelo gráfico da Figura 6.

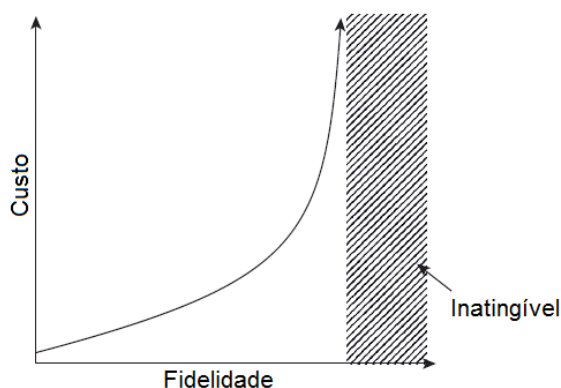


Figura 6 – Gráfico qualitativo da relação entre custo e fidelidade para uma simulação.  
FONTE: BURBANK, KASCH e WARD, 2011.

### **2.5.1. Gerenciamento do tempo para simulações dinâmicas**

Simulações dinâmicas são dependentes do tempo. Logo, o tempo é uma importante variável que precisa ser gerida. Nos algoritmos de solução das equações diferenciais que compõem o modelo matemático, o tempo é discretizado em passos tão pequenos que transmite uma ideia de continuidade. Assim, as respostas dessas simulações são contínuas, não apresentando alterações instantâneas de um ponto no tempo para outro (POPOVICI e MOSTERMAN, 2013). Quanto menor o número de pontos de discretização, ou seja, maior o passo no tempo, menor será o tempo de simulação do fenômeno. No entanto, quanto menor o passo no tempo, mais precisa será a simulação (CELLIER e KOFMAN, 2006).

O ritmo do relógio da simulação é definido pela capacidade do computador em executar seu algoritmo. Então, para simulações em tempo real, o relógio da simulação deve ser sincronizado ao relógio de tempo real. O tempo em uma simulação pode avançar mais rapidamente ou mais lentamente que o tempo real. Se um intervalo de tempo da simulação ocorre mais rapidamente que o mesmo intervalo em tempo real, o algoritmo de simulação aguarda até que o intervalo em tempo real termine para que ele de o próximo passo na simulação. (CELLIER e KOFMAN, 2006).

## 2.6. Simuladores comerciais

Atualmente, existem muitos simuladores comerciais capazes de reproduzir diversos balanços dos mais complexos fluxogramas de processos. Eles são ferramentas comumente empregadas nas indústrias de processos, nas empresas de projetos e, até mesmo, no desenvolvimento de pesquisa (DIMIAN, 2003).

Desde a década de 60, existe a ideia de comercializar simuladores de processos, mesmo sendo, na época, um programa rudimentar em relação aos atuais. Perante o grande desenvolvimento computacional nas décadas de 70 e 80, os simuladores puderam ser concebidos em diferentes linguagens e utilizaram métodos diversificados de resolução dos modelos matemáticos que representavam os processos industriais (DIMIAN, 2003).

Os simuladores podem ser classificados como simuladores de regime estacionário e de regime transiente. Os simuladores de regime estacionário apresentam modelos matemáticos que se aplicam a processos que estão no estado permanente. Também são utilizados para representar balanços globais de massa e energia. Já os simuladores em regime transiente são construídos com modelos que podem ser utilizados para simulações em tempo real.

Alguns dos simuladores comerciais existentes e muito utilizados atualmente são:

- Aspen Plus;
- Comsol Multiphysics;
- gPROMS;
- Simsci PRO/II;
- ANSYS;
- SimSci DYNSIM;
- IndissPlus;
- IDEAS.

A escolha do *software* apropriado para determinada utilização deve ser fundamentada, principalmente, nas suas funcionalidades e nos processos que abrange, nas exigências computacionais e nas políticas comerciais (DIMIAN, 2003).

### **2.6.1. SimSci DYNsIM: simulador dinâmico comercial**

O SimSci DYNsIM é um simulador dinâmico comercializado pela Invensys System, Inc. Esse *software* é capaz de executar simulações rigorosas e emular sistemas de controle de alta fidelidade além de permitir que desafios de projeto e operação sejam superados com segurança e alta rentabilidade. Ele pode ser aplicado em projeto de processo, avaliação de controle, treinamento de operadores e análises operacionais sendo muito utilizado por engenheiros de processo, engenheiros de controle e operadores de processos (INVENSYS, 2015; INVENSYS, 2014).

O simulador DYNsIM combina modelos fundamentais baseados em leis físicas e químicas, dados e métodos termodinâmicos e interface gráfica com o usuário. Essas características conferem ao aplicativo resultados confiáveis e de alta precisão (INVENSYS, 2015).

Diversas unidades modulares estão presentes no DYNsIM, dentre elas: tanques, válvulas, separadores, compressores, misturadores e separadores de correntes, torres de destilação, bombas, turbinas, trocadores de calor e reatores. Além das unidades modulares, o banco de dados e os modelos termodinâmicos abrangem muitos hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. Essas características atendem, em especial, a indústria química e petroquímica (INVENSYS, 2014).

Outra característica relevante nesse simulador de processos é a conectividade que ele disponibiliza por meio do Microsoft EXCEL e via OPC, além de outras conectividades como SPT OLGA, Foxboro Evo Simulation, TRISIM Plus e PRO/II (INVENSYS, 2014). Com o DYNsIM, é possível a criação de cenários para diferentes situações de operação assim como o gerenciamento de mau funcionamentos do sistema (INVENSYS, 2015).

### 3. PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR *PRESSURE SWING ADSORPTION*

*Pressure swing adsorption* (PSA) é um processo de adsorção com alternância de pressão comumente utilizado na indústria para purificação de gases. A adsorção por PSA pode ser utilizada em diversos tipos de separação como, por exemplo, na separação do  $N_2$  ou  $O_2$  a partir do ar, na remoção de  $CO$  e  $CO_2$  de correntes gasosas e na purificação de  $H_2$  produzido pelo processo de Reforma a Vapor do Gás Natural (DELGADO *et al.*, 2015). Sua utilização se justifica principalmente devido ao baixo consumo energético e ao reduzido custo de investimento necessário (YAVARY, EBRAHIM e FALAMAKI, 2015; TAVAN, HOSSEINI e OLAZAR, 2015; LUBERTI *et al.*, 2014).

A purificação de hidrogênio por PSA produz um gás com pureza final de hidrogênio maior que 99,9% (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012; YANG *et al.*, 2008; RUTHVEN, 1984). É possível observar na Figura 7 um sistema de PSA de uma planta de geração de hidrogênio que opera com quatro colunas de adsorção.



Figura 7 – Equipamento de PSA em uma planta de geração de hidrogênio.  
FONTE: CALORIC, 2015.

### 3.1. Hidrogênio: utilização e produção

O hidrogênio é o átomo mais simples da tabela periódica. Ele tem massa molar de 1,00797g/mol e número atômico igual a 1. Na natureza, ele é encontrado, principalmente, formando compostos com o oxigênio e com o carbono. Com o oxigênio, ele forma a molécula de água (H<sub>2</sub>O), presente no meio ambiente e nos seres vivos. Com o carbono, o hidrogênio forma toda a matéria orgânica, também encontrada abundantemente no planeta (GUPTA, 2009; SUBRAMANI, BASILE e VEZIROĞLU, 2015; GAVRILYUK, 2013). A molécula formada por dois átomos de hidrogênio (H<sub>2</sub>) é um gás nas condições ambientes e tem grande importância no cenário mundial, tanto como fonte de energia assim como reagente para sintetização de muitos produtos (YANG *et al.*, 2008).

Como fonte de energia, o gás hidrogênio é um combustível que oferece muitos benefícios em relação às principais fontes de energia utilizadas atualmente. As principais vantagens apresentadas são o alto conteúdo energético por unidade de massa e a reduzida emissão de poluentes quando comparado a outros combustíveis. Por meio da Tabela 1, é possível perceber a diferença entre as energias liberadas na combustão de alguns combustíveis e a discrepante vantagem do gás hidrogênio (GUPTA, 2009; GAVRILYUK, 2013; TAVAN, HOSSEINI e OLAZAR, 2015).

Tabela 1 – Propriedades químicas de alguns combustíveis.

Combustível	Fórmula química	Peso molar	Composição mássica (%)			Densidade energética (MJ/kg)
			Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	2	0	100	0	140,4
Metano	CH <sub>4</sub>	16	75	25	0	43,6
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	82	18	0	28,3
Gasolina	C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub>	100-105	85-88	12-15	0	48,6
Diesel	C <sub>9</sub> -C <sub>25</sub>	200-300	84-87	13-16	0	33,8
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32	37,5	12,5	50	20,1

FONTE: GUPTA, 2009.

Apesar da grande vantagem apresentada pelo hidrogênio em relação a energia fornecida na sua combustão, ele apresenta uma densidade muito baixa resultando, então, em um problema de armazenamento. Além disso, ele ainda proporciona desafios para a tecnologia no que diz respeito a segurança de sua produção,

distribuição, estocagem e uso. Isso faz com que este seja considerado um combustível do futuro (GUPTA, 2009).

A principal utilização atual do hidrogênio, então, não é como combustível, mas sim como matéria-prima, principalmente na indústria de nitrogênio e petroquímica. De toda sua produção global, cerca de 60% é utilizada para produzir amônia através processo Haber (GUPTA, 2009; SHREVE e BRINK Jr., 1997). Os 40% restantes de sua produção são utilizados na indústria de derivados do petróleo nas reações de hidroconversão (GUPTA, 2009; LIU, SONG e SUBRAMANI, 2010; SUBRAMANI, BASILE e VEZIROĞLU, 2015).

A indústria petroquímica demanda grandes quantidades de hidrogênio para reações com hidrocarbonetos, chamadas reações de hidroconversão. Os tipos de hidroconversão são a hidrogenação, o hidrocraqueamento e o hidrotratamento (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012; SUBRAMANI, BASILE e VEZIROĞLU, 2015; GAVRILYUK, 2013; MIVECHIAN e PAKIZEH, 2013).

A hidrogenação é o processo no qual o hidrogênio é adicionado a hidrocarbonetos insaturados, como as olefinas e os aromáticos, na presença de um catalisador metálico (SOLOMONS e FRYHLE, 2005). O hidrocraqueamento é o processo de hidrogenação no qual as frações de petróleo mais pesadas são quebradas em moléculas menores, na presença de catalisadores. Além disso, recentemente, esse processo também é utilizado para remoção de ceras e aromáticos de óleos lubrificantes (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012). Já o hidrotratamento é o processo utilizado para remover ou alterar as impurezas dos derivados do petróleo de forma a adequar os produtos aos níveis de impurezas permitidos pela legislação vigente ou prepará-los para unidades subsequentes (SHREVE e BRINK Jr., 1997; SUBRAMANI, BASILE e VEZIROĞLU, 2015).

A produção de hidrogênio é obtida, principalmente, pela Reforma a Vapor do Gás Natural devido ao menor custo associado a esse processo. Nele, metano e outros hidrocarbonetos leves reagem com vapor d'água produzindo o gás de síntese, composto por hidrogênio em sua maioria e pequenas quantidades de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e água (LIU, SONG e SUBRAMANI, 2010; SUBRAMANI, BASILE e VEZIROĞLU, 2015; KUMAR, 2015; HORDESKI, 2008; RAND e DELL, 2008; DELGADO *et al.*, 2015; TAVAN, HOSSEINI e OLAZAR, 2015).

O gás de síntese tem uma composição típica como apresentada na Tabela 2. Como a concentração molar de hidrogênio no gás de síntese é baixa para o seu uso



na refinaria, é necessário que a mistura gasosa passe por uma etapa de purificação (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012).

Tabela 2 – Composição típica do gás de síntese.

Composição	% molar
CH <sub>4</sub>	4
CO <sub>2</sub>	5
N <sub>2</sub>	0
H <sub>2</sub> O	28
CO	11
H <sub>2</sub>	52

FONTE: FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012.

Além do processo usual de Reforma a Vapor do Gás Natural, é possível a produção de H<sub>2</sub> pela Reforma a Vapor de outros compostos fósseis (como o gás combustível de refinaria, a nafta ou o gás butano), pelo processamento de biomassa ou até mesmo pelo processamento de resíduos sólidos (DELGADO *et al.*, 2015; BHATT, STORTI e ROTA, 2015; MOON *et al.*, 2014; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016; KIRTAY, 2011).

### 3.2. Processo de purificação: Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa no qual um fluido entra em contato com um material sólido que adsorve seletivamente um ou mais componentes da mistura. O componente adsorvido recebe o nome de adsorvato e o material sólido é o adsorvente. A adsorção é um processo reversível, ou seja, as espécies adsorvidas no sólido podem ser removidas através de alteração no equilíbrio (dessorção). Isso permite a recuperação do sólido e a reutilização do adsorvente em uma nova etapa de adsorção (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 2005; YANG, 1997; MASEL, 1996; TAVAN, HOSSEINI e OLAZAR, 2015).

Existem diversas formas de caracterizar os processos adsorptivos. Essas formas podem ser fundamentadas no método de regeneração do adsorvente, no número de

camadas adsorvidas e no tipo de interação entre a espécie adsorvida e o sólido (YANG, 1997; RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

Quando caracterizada pelo método de regeneração do adsorvente, o processo de adsorção pode ser classificado em adsorção por oscilação de pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*) ou adsorção por oscilação de temperatura (TSA – *Temperature Swing Adsorption*). Como a força motriz para os processos de separação é o afastamento do equilíbrio, no processo por PSA, o parâmetro alterado para esse afastamento é a pressão enquanto no TSA esse parâmetro é a temperatura (YANG, 1997).

A adsorção pode ser diferenciada devido ao número de camadas adsorvidas da espécie no sólido. Quando apenas uma camada da espécie é adsorvida, ela é chamada de adsorção em monocamada. Quando várias camadas da espécie são adsorvidas, ela é chamada de adsorção em multicamadas (MASEL, 1996). Na Figura 8, é ilustrada a adsorção em monocamada e a adsorção em multicamadas.

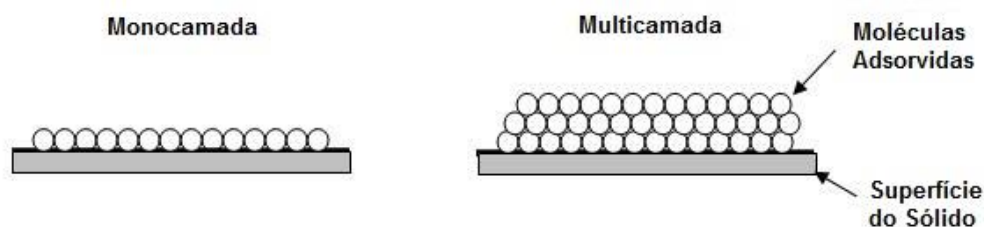


Figura 8 – Ilustração da adsorção em monocamada e adsorção em multicamada.  
FONTE: NPTEL, 2016.

Embasada no tipo de interação entre a espécie adsorvida e o sólido, a adsorção também pode ser distinguida em adsorção física e adsorção química. A adsorção física ocorre quando as forças de interação entre os adsorvatos e a superfície do sólido são fracas (interações de van der Waals) e não existe uma ligação direta. Já na adsorção química, os adsorvatos se ligam à superfície do sólido e, conseqüentemente, a estrutura eletrônica da molécula é significativamente perturbada (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994; MASEL, 1996). Nos processos de separação de gases, como o PSA, considera-se apenas a adsorção física (YANG, 1997; RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

Existem diversos tipos de adsorventes, dependendo da aplicação necessária. Basicamente, qualquer material microporoso pode ser utilizado para esse fim por prover uma grande área de superfície, ou seja, alta capacidade para a adsorção. Outra

característica importante do adsorvente é a alta seletividade para o adsorvato (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994; YANG, 1997). Na Tabela 3, estão presentes os principais materiais utilizados na adsorção e suas principais funções (YANG, 1997).

Tabela 3 – Principais adsorventes e seus usos.

<b>Adsorvente</b>	<b>Principais usos para adsorção gasosa</b>
Carbônio ativado	Remoção de gases apolares e vapores orgânicos Purificação de H <sub>2</sub>
Zeólita	Secagem Purificação de H <sub>2</sub> Purificação de ar Separação de ar Separação baseada na forma e tamanho molecular Cromatografia gasosa
Sílica gel	Secagem Cromatografia gasosa
Alumina ativada	Secagem Cromatografia gasosa

FONTES: YANG, 1997.

Quando é desejada a separação de apenas um componente, pode-se utilizar um único adsorvente, mas quando se trata de purificar uma substância a partir de uma mistura multicomponente, utiliza-se duas ou mais camadas de diferentes adsorventes (DELGADO *et al.*, 2015).

Na purificação de hidrogênio, os materiais mais utilizados são a sílica gel, o carvão ativado e as zeólitas sendo colocados nessa ordem na coluna de adsorção (DELGADO *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 1998). A sílica gel é um adsorvente com a propriedade de adsorver a água presente na mistura fluida. Outro adsorvente capaz de exercer a mesma função é alumina ativada. Essa secagem da mistura gasosa é necessária pois a zeólita adsorve moléculas de água muito fortemente, impedindo a regeneração desse adsorvente sem um considerável aumento de temperatura. Como o sistema de PSA não opera com aumentos cíclicos de temperatura, a zeólita não seria regenerada e perderia parte dos sítios ativos necessários para adsorção de impurezas. Por isso, é necessário que a mistura esteja praticamente livre de água quando purificada com zeólitas. Uma alternativa ao uso da

sílica gel é a utilização de um processo de secagem prévio à purificação no sistema da PSA (YANG, 1997, DELGADO *et al.*, 2014).

O carvão ativado é um adsorvente essencialmente apolar e apresenta, então, alta capacidade de adsorção de moléculas apolares ou levemente polares. Essa característica resulta em duas importantes vantagens: o carvão ativado não requer remoção de umidade rigorosa prévia, já que a água é uma molécula polar, e a remoção das espécies adsorvidas é facilitada devido à menor energia de adsorção entre as espécies e a superfície do sólido quando comparada à energia de adsorção de outros adsorventes (YANG, 1997). Ele é responsável por adsorver grande parte do CO<sub>2</sub> (YANG *et al.*, 2008; DELGADO *et al.*, 2014).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Elas podem ser encontradas naturalmente ou podem ser sintetizadas. As zeólitas sintetizadas apresentam diferentes estruturas e são separadas por tipos: tipo A, tipo X, tipo Y, tipo ZSM, entre outros. Elas também podem ser aplicadas em diferentes processos de separação (YANG, 1997; RUTHVEN, 1984). Na purificação do hidrogênio, as zeólitas são responsáveis por adsorver o CH<sub>4</sub> e o CO (YANG *et al.*, 2008; DELGADO *et al.*, 2014).

A eficiência da adsorção depende do equilíbrio fluido-sólido e da taxa de transferência de massa (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 2005). O equilíbrio fluido-sólido é representado pelas isotermas de adsorção e é fundamental para a seleção do adsorvente (YANG, 1997). As isotermas relacionam a quantidade de adsorvato na fase fluida e a quantidade adsorvida a uma dada temperatura. Essa relação de equilíbrio é fortemente influenciada pela pressão e pela temperatura (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 2005). Na Figura 9, é possível observar a alteração no equilíbrio devido a variação da pressão ou temperatura (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

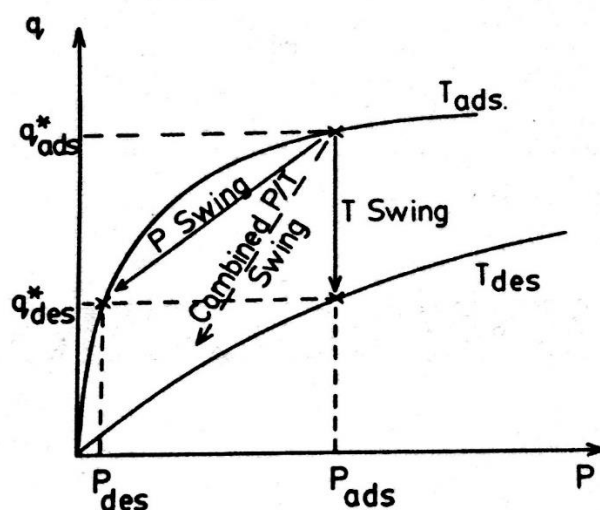


Figura 9 – Isotermas de Adsorção: mudança da concentração de equilíbrio com a alteração da pressão e/ou da temperatura.

FONTE: RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994.

Como a adsorção é um processo exotérmico, ela é favorecida pela diminuição da temperatura. Dessa forma, no gráfico da Figura 9, a temperatura  $T_{des}$  é maior que a temperatura  $T_{ads}$  (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

O equilíbrio de adsorção pode ser classificado em linear, favorável e desfavorável. No gráfico da Figura 10, é possível observar as formas desses diferentes tipos de equilíbrios de adsorção.

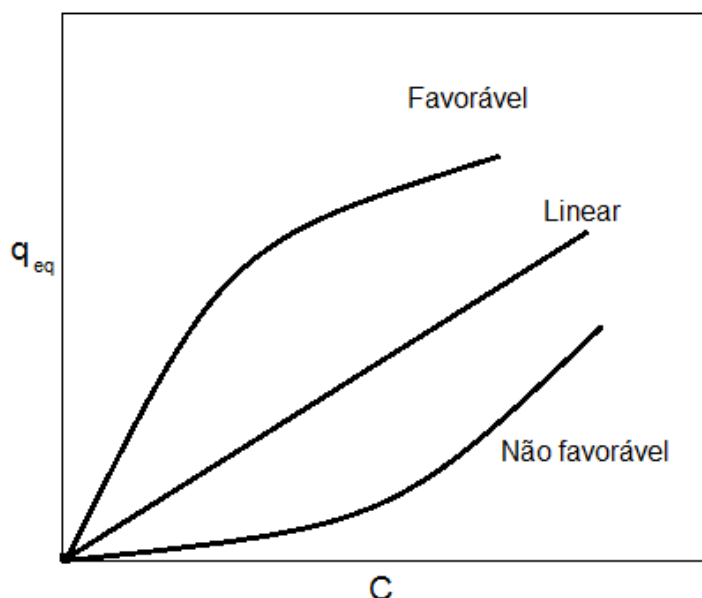


Figura 10 – Tipos de equilíbrio de adsorção.

FONTE: RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994 (adaptado).

A relação de equilíbrio linear é representada pela Lei de Henry e geralmente é observada quando se trabalha com concentrações consideravelmente baixas. A equação da Lei de Henry é representada pela Equação 1.

$$q^* = K C \quad \text{ou} \quad q^* = K' P \quad (\text{Eq. 1})$$

nas quais  $q^*$  é a concentração de adsorvato na fase sólida no equilíbrio,  $K$  e  $K'$  são constantes equilíbrio de Henry,  $C$  é a concentração de adsorvato na fase fluida e  $P$  é a pressão do adsorvato no fluido (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

Existem diversos modelos para representação das relações de equilíbrio favoráveis. Dentre eles, os mais utilizados quando se trata de purificação de hidrogênio são os modelos de Langmuir, de Langmuir Expandido, de Langmuir-Freundlich e o modelo *Dual-Site* de Langmuir (YANG, 1997).

O modelo de Langmuir é a representação teórica mais simples para a adsorção em monocamada. Para que esse modelo fosse desenvolvido, foram assumidas algumas considerações, tais como (RUTHVEN, 1984; YANG, 1997):

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

A equação representativa do modelo de Langmuir está representada pela Equação 2.

$$q^* = \frac{q^{sat} b P}{1 + b P} \quad (\text{Eq. 2})$$

na qual  $q^{sat}$  é a concentração de saturação de adsorvato na fase sólida e  $b$  é a constante de adsorção de Langmuir (RUTHVEN, 1984; YANG, 1997).

Quando a adsorção envolve um fluido com uma mistura de componentes, o modelo de Langmuir é expandido considerando a competição do adsorvato pelos sítios de adsorção. Esse modelo, chamado de modelo de Langmuir Expandido, é representado pela Equação 3 (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994; YANG, 1997; RAHIMPOUR *et al.*, 2013; XIAO *et al.*, 2015; BHATT, STORTI e ROTA, 2015; TAVAN, HOSSEINI e OLAZAR, 2015).

$$q_i^* = \frac{q_i^{sat} b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j} \quad (\text{Eq. 3})$$

na qual o subscrito  $i$  corresponde a cada adsorvato da mistura. Os valores de  $q_i^{sat}$  e de  $b_i$  podem ser obtidos pelas Equações 4 e 5.

$$q_i^{sat} = a_{1,i} + \frac{a_{2,i}}{T} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$b_i = b_{0,i} e^{(b_{1,i}/T)} \quad (\text{Eq. 5})$$

Os parâmetros de Langmuir ( $a_{1,i}$ ,  $a_{2,i}$ ,  $b_{0,i}$ ,  $b_{1,i}$ ) podem ser determinados experimentalmente (RAHIMPOUR *et al.*, 2013; MOON *et al.*, 2014).

O modelo de Langmuir-Freundlich é composto pelas equações de Langmuir modificadas pela potência nas pressões parciais. A equação que representa esse modelo é:

$$q_i^* = \frac{q_i^{sat} b_i P_i^{m_i}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j^{m_j}} \quad (\text{Eq. 6})$$

na qual  $m_i$  é um parâmetro do modelo, assim como  $q_i^{sat}$  e  $b_i$  (RUTHVEN, 1984; YAVARY, EBRAHIM e FALAMAKI, 2015; MOON *et al.*, 2014; DELGADO *et al.*, 2014). Já o modelo *Dual-Site* de Langmuir pode ser utilizado quando os sítios ativos do adsorvente forem energeticamente heterogêneos (KARGE e WEITKAMP, 2008; LUBERTI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2008; AGARWAL, 2010). A equação que representa esse modelo é:

$$q_i^* = \frac{q_{i,sat}^1 b_i^1 P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j^1 P_j} + \frac{q_{i,sat}^2 b_i^2 P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j^2 P_j} \quad (\text{Eq. 7})$$

na qual os parâmetros  $q_{i,sat}^1$ ,  $q_{i,sat}^2$ ,  $b_i^1$  e  $b_i^2$  devem ser ajustados a partir de dados experimentais (LUBERTI *et al.*, 2014).

A taxa de transferência de massa no processo de adsorção é controlada pelas limitações na difusão, sendo determinada pela equação de Força Motriz Linear (LDF – *Linear Driving Force*), representada pela seguinte equação (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994):

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - q_i) \quad (\text{Eq. 8})$$

Essa equação mostra a variação da concentração do adsorvato aderida ao adsorvente com o tempo e foi utilizada para representar a transferência de massa em sistemas adsortivos utilizando sólidos porosos em sua concepção por Gleuckauf e Coates em 1947, quando os pesquisadores a utilizavam para a cromatografia. A equação é utilizada desde então, mostrando ser fisicamente consistente, além de apresentar forma bastante simplificada (SIRCAR e HUFTON, 2000; KIM, 1989).

### **3.2.1. Modelagem matemática de uma coluna de adsorção**

Os modelos matemáticos que descrevem a adsorção em uma coluna são essenciais para prever e controlar os resultados da operação do processo como um todo (YANG, 1997). Para descrever a dinâmica nas colunas de adsorção, considera-se as ações do equilíbrio de adsorção, da cinética e da fluidodinâmica combinadas, sendo o equilíbrio o fenômeno mais importante e determinante do comportamento dinâmico da adsorção (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

Para desenvolver as equações que modelam o processo de PSA, é necessário fazer algumas considerações. Geralmente, essas considerações são (YAVARY, EBRAHIM e FALAMAKI, 2015; RAHIMPOUR *et al.*, 2013; SANTOS, GRANDE e RODRIGUES, 2011a; YANG *et al.*, 2008; JEE, KIM e LEE, 2001; HWANG, JUN e LEE, 1995):

- considera-se que a mistura gasosa se comporta como gás ideal. Assim, as leis de gás ideal são aplicadas;
- considera-se somente o fluxo laminar axial (direção  $z$ ). As variações radiais são desprezadas. Assim, aplica-se o modelo de dispersão axial;
- a transferência de massa pode ser representada pelo modelo de força motriz linear (LDF – *Linear Driving Force*).



A partir dessas considerações, pode-se obter o balanço de massa em função da concentração da espécie  $i$ , representado pela Equação 9, e o balanço de massa em função da fração molar da espécie  $i$ , representado pela Equação 10 (YAVARY, EBRAHIM e FALAMAKI, 2015; RAHIMPOUR *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2008; JEE, KIM e LEE, 2001).

$$-D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + \rho_P \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 9})$$

$$-D'_L \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} + \frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{\partial(uy_i)}{\partial z} + \rho_P \frac{RT}{P} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 10})$$

Outra equação importante na modelagem dinâmica de uma coluna de adsorção é o balanço de energia. Esse balanço leva em consideração a energia liberada pela operação de adsorção, a energia transferida entre a fase fluida e a fase sólida e a energia transferida do sistema para o meio através da parede da coluna. No entanto, um modelo mais simples é obtido a partir das seguintes considerações (HWANG, JUN e LEE, 1995; KAPOOR e YANG, 1989; LU *et al.*, 1990; IVO e PAVEL, 1993; RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994; CHAN, HILL e WONG, 1981):

- considera-se o sistema como isotérmico, ou seja, os efeitos térmicos do processo são desprezados.
- os efeitos difusivos da transferência de massa são desconsiderados;
- a velocidade intersticial na coluna não varia em  $z$ .

A partir dessas considerações, o balanço de energia pode ser desconsiderado e o balanço de massa pode ser simplificado resultando na Equação 11 para o balanço de massa em função da concentração da espécie  $i$  e na Equação 12 para o balanço de massa em função da fração molar da espécie  $i$ .

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial(C_i)}{\partial z} + \rho_P \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + u \frac{\partial(y_i)}{\partial z} + \rho_P \frac{RT}{P} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 12})$$



### 3.3. Operação do equipamento da *Pressure Swing Adsorption*

O sistema de PSA tem sua operação definida por ciclos de operação. Esses ciclos dependem do número de colunas, podendo variar de operação para operação. As etapas possíveis no sistema PSA estão explicadas no item 3.3.1. Nos demais tópicos da seção 3.3, será explicado o funcionamento de um sistema de 2, 4, 5 e 6 colunas.

#### 3.3.1. Etapas de operação de um sistema PSA

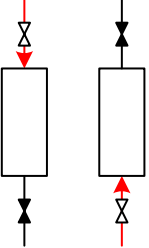



As etapas usualmente utilizadas nos ciclos de operação de um sistema PSA são: Adsorção, Dessorção (ou Purga), Repressurização, Despressurização (ou *Blowdown*), Promovendo Purga, Promovendo Equalização e Recebendo Equalização. Essas etapas tem suas características principais descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Descrição das etapas de um sistema PSA.

Fluxograma	Descrição
	<p><b>ADSORÇÃO:</b></p> <p>Durante a etapa de ADSORÇÃO, as impurezas ficam ligadas na fase sólida e, conseqüentemente, são removidas da fase gasosa. A alimentação do vaso é feita pela parte inferior e o produto sai pela parte superior.</p>
	<p><b>DESSORÇÃO ou PURGA:</b></p> <p>Durante a etapa de PURGA, as impurezas são removidas do leito e a coluna é regenerada. O gás com elevada pureza alimenta a coluna pela parte superior e o gás de purga, que arrasta as impurezas, sai pela parte inferior em direção ao tanque de gás de purga. O gás que alimenta essa etapa pode ser proveniente de uma coluna que está na etapa de ADSORÇÃO ou PROMOVENDO PURGA, dependendo do número de vasos e do projeto do ciclo.</p>


FONTE: Do Autor, 2016.

Tabela 4 – Descrição das etapas de um sistema PSA (continuação).

Fluxograma	Descrição
	<p><b>REPRESSURIZAÇÃO:</b></p> <p>A etapa de REPRESSURIZAÇÃO tem o objetivo de preparar a coluna para a ADSORÇÃO, ou seja, a pressão do vaso é elevada até o nível da pressão de adsorção. A operação dessa etapa pode ser de duas formas diferentes: com alimentação de gás purificado pela parte superior da coluna ou com alimentação de gás de alimentação pela parte inferior da coluna.</p>
	<p><b>DESPRESSURIZAÇÃO ou BLOWDOWN:</b></p> <p>A etapa de BLOWDOWN é aquela que despressuriza a coluna, em contracorrente, até uma pressão mínima, preparando-a para a etapa de PURGA. Nessa etapa, a coluna não é alimentada, porém a válvula da linha inferior à coluna é aberta para permitir que o gás contido na coluna escape para o tanque de gás de purga.</p>
	<p><b>PROMOVENDO PURGA:</b></p> <p>A etapa PROMOVEDO PURGA contribui com a despressurização da coluna. Durante essa etapa, a coluna não recebe nenhuma alimentação e o gás purificado que deixa a coluna pela parte superior é aproveitado em outra coluna que está na etapa de PURGA.</p>
	<p><b>PROMOVENDO EQUALIZAÇÃO:</b></p> <p>A etapa PROMOVEDO EQUALIZAÇÃO tem a mesma operação da etapa PROMOVEDO PURGA, objetivando a redução da pressão da coluna. Durante essa etapa, a pressão da coluna é reduzida sendo aproveitada para elevar a pressão de outra coluna que está na etapa RECEBENDO EQUALIZAÇÃO.</p>

FONTE: Do Autor, 2016.

Tabela 4 – Descrição das etapas de um sistema PSA (continuação).

Fluxograma	Descrição
	<p><b>RECEBENDO EQUALIZAÇÃO:</b></p> <p>A etapa RECEBENDO EQUALIZAÇÃO é complementar a etapa PROMOVENDO PURGA. Ela objetiva elevar a pressão da coluna recebendo o gás da coluna que está na etapa PROMOVENDO EQUALIZAÇÃO.</p>

FONTE: Do Autor, 2016.

### 3.3.2. Operação de um sistema de duas colunas

O sistema PSA foi criado comercialmente na década de 1950 e, desde então, tem sido amplamente utilizado na purificação de misturas gasosas. Há divergência de quem foi o criador do sistema visto que duas patentes foram registradas no mesmo ano, 1958, uma por Skarstrom e outra por Guerin de Montgareuil e Domine. No entanto, o sistema criado por Skarstrom é o mais difundido (YANG, 1997; RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

Originalmente, a aplicação do sistema criado por Skarstrom era separação de  $O_2$  e  $N_2$  do ar. Esse sistema era composto de duas colunas e sua operação envolvia 4 etapas: Adsorção, Despressurização ou *Blowdown*, Purga (Dessorção) e Repressurização (YANG, 1997; RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994). O equipamento de PSA de Skarstrom é exibido na Figura 11.

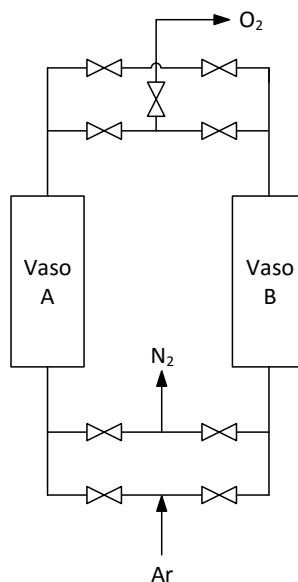


Figura 11 – Sistema de PSA proposto por Skarstrom.

FONTE: YANG, 1997 (adaptado).

As etapas do ciclo da operação de uma coluna PSA são controladas por válvulas. Essas etapas em cada uma das colunas do sistema Skarstrom são apresentadas de forma esquemática na Tabela 5.

Tabela 5 – Esquema das etapas do ciclo de Skarstrom.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
Vaso A	Adsorção	<i>Blowdown</i>	Dessorção	Repressurização
Vaso B	Dessorção	Repressurização	Adsorção	<i>Blowdown</i>

FONTE: Do Autor, 2016.

As particularidades das etapas do ciclo de Skarstrom são apresentadas a seguir:

- Durante a etapa de **ADSORÇÃO**, o gás purificado produzido é dividido em duas correntes: uma que segue para o tanque de produto e outra que é utilizada na recuperação de outro vaso;
- A **REPRESSURIZAÇÃO** é obtida com alimentação pela parte inferior do vaso.

O sentido dos fluxos e a abertura e fechamento das válvulas, assim como uma descrição da função das válvulas, são apresentados na Figura 12.

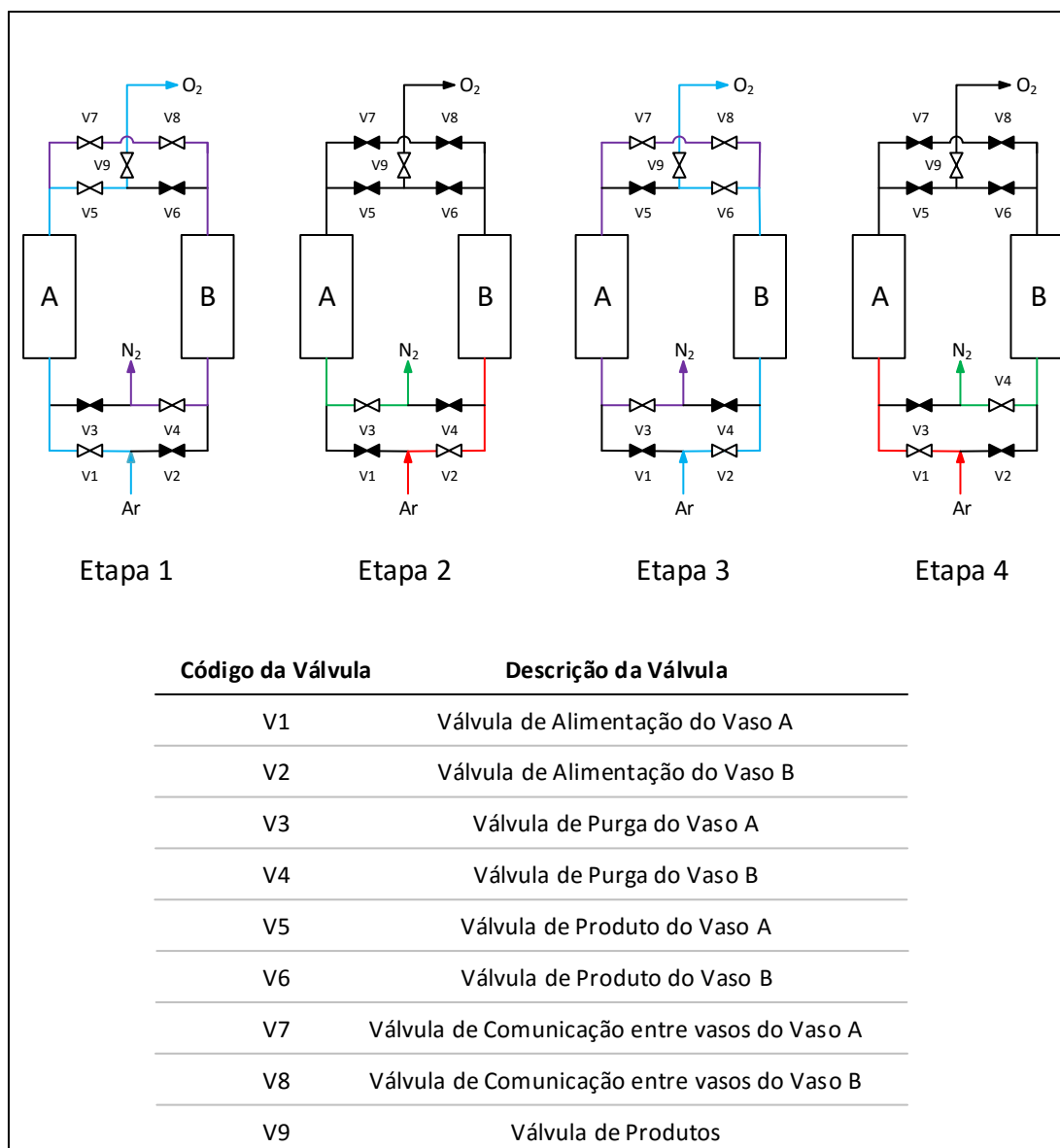


Figura 12 – Resumo da operação dos vasos nas etapas do ciclo de Skarstrom.  
 FONTE: Do Autor, 2016.

A utilização do sistema de PSA proposto por Skarstrom foi expandida e desenvolvida para outras misturas de gases. Atualmente, além da separação de  $O_2$  e  $N_2$  do ar, o sistema é usado na remoção de  $CO$  e  $CO_2$  de correntes gasosas, na secagem de gases e na purificação de  $H_2$ . Além do aumento da utilização para outros tipos de gases, o número de colunas do sistema também expandiu. Hoje, são encontrados sistemas de PSA com número de colunas variando entre 2 e 16. No entanto, os sistemas mais comuns apresentam 4, 5 ou 6 colunas (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994; LUBERTI *et al.*, 2014).

### 3.3.3. Operação de um sistema de quatro colunas

Um sistema composto de quatro colunas é apresentado na Figura 13. Esse sistema pertence ao trabalho de Yang *et al.* (2008) e opera em um ciclo de 9 etapas, conforme apresentado na Tabela 6.

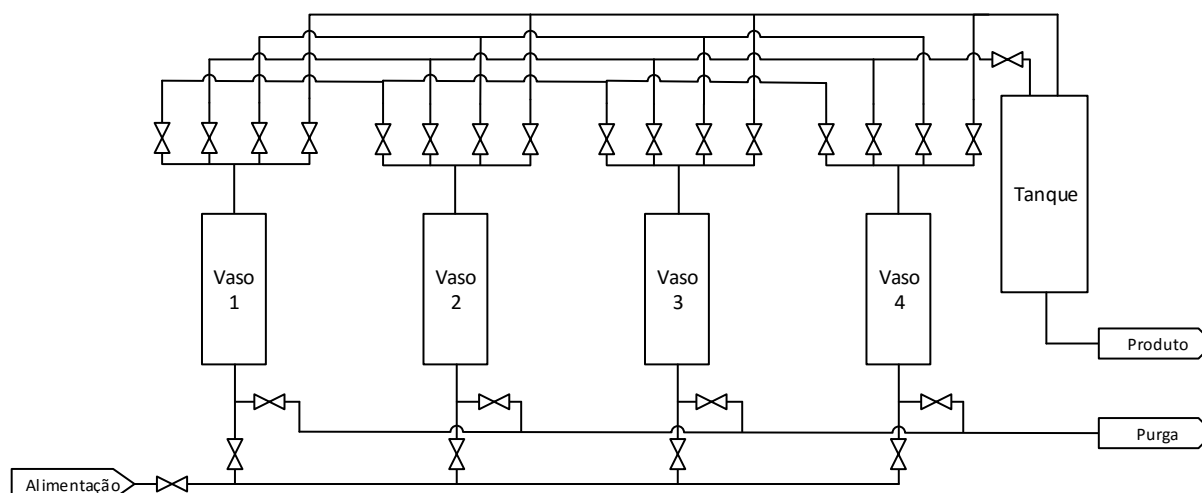


Figura 13 – Fluxograma de um sistema de PSA composto por 4 colunas.  
FONTE: YANG *et al.*, 2008 (adaptado).

Tabela 6 – Sincronização do ciclo de 9 etapas para um sistema de 4 vasos.

Vaso A	AD (1)		PEQ1 (2)	PPG (3)	PEQ2 (4)	BD (5)	PG (6)	REQ2 (7)	REQ1 (8)	REP (9)
Vaso B	REQ1	REP		AD		PEQ1	PPG	PEQ2	BD	PG REQ2
Vaso C	BD	PG	REQ2	REQ1	REP		AD		PEQ1	PPG PEQ2
Vaso D	PEQ1	PPG	PEQ2	BD	PG	REQ2	REQ1	REP		AD

FONTE: YANG *et al.*, 2008 (adaptado).

Na Tabela 6, as etapas dos ciclo são representadas por abreviações. Essas abreviações significam: AD – Adsorção; PEQ1 e PEQ2 – Promovendo equalização 1 e 2; PPG – Promovendo purga; BD – *Blowdown*; PQ – Recebendo purga (dessorção); REQ1 e REQ2 – Recebendo equalização 1 e 2 e REP – Repressurização. Esse ciclo de 9 etapas não é um ciclo único para um sistema de 4 colunas, mas sim um ciclo de operação dentre alguns possíveis (YANG *et al.*, 2008; HARTZOG e SIRCAR, 1995; AHN *et al.*, 2012; SANTOS, GRANDE e RODRIGUES, 2011a). O projeto desses ciclos deve visar a melhor operação, combinando elevada pureza e maior recuperação do produto possível (YAVARY, EBRAHIM e FALAMAKI, 2015; YANG *et al.*, 2008).

Algumas dessas etapas não estavam presentes na operação original de Skarstrom, tais como Promovendo Equalização, Promovendo Purga e Recebendo Equalização. Essas etapas incluídas no ciclo têm como objetivo melhorar a performance do processo. Para um mesmo sistema, o aumento das etapas de equalização aumenta a recuperação do gás de interesse. Já um menor número de etapas de equalização aumenta a pureza do gás de saída do sistema (YAVARY, EBRAHIM e FALAMAKI, 2015). Na Figura 14, apresenta-se os fluxos em todas as etapas do ciclo assim como a abertura e fechamento das válvulas. A corrente em alaranjado corresponde a adsorção; a corrente em verde claro corresponde a repressurização; em azul, está a corrente que corresponde as etapas de promovendo equalização 1 e recebendo equalização 1 e, em verde escuro, está a corrente que corresponde as etapas de promovendo equalização 2 e recebendo equalização 2; a corrente em roxo corresponde as etapas de promovendo purga e recebendo purga; e finalmente, a corrente em vermelho corresponde ao *blowdown*.

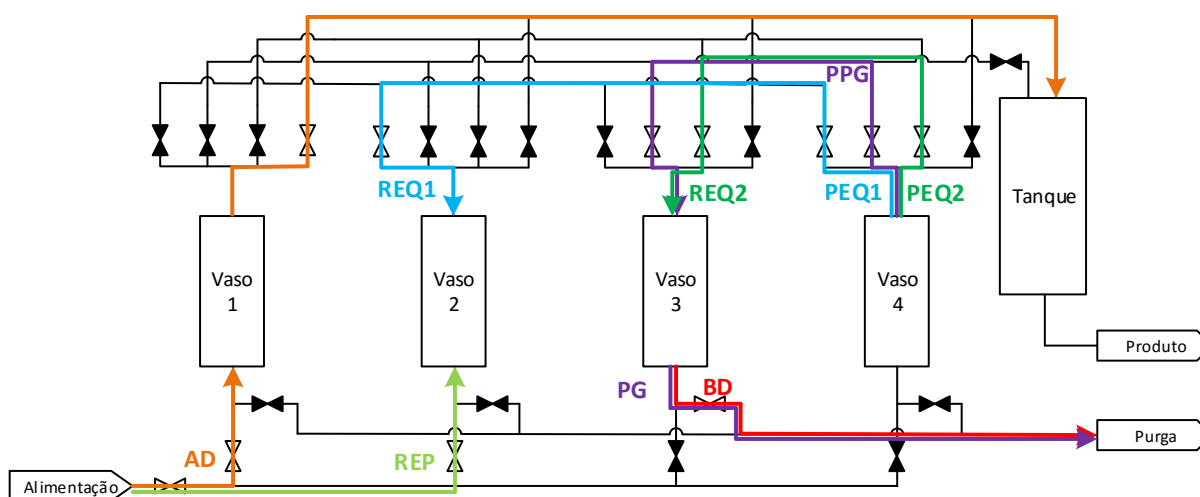


Figura 14 – Detalhamento das etapas do ciclo para um sistema de 4 vasos.  
 FONTE: Do autor, 2016.

A pressão de cada etapa do ciclo é apresentada na Figura 15. Durante a etapa de ADSORÇÃO, a pressão é máxima ( $P^F$ ). Após a adsorção, a pressão é reduzida até a pressão de dessorção na etapa de PURGA ( $P^4$ ) sendo a coluna submetida às etapas PROMOVEDO EQUALIZAÇÃO 1 (com pressão reduzida de  $P^F$  a  $P^1$ ), PROMOVEDO PURGA (pressão de  $P^1$  a  $P^2$ ), PROMOVEDO EQUALIZAÇÃO 2 (pressão de  $P^2$  a  $P^3$ ) e BLOWDOWN (pressão de  $P^3$  a  $P^4$ ). Após o *blowdown*, segue a etapa PURGA, quando a coluna é regenerada. Para o aumento de pressão até o



nível máximo, o vaso é, então, submetido as etapas de RECEBENDO EQUALIZAÇÃO 2 (pressão de  $P^4$  a  $P^5$ ), RECEBENDO EQUALIZAÇÃO 1 (pressão de  $P^5$  a  $P^6$ ) e REPRESSURIZAÇÃO (pressão de  $P^6$  a  $P^F$ ).

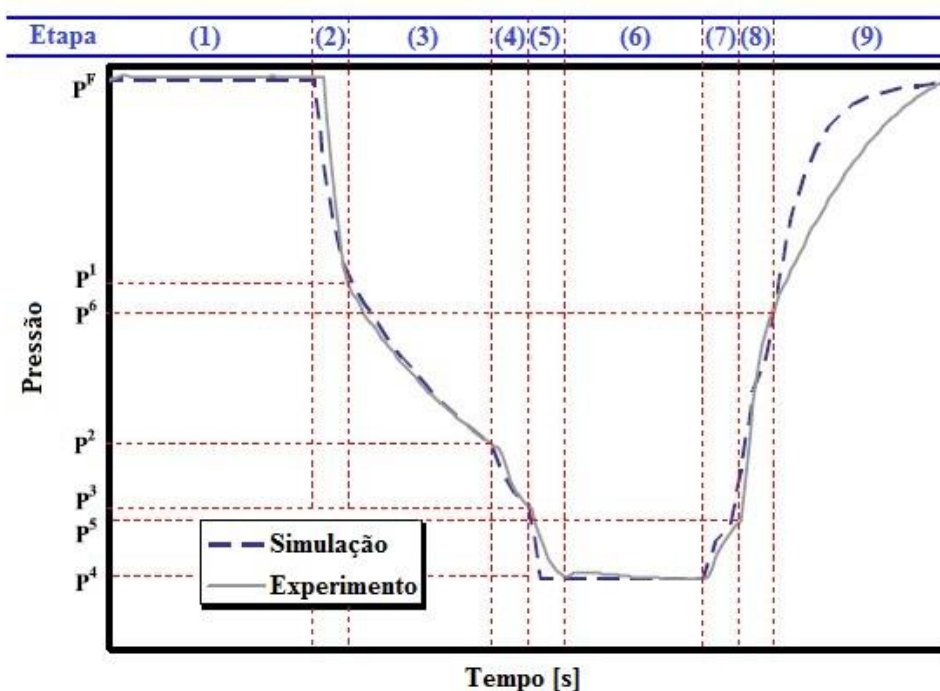


Figura 15 – Gráfico com o perfil de pressão do ciclo da PSA.  
 FONTE: YANG *et al.*, 2008 (adaptado).

### 3.3.4. Operação de um sistema de cinco colunas

Um sistema composto por cinco colunas pode apresentar um ciclo como o presente na Tabela 7, pertencente ao trabalho de Rahimpour *et al.* (2013). Nesse ciclo, estão presentes as etapas adsorção (AD), promovendo equalização (PEQ), promovendo purga (PPG), *blowdown* (BD), recebendo purga (PG), recebendo equalização (REQ) e repressurização (REP) (RAHIMPOUR *et al.*, 2013).

Tabela 7 – Sincronização do ciclo de 7 etapas para um sistema de 5 vasos.

Vaso A	AD	PEQ	PPG	BD	PG	REQ	REP	
Vaso B	REQ	REP	AD	PEQ	PPG	BD	PG	
Vaso C	PG	REQ	REP	AD	PEQ	PPG	BD	PG
Vaso D	BD	PG	REQ	REP	AD	PEQ	PPG	
Vaso E	PEQ	PPG	BD	PG	REQ	REP	AD	

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

Os sentidos de fluxo e o sistema de válvulas desse ciclo são apresentados na Figura 16. Neste fluxograma, a corrente em azul representa a adsorção; a corrente em vermelho, a repressurização; a corrente em rosa representa as etapas promovendo equalização e recebendo equalização; as correntes em alaranjado representam as etapas de promovendo purga e recebendo purga e a corrente em roxo representa o *blowdown*.

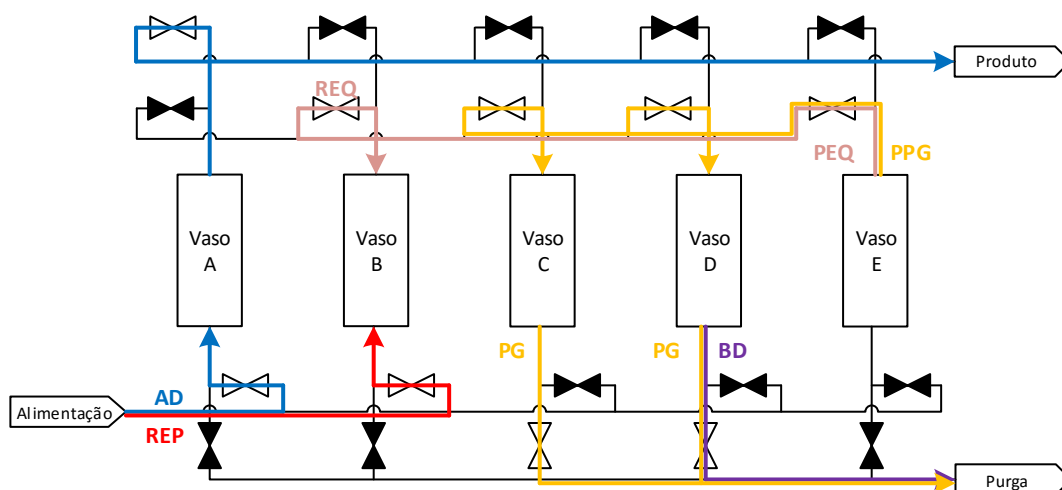


Figura 16 – Sistema de PSA composto por 5 vasos com sentido de fluxo representado.  
 FONTE: RAHIMPOUR *et al.*, 2013 (adaptado).

### 3.3.5. Operação de um sistema de seis colunas

O sistema de seis vasos, como o apresentado na Figura 17, pode ser operado com um ciclo formado por 11 etapas, sendo uma delas uma etapa de espera (RIBEIRO e RODRIGUES, 2013). Esse ciclo é apresentado na Tabela 8.

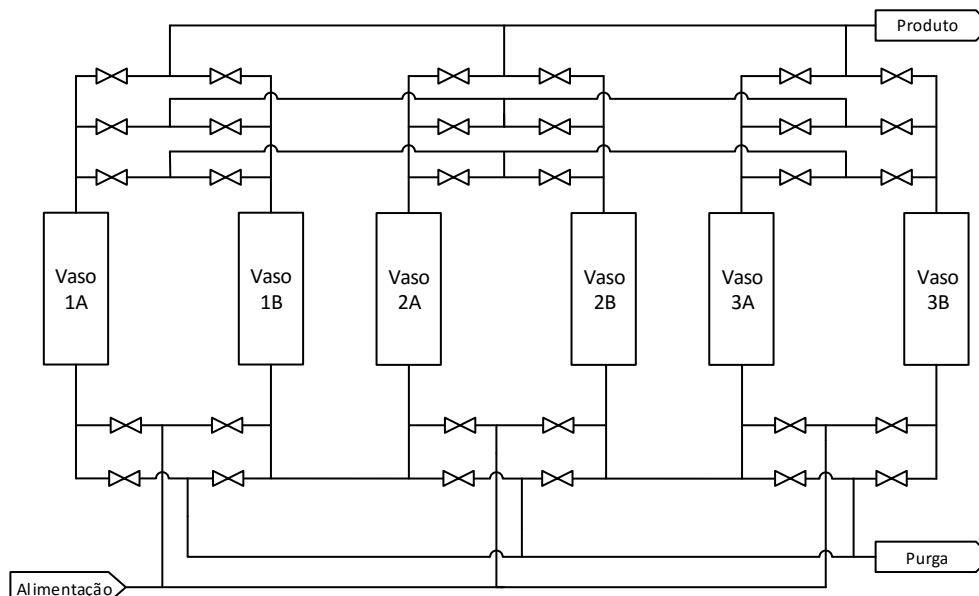


Figura 17 – Sistema de PSA composto por 6 vasos.  
 FONTE: RIBEIRO e RODRIGUES, 2013 (adaptado).

Tabela 8 – Ciclo de um processo PSA composto por 6 vasos e 11 etapas.

Vaso 1A	PEQ1	H	PPG1	PEQ2	PPG2	BD		PG		REQ2	REQ1	REP	AD	
Vaso 1B	PG		REQ2	REQ1	REP	AD		PEQ1	H	PPG1	PEQ2	PPG2	BD	PG
Vaso 2A	AD		PEQ1	H	PPG1	PEQ2	PPG2	BD		PG		REQ2	REQ1	REP
Vaso 2B	BD	PG		REQ2	REQ1	REP	AD		PEQ1	H	PPG1	PEQ2	PPG2	BD
Vaso 3A	REQ1	REP	AD		PEQ1	H	PPG1	PEQ2	PPG2	BD		PG		REQ2
Vaso 3B	PPG2	BD		PG		REQ2	REQ1	REP	AD		PEQ1	H	PPG1	PEQ2

FONTE: RIBEIRO e RODRIGUES, 2013 (adaptado).

O ciclo apresentado na Tabela 8 é composto pelas etapas de adsorção (AD), promovendo equalização 1 (PEQ1), espera (H), promovendo purga 1 (PPG1), promovendo equalização 2 (PEQ2), promovendo purga 2 (PPG2), *blowdown* (BD), purga (PG), recebendo equalização 2 (REQ2), recebendo equalização 1 (REQ1) e repressurização. Os fluxos das etapas BD, PG, REQ2 e REQ1 são contracorrente em relação a adsorção. Já os demais fluxos são co-correntes. A etapa de espera, incluída nesse ciclo, tem a função de ajustar e facilitar a sincronização das etapas.

É importante ressaltar que o ciclo para o sistema de 6 vasos apresentado na Tabela 8 é apenas um dos possíveis ciclos que podem ser projetados para esse sistema. Outros ciclos possíveis para esse sistema são apresentados nos seguintes trabalhos: Luberti *et al.*, 2014; Yavary, Ebrahim e Falamaki, 2011, Santos, Grande e Rodrigues, 2011b, dentre outros.

#### 4. TREINAMENTO DE OPERADORES

O treinamento é um processo educacional em curto prazo que fornece conhecimento, recicla habilidades e corrige atitudes impróprias. Ele está relacionado à execução de tarefas e à otimização do trabalho (MARCHI, SOUZA e CARVALHO, 2013). O treinamento industrial é um instrumento da empresa para qualificar funcionários para suas respectivas funções.

Existem diversos métodos de treinamento, sendo o mais convencional aquele em que o instrutor ministra o treinamento em forma de aula teórica. Às vezes, mesmo utilizando ferramentas de ensino mais modernas como a apresentação de conteúdo e imagens por *Power Point*, o treinamento não é tão eficiente quanto o desejado (NAZIR *et al.*, 2012). Dessa forma, treinamentos que envolvam teoria e prática são melhor aproveitados.

O treinamento prático convencional utilizado nas indústrias é aquele em que o operador em treinamento (*trainee*) acompanha um operador experiente e observa suas ações enquanto realiza esse trabalho. A maior deficiência desse treinamento se deve ao fato de que o *trainee* não vivencia todas as ações possíveis naquele processo, somente os procedimentos padrões nas condições normais de operação. Dessa forma, quando uma situação anormal ocorre, o operador age, na maioria das vezes, com base apenas no seu conhecimento do processo sem conhecer as consequências dessa ação tomada (NAZIR *et al.*, 2012).

Muitos dos acidentes industriais são causados justamente por alguma ação errônea durante uma situação anormal de operação. Em uma situação normal, as condições de operação estão contidas em uma faixa em torno da condição ótima de operação. Nessa faixa, a operação é segura. Quando as condições de operação saem dessa faixa, ela é chamada de situação anormal. Nesse caso, o operador deve agir para que a condição de operação normalize. Se a ação tomada não for correta, a condição de operação pode se agravar e resultar em um *shutdown* inesperado ou, até mesmo, em um grave acidente (NAZIR, KLUGE e MANCA, 2014; YANG, YANG e HE, 2001). Na Figura 18, ilustra-se as condições de operação possíveis.

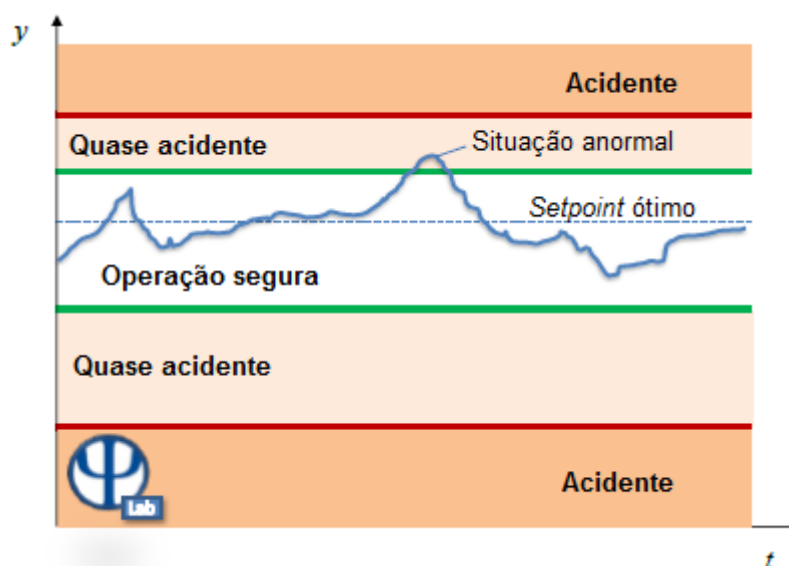


Figura 18 – Condições de operação.  
 FONTE: NAZIR, KLUGE e MANCA, 2014 (adaptado).

A maior parte das situações anormais em uma planta industrial não é resultado de falha de equipamento ou de projeto, mas consequência de reações ou interpretações inadequadas por parte do operador (NAZIR, KLUGE e MANCA, 2014). Antonovsky, Pollock e Straker (2014) pesquisaram os principais fatores que geravam situações anormais no processo em indústrias petroquímicas. Eles observaram que o fator que mais resultava em falhas era a consideração equivocada de parâmetros, ou seja, um erro humano, que pode ser facilmente contornado com um treinamento adequado.

Nas indústrias, os operadores tem tarefas pré-determinadas e devem seguir procedimentos para o correto funcionamento do processo em que trabalham. Uma ação operacional em desacordo com o procedimento padrão pode resultar em perda de produtos e insumos ou em acidentes, provocando prejuízos financeiros e ambientais e comprometendo a segurança no ambiente de trabalho (VEH *et al.*, 1996; PARK, LEE e MOON, 2001).

Com o objetivo de aumentar as habilidades dos operadores industriais e de capacitar novos operadores, muitos pesquisadores têm estudado métodos de treinamento para que o funcionário atinja um elevado grau de autoconfiança sem interromper a operação normal da indústria e sem comprometer a segurança dentro da empresa. O Sistema de Treinamento de Operadores (OTS – *Operator Training System*) foi desenvolvido como uma ferramenta para treinar operadores em um

ambiente virtual combinando treinamento teórico com o prático. Por meio desse sistema, o nível educacional dos operadores é elevado a um novo patamar (FÜRCHT, KOVÁCS e RABI, 2008, YANG, YANG e HE, 2001; VEH *et al.*, 1996).

Indústrias que podem afetar a segurança pública ou que exigem elevados níveis de habilidade de seus operadores, como as indústrias química e petroquímica e as estações de energia, principalmente a nuclear, são as principais aplicações para os OTSs (YANG, YANG e HE, 2001).

#### **4.1. Características de um OTS**

Um Sistema de Treinamento de Operadores requer um modelo representativo do processo; uma comunicação entre esse modelo e o sistema de supervisão empregado e um plano pedagógico de treinamento. Ele deve ser preparado visando objetivos educacionais, econômicos e computacionais (PARK, LEE e MOON, 2001).

O modelo de um processo é o maior obstáculo a ser superado pelos responsáveis pelo desenvolvimento de OTS. Ele deve representar o comportamento dinâmico desse processo quando operado, não só em condições normais de operação, mas também em condições anormais e menos frequentes, ou seja, o modelo deve ser representativo em uma ampla faixa de operação. Além disso, a complexidade do modelo e dos métodos numéricos de solução desse modelo deve ser ponderada para que a simulação seja executada em tempo real, sem atrasos. Esse é um ponto crítico quando são modelados processos de larga escala. Devido a essas características, um modelo desenvolvido para ser utilizado em um OTS é diferente de um modelo desenvolvido para ser utilizado com outros objetivos, como projeto e otimização (YANG, YANG e HE, 2001; PARK, LEE e MOON, 2001; RODRIGUES, 2012).

A comunicação entre o modelo e o sistema de supervisão empregado na planta pelos operadores é de extrema importância no OTS. O sistema de supervisão deve observar as funcionalidades necessárias para o treinamento do operador, como manipulação de parâmetros de simulação, e deve interagir com o modelo por meio dessa comunicação. Dessa forma, o operador que estiver em treinamento obtém, a partir dos comandos executados no sistema de supervisão, as respostas que obterá

se estivesse operando em uma planta real (PARK, LEE e MOON, 2001; RODRIGUES, 2012).

A terceira exigência de um OTS é o desenvolvimento de um plano pedagógico que contenha as orientações e procedimentos de operação do processo. Esse plano pedagógico é elaborado observando as particularidades do sistema e da equipe que opera esse processo. Ao contrário de alguns sistemas de treinamento homogêneos, como o de pilotagem, alguns fatores devem ser observados na criação de um plano pedagógico para treinamento de operadores como diversidade cultural, geográfica e de interesse do operador que será treinado. Essas instruções de treinamento também devem abranger situações diversificadas de operação como operação normal, partida (*startup*), interrupção (*shutdown*), situações emergenciais e mau funcionamentos do sistema (NAZIR, KLUGE e MANCA, 2014; FÜRCHT, KOVÁCS e RABI, 2008; PARK, LEE e MOON, 2001).

A arquitetura de um OTS pode variar dependendo dos responsáveis pelo desenvolvimento desse sistema e do investimento financeiro. Dois tipos de arquitetura importantes e amplamente utilizados são aquela em que o OTS se baseia em um único computador e aquela em que o sistema se baseia em um sistema de controle distribuído (DCS – *Distributed Control System*). Quando o OTS se baseia em um único computador, o operador acompanha os procedimentos em um PC que tem um sistema de supervisão parecido com o utilizado pela indústria, construído especialmente para o treinamento. Esse computador se comunica com uma outra máquina que executa o modelo e é manuseada pelo instrutor. Quando o OTS se baseia em um DCS, um computador executa a simulação do modelo do processo e se comunica com o sistema de supervisão real da planta ou com um conjunto de computadores que emulam o sistema de supervisão da planta. O primeiro sistema é mais econômico em relação ao segundo, mas a efetividade do treinamento do segundo tipo é maior. Na Figura 19, ilustra-se esses dois tipos de arquitetura para OTS (PARK, LEE e MOON, 2001; FÜRCHT, KOVÁCS e RABI, 2008).

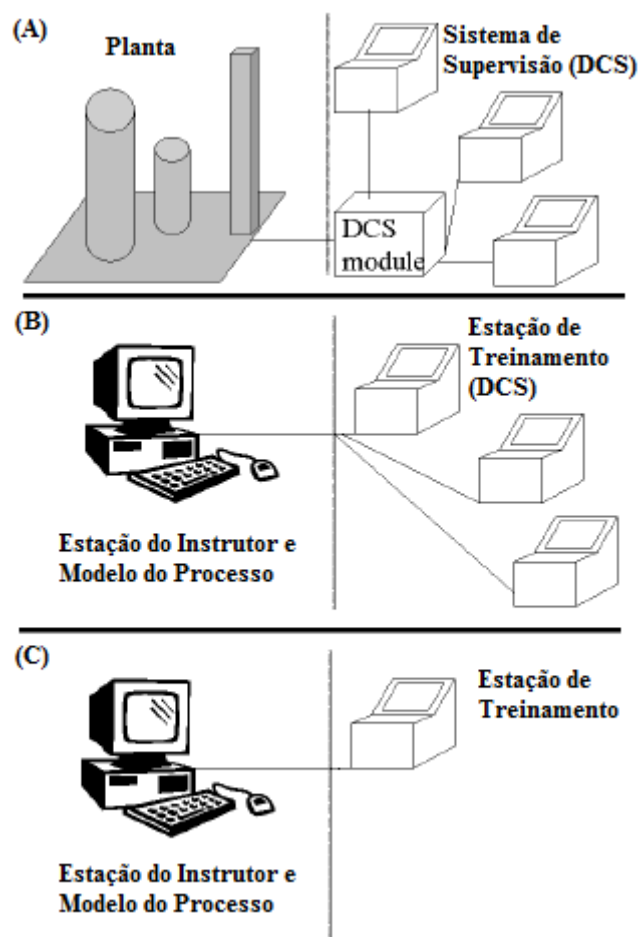


Figura 19 – (A) Funcionamento de um sistema de supervisão em uma planta real; (B) Funcionamento de um OTS com base em um DCS; (C) Funcionamento de um OTS com base em um único PC.  
 FONTE: YANG, YANG e HE, 2001 (adaptado).

## 4.2. A utilidade um OTS

Os Sistemas de Treinamento de Operadores são utilizados já a algumas décadas. No entanto, alguns fatores tem intensificado os investimentos nessa ferramenta, dentre elas (ROSS, 2013):

- a aposentadoria de operadores mais experientes;
- o impacto de erros humanos;
- a demanda por *startups* e *shutdowns* mais rápidos;
- e a melhoria da eficiência dos OTSs.

A aposentadoria de operadores experientes desperta nas companhias uma preocupação em relação a perda de conhecimento e de *know-how* adquirido ao longo dos anos. O treinamento convencional no qual o *trainee* acompanha o operador mais habilitado permite que o conhecimento seja transferido, mas também permite que



maus hábitos sejam ensinados. O OTS permite a transferência desse conhecimento sem introduzir práticas indesejadas. Para isso, a equipe desenvolvedora do OTS deve capturar a experiência desses operadores através de entrevistas e oficinas. Os operadores experientes devem se envolver na criação do OTS principalmente na parte do plano pedagógico. Esse envolvimento de operadores com a criação do OTS, além de transmitir o conhecimento, também faz com que os operadores tenham mais credibilidade e aceitem o treinamento via simulação (ROSS, 2013).

Uma importante utilidade do uso de OTS é a prevenção de erros humanos na operação do processo. Como já foi dito, erros humanos na interpretação de parâmetros de processo são a maior causa de desvios de operação. Assim, quanto mais o sistema de treinamento é utilizado, mais o processo é explorado e maior é o número de erros que podem ser evitados. Além disso, através do treinamento, o operador pode aprender ações a serem tomadas em situações emergenciais, diminuindo os problemas causados por erro de julgamento da ação (ROSS, 2013; FÜRCHT, KOVÁCS e RABI, 2008).

O OTS, além de treinar o operador para o comportamento de processo em regime contínuo, como em uma condição normal de operação, também ensina como proceder no comportamento de processo em regime transiente, como *startups* e *shutdowns*. Essas condições de operação são essenciais em qualquer processo e, conseqüentemente, devem ser abrangidas nos treinamentos (HIROSHI e HIROSHI, 2001; PARK, LEE e MOON, 2001).

Como os processos tem ficado cada vez maiores e mais automatizados, os OTS devem ser melhorados continuamente para acompanhar a evolução dos processos (HIROSHI e HIROSHI, 2001).

## 5. METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido em três partes. A primeira parte foi o desenvolvimento da modelagem de uma coluna de adsorção e da simulação em MATLAB da etapa de adsorção com o objetivo de conhecer o sistema e analisar o efeito da alteração de alguns parâmetros na resposta desta simulação. A segunda parte foi o ajuste e adaptação de uma rotina de abertura e fechamento de válvulas para um sistema de 6 colunas no simulador DYNSIM previamente construído por Ribeiro e Rodrigues (2013). A terceira e última parte foi a comunicação entre a unidade modular simulada no MATLAB e o simulador DYNSIM durante a etapa de adsorção. O detalhamento de cada uma dessas etapas do trabalho será discutido nos próximos tópicos.

### 5.1. Modelagem matemática e simulação de uma coluna de PSA

Os subitens a seguir tratam do desenvolvimento da modelagem e da simulação separadamente descrevendo os detalhes e as considerações feitas.

#### 5.1.1. *Desenvolvimento do modelo matemático*

A modelagem e a simulação de sistemas de adsorção por PSA já são assuntos amplamente explorados por pesquisadores de diferentes partes do mundo. No entanto, com o objetivo de alcançar um melhor entendimento do fenômeno, a equação do balanço de massa foi desenvolvida e simplificada de acordo com a necessidade dessa aplicação.

Para o desenvolvimento da modelagem matemática foram realizadas as seguintes considerações:

- os gases são considerados ideais;
- o modelo do escoamento é descrito pelo modelo de dispersão axial, ou seja, desconsidera-se variações radiais da composição dos gases;

- a transferência de massa é representada pelo modelo de Força Motriz Linear;
- o equilíbrio gás-sólido é representado pelo modelo de Langmuir;
- os efeitos difusivos da transferência de massa são desconsiderados;
- os efeitos térmicos do processo são desprezados;
- a velocidade intersticial no leito não varia ao longo de  $z$ .

De forma geral, o balanço de material da fase gasosa por componente em um volume de controle com altura  $\partial z$ , como representado na Figura 20, é dado pela Equação 13.

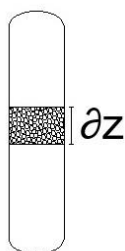


Figura 20 – Representação do volume de controle na coluna de adsorção.  
FONTE: Do Autor, 2016.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \left( \frac{\partial N_{ir}}{\partial r} + \frac{\partial N_{iz}}{\partial z} \right) V = R_i \quad (\text{Eq. 13})$$

Nessa equação,  $n_i$  é o número de mols de componente  $i$ ,  $N_{ir}$  é o fluxo molar do componente  $i$  na direção radial,  $N_{iz}$  é o fluxo molar do componente  $i$  na direção axial,  $t$  é o tempo,  $r$  é a posição espacial ao longo do raio,  $z$  é a posição axial ao longo da coluna,  $V$  é o volume de controle do balanço e  $R_i$  é a taxa de reação química.

Na fase gasosa não existe a ocorrência de reações químicas. Sendo assim, o termo do balanço referente à reação pode ser anulado, resultando na Equação 14.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \left( \frac{\partial N_{ir}}{\partial r} + \frac{\partial N_{iz}}{\partial z} \right) V = 0 \quad (\text{Eq. 14})$$

Além disso, o volume de controle da fase gasosa considerado corresponde ao volume intersticial, que é dado pela Equação 15.

$$V_L = \varepsilon V_{VC} = \varepsilon A \partial z \quad (\text{Eq. 15})$$

Nessa equação,  $V_L$  representa o volume intersticial ou volume livre,  $\varepsilon$  representa a porosidade do leito e  $A$  representa a área da seção transversal da coluna.

Como consequência, o volume do sólido neste mesmo volume de controle ( $V_S$ ) é descrito pela equação 16.

$$V_S = V_{VC} - V_L = V_{VC} - \varepsilon V_{VC} = (1 - \varepsilon) V_{VC} = (1 - \varepsilon) A \partial z \quad (\text{Eq. 16})$$

Desta forma, a equação do balanço de material resulta na Equação 17.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \left( \frac{\partial N_{ir}}{\partial r} + \frac{\partial N_{iz}}{\partial z} \right) \varepsilon V_{VC} = 0 \quad (\text{Eq. 17})$$

Desconsiderando, então, as variações radiais no balanço, conforme foi previamente apresentado nas considerações do modelo, tem-se a Equação 18.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \left( \frac{\partial N_{iz}}{\partial z} \right) \varepsilon V_{VC} = 0 \quad (\text{Eq. 18})$$

O primeiro termo diferencial da Equação 18 representa o acúmulo da espécie  $i$  no volume de controle. Este acúmulo está presente tanto na fase gasosa quanto sólida.

A concentração do componente  $i$  na fase gasosa ( $C_i$ ) é dada pela Equação 19.

$$C_i = \frac{n_{i,g}}{V_L} = \frac{n_{i,g}}{\varepsilon V_{VC}} \quad (\text{Eq. 19})$$

Sendo assim, tem-se as Equações 20 e 21.

$$n_{i,g} = C_i \varepsilon V_{VC} \quad (\text{Eq. 20})$$

e

$$\frac{\partial n_{i,g}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (C_i \varepsilon V_{VC}) = \varepsilon V_{VC} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{Eq. 21})$$

A concentração do componente  $i$  na fase sólida é dada pela Equação 22.

$$\bar{q}_i = \frac{n_{i,s}}{m_S} = \frac{n_{i,s}}{\rho_P V_S} = \frac{n_{i,s}}{\rho_P (1 - \varepsilon) V_{VC}} \quad (\text{Eq. 22})$$

Logo, tem-se as Equações 23 e 24.

$$n_{i,s} = \bar{q}_i \rho_P (1 - \varepsilon) V_{VC} \quad (\text{Eq. 23})$$

e

$$\frac{\partial n_{i,s}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [\bar{q}_i \rho_P (1 - \varepsilon) V_{VC}] = \rho_P (1 - \varepsilon) V_{VC} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (\text{Eq. 24})$$

O segundo termo diferencial da Equação 18 descreve a variação do fluxo molar total da espécie  $i$ , no sentido do escoamento, em relação a um referencial fixo. Este fluxo é composto por uma parte difusiva e uma parte convectiva, segundo a Equação 25.

$$N_{iz} = J_i + C_i u = -D_L \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i u \quad (\text{Eq. 25})$$

Nessa equação,  $J_i$  é o fluxo molar difusivo do componente  $i$  na direção axial e  $D_L$  é o coeficiente de dispersão axial.

Logo:

$$\frac{\partial N_{iz}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( -D_L \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i u \right) = -D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} \quad (\text{Eq. 26})$$

Sendo assim, ao substituir as Equações 21, 24 e 26 na Equação 18, tem-se a Equação 27.

$$\left( \varepsilon V_{VC} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_P (1 - \varepsilon) V_{VC} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) + \left( -D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} \right) \varepsilon V_{VC} = 0 \quad (\text{Eq. 27})$$

Ao dividir a Equação 27 por  $\varepsilon V_{VC}$ , o resultado é:

$$\left( \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_P \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) + \left( -D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} \right) = 0 \quad (\text{Eq. 28})$$

Rearranjando a Equação 28, tem-se a equação que representa o balanço molar da espécie  $i$  na fase gasosa no meio poroso.

$$-D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_P \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 29})$$

Aplicando-se as considerações apresentadas anteriormente, é possível desconsiderar o primeiro termo da Equação 29 e a velocidade  $u$  pode sair de dentro da derivada, resultando na Equação 30.

$$u \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_P \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 30})$$

Rearranjando a Equação 30, tem-se a equação final que descreve o balanço molar da espécie  $i$  na fase gasosa em um meio poroso com base na concentração das espécies.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial z} - \rho_P \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (\text{Eq. 31})$$

Substituindo-se  $C_i$  por  $P y_i / R T$ , conforme equação de estado dos gases ideais, e considerando que a temperatura não varia no processo, tem-se a Equação 32.

$$\frac{P}{R T} \frac{\partial y_i}{\partial t} + u \frac{P}{R T} \frac{\partial y_i}{\partial z} + \rho_P \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 32})$$

Dividindo a Equação 32 por  $P / R T$ , obtém-se a Equação 33 que é a equação do balanço molar com base na fração molar das espécies.

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + u \frac{\partial y_i}{\partial z} + \rho_P \frac{R T}{P} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 33})$$

O termo  $\partial \bar{q}_i / \partial t$  representa a transferência de massa entre o gás e o sólido que é representada pelo modelo de Força Motriz Linear, conforme a Equação 8. Já o equilíbrio gás-sólido é descrito pelo Modelo de Langmuir Expandido, segundo a Equação 3.

Para este trabalho, os componentes do gás de alimentação considerados foram hidrogênio ( $H_2$ ), metano ( $CH_4$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). No entanto, considera-se que o  $H_2$  não é adsorvido. Sendo assim, para o cálculo da fração molar do  $H_2$  utiliza-se a restrição proposta na Equação 34 de modo a fechar o balanço de massa.

$$y_{H_2} = 1 - y_{CH_4} - y_{CO} - y_{CO_2} \quad (\text{Eq. 34})$$

### 5.1.2. Resolução do sistema de equações diferenciais parciais

O modelo proposto consiste na escrita da Equação 33 para cada um dos  $n - 1$  componentes do sistema, o que resulta em um sistema de equações diferenciais parciais (EDPs).

Para resolver estas EDPs, o *software* MATLAB é utilizado e o Método das Diferenças Finitas é empregado utilizando a estratégia *upwind* para discretizar o domínio em  $z$ . O modelo de EDPs é, então, transformado em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs). As EDOs são resolvidas utilizando-se a função ODE15s do MATLAB.

A Equação 33 reescrita utilizando-se o Método das Diferenças Finitas se torna:

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -u \left( \frac{y_i(j) - y_i(j-1)}{\Delta z} \right) - \rho_p \frac{RT}{P} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (\text{Eq. 35})$$

Na Equação 35,  $j$  é a posição em  $z$  atual,  $j - 1$  é a posição em  $z$  imediatamente anterior e  $\Delta z$  é o tamanho do passo em  $z$ . Assim, essa equação é utilizada para o cálculo das frações molares dos componentes adsorvidos. Para o cálculo da fração molar do componente inerte será utilizada a derivada temporal da Equação 34, representada na Equação 36.

$$\frac{\partial y_{H_2}}{\partial t} = - \frac{\partial y_{CH_4}}{\partial t} - \frac{\partial y_{CO}}{\partial t} - \frac{\partial y_{CO_2}}{\partial t} \quad (\text{Eq. 36})$$

As condições de contorno e inicial utilizadas na simulação estão definidas nas Equações 37, 38, 39, 40 e 41.

$$y_i = y_{i_{alim}}, \text{ para } \forall t \text{ e } z = 0 \quad (\text{Eq. 37})$$

$$y_{H_2} = 1, \text{ para } t = 0 \text{ e } z \neq 0 \quad (\text{Eq. 38})$$

$$y_{CH_4, CO, CO_2} = 0, \text{ para } t = 0 \text{ e } z \neq 0 \quad (\text{Eq. 39})$$

$$q_i = 0, \text{ para } t = 0 \text{ e } \forall z \quad (\text{Eq. 40})$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = 0, \text{ para } \forall t \text{ e } z = 0 \quad (\text{Eq. 41})$$

### **5.1.3. Detalhamento da coluna de adsorção e das condições de operação**

A coluna de adsorção simulada nesse trabalho é composta por duas camadas de adsorventes: carvão ativado (CA) e zeólita 5A (Z5A). A sílica não está sendo utilizada pois o gás de alimentação desse sistema é considerado isento de água. O detalhamento da coluna é exibido na Figura 21.

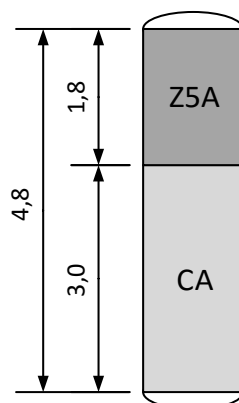


Figura 21 – Detalhe das camadas de adsorventes em uma coluna de PSA. As medidas estão dadas em metros.

FONTE: Do Autor, 2016.

Os parâmetros de Langmuir e os coeficientes de transferência de massa utilizados foram extraídos do trabalho de Rahimpour *et al.* (2013), assim como as propriedades dos adsorventes. Esses parâmetros, coeficientes e propriedades para o carvão ativado e para a zeólita 5A estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros de Langmuir e características do leito adsorvente.

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

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

A composição, a pressão e a temperatura do gás de alimentação do processo de adsorção são apresentados na Tabela 10. Esses valores foram obtidos de uma planta de purificação de hidrogênio real.



Tabela 10 – Composição, temperatura e pressão do gás de alimentação da coluna de adsorção.

Parâmetro	Valor	Unidade
$y_{alim} (H_2)$	0,7585	-
$y_{alim} (CO_2)$	0,164	-
$y_{alim} (CO)$	0,0399	-
$y_{alim} (CH_4)$	0,031	-
T	313,15	K
P	15,2	kgf/cm <sup>2</sup>

FONTE: Do Autor, 2016.

O algoritmo da simulação da coluna de adsorção está detalhado no Apêndice A.

## 5.2. Controle de válvulas de um sistema com 6 colunas no DYNSIM

Ribeiro e Rodrigues (2013) desenvolveram um trabalho que consistiu na criação de uma rotina para abertura e fechamento de válvulas de um sistema de 6 colunas no *software* DYNSIM com o propósito de controlar a pressão. O fluxograma do sistema está apresentado na Figura 22.

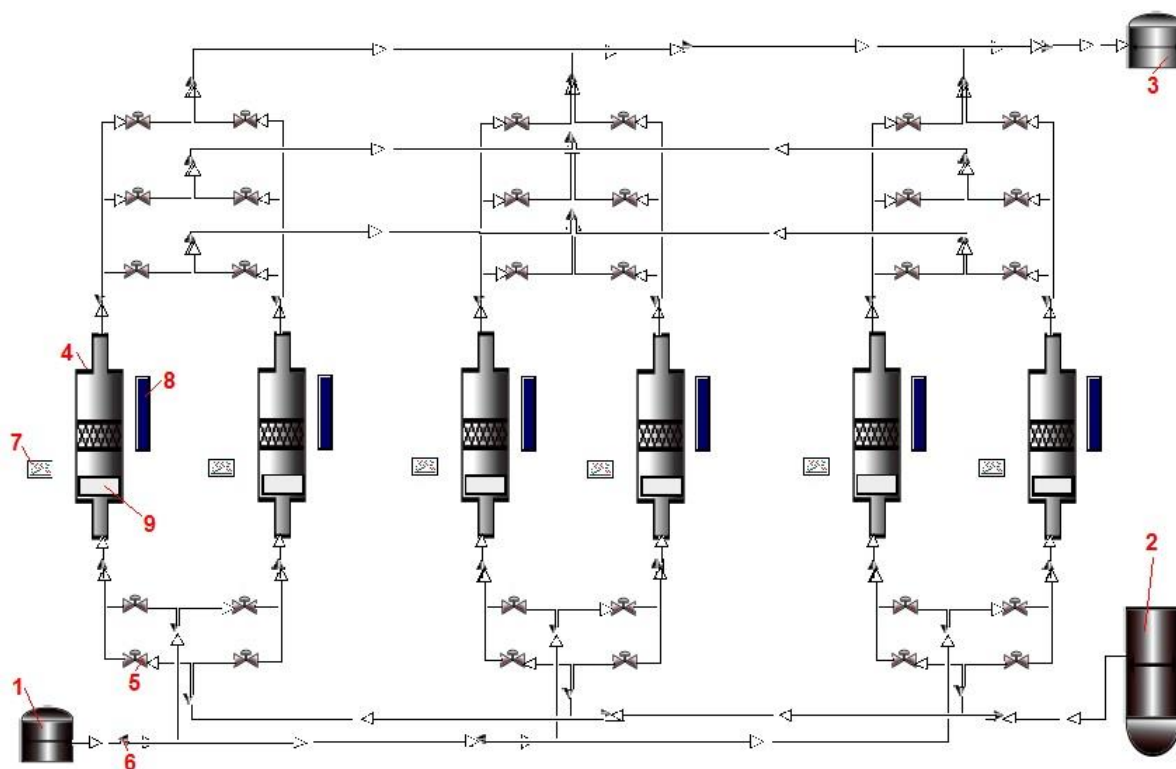


Figura 22 – Fluxograma do sistema de PSA com 6 colunas representado no *software* DYNsim.  
 FONTE: Do Autor, 2016.

Na Figura 22, os principais componentes da simulação, seja equipamento, acessório ou funcionalidade, estão sinalizados com números para melhor entendimento de cada um.

- *Sources* (Fontes): indicados pelos números 1, 2 e 3.

Esses elementos do fluxograma representam tanques que servem como fonte ou destino de correntes gasosas. O tanque 1 é o tanque de alimentação, o 2 é o tanque de gás de purga e o 3 é o tanque de produto.

- *Slate Change* (Modificadores de composição): indicado pelo número 4.

Os *slate change*, ou modificadores de composição, representam as colunas de adsorção no fluxograma, sendo 6 no total. No simulador, esse elemento funciona como uma caixa preta, ou seja, é imposta a composição de entrada e a de saída, sem saber o que ocorre no interior do equipamento.

- Válvulas: indicado pelo número 5.

As válvulas contidas nesse sistema tem por objetivo direcionar o sentido de fluxo, controlando cada etapa do processo.

- Misturadores e Divisores de corrente: indicado pelo número 6.

Esses elementos tem a função de juntar ou separar duas correntes do sistema. São elementos do fluxograma desempenhados por tês no sistema real.

- Gráfico de tendência: indicado pelo número 7.

Os gráficos de tendência são curvas de dados pré-selecionados, obtidos da simulação em tempo real, para análise do comportamento dos valores de variáveis em função do tempo.

- Gráfico em barra: indicado pelo número 8.

Esses elementos do simulador são representações de um parâmetro que varia linearmente com o tempo. No caso dessa simulação, esses gráficos em barra estão representando a pressão durante as etapas do ciclo.

- Indicador: indicado pelo número 9.

Essa ferramenta do simulador tem a finalidade de indicar o valor ou texto relacionado a um parâmetro. No contexto dessa simulação, os indicadores posicionados nos modificadores de composição estão indicando a etapa do processo que está ocorrendo naquele momento em cada coluna de adsorção.

No trabalho de Ribeiro e Rodrigues (2013), a simulação do sistema PSA foi executada utilizando os modificadores de composição, ou seja, não solucionava a modelagem matemática da adsorção. Esses autores também utilizaram uma ferramenta do DYN-SIM: os cenários. Assim, eles construíram cenários para administrar a abertura e fechamento de válvulas com o propósito de controlar a pressão do sistema PSA.

Para este trabalho, no entanto, os cenários para gerenciar cada etapa do ciclo tiveram de ser refeitos. As pressões foram definidas utilizando uma função rampa com as pressões inicial e final de cada etapa do ciclo anteriormente apresentado na Tabela 8. Essas pressões estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Faixa de pressão das etapas do ciclo da coluna PSA.

<b>Etapa</b>	<b>Pressão kgf/cm<sup>2</sup></b>
AD	15,2 - 15,2
PEQ1	15,2 - 10,1
PPG1	10,1 - 9,3
PEQ2	9,3 - 4,2
PPG2	4,2 - 1,9
BD	1,9 - 0,3
PG	0,3 - 0,3
REQ2	0,3 - 4,2
REQ1	4,2 - 10,1
REP	10,1 - 15,2

FONTE: Do Autor, 2016.

O funcionamento dos cenários para a coluna 1A é apresentado na Figura 23. Para os demais vasos, o funcionamento dos cenários é o mesmo, só muda a pressão definida inicialmente e a etapa inicial de operação, de acordo com a Tabela 8 previamente mostrada.



O esquema da Figura 24 retrata como esses programas estão conectados e como ocorre o fluxo de dados.

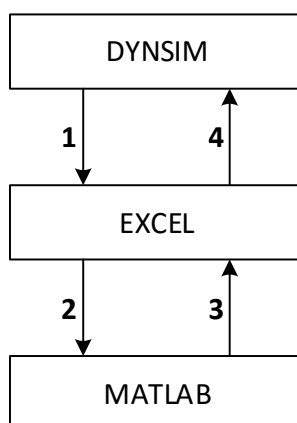


Figura 24 – Fluxo de dados entre os programas.  
FONTE: Do Autor, 2016.

Os fluxos sinalizados na Figura 24 estão detalhados a seguir.

1. Esse fluxo contém dados operacionais que o DYNSIM transfere ao EXCEL e que são parâmetros de entrada (*input*) no modelo matemático da unidade modular. Esses parâmetros são:
  - temperatura da alimentação;
  - pressão da alimentação;
  - composição da alimentação;
  - pressão de cada vaso.
2. O EXCEL transfere alguns dos dados que recebe do DYNSIM para o MATLAB, que efetivamente resolve o modelo matemático. Esses dados são:
  - temperatura da alimentação;
  - pressão da alimentação;
  - composição da alimentação.
3. Após o MATLAB resolver as equações do modelo da coluna de PSA, ele transfere ao EXCEL a matriz solução, que contém a composição do produto a cada passo ao longo da altura ( $z$ ) e do tempo ( $t$ ).
4. O EXCEL transfere a composição do produto na saída da coluna que está em adsorção para o DYNSIM.

Os dados dos fluxos 1 e 4 são transferidos dinamicamente, ou seja, a cada passo da simulação no DYNMIM ( $\Delta t = 0,25s$ ). Os dados dos fluxos 2 e 3 são transferidos somente uma vez, nos 10 segundos iniciais da simulação, e armazenados no EXCEL.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após executar a simulação de uma coluna de adsorção isoladamente e a realizar conexão entre a unidade modular desenvolvida e o simulador DYNSIM, os resultados obtidos foram tratados e analisados. As interpretações e inferências levantadas a partir da análise dos dados são apresentadas e discutidas. Os resultados são apresentados em quatro partes, a saber: validação do modelo matemático de uma coluna de adsorção; simulação da coluna de adsorção de um sistema industrial; controle da pressão pelos cenários do DYNSIM e comunicação entre unidade modular e simulador.

### 6.1. Validação do modelo matemático de uma coluna de adsorção

Para que o modelo matemático de uma coluna de adsorção fosse validado, foram reproduzidas simulações da literatura com o objetivo de comparar os resultados obtidos com os relatados. Alguns trabalhos foram escolhidos para serem reproduzidos, sendo eles: Hwang, Jun e Lee (1995); Jee, Kim e Lee (2001) e Park *et al.* (1998).

#### 6.1.1. Caso 1: HWANG, JUN e LEE, 1995

Hwang, Jun e Lee (1995) desenvolveram um trabalho que simulava a adsorção do dióxido de carbono em um leito de carvão ativado apenas. Alguns parâmetros dessa simulação foram utilizados para validar a simulação proposta neste trabalho. A velocidade intersticial do gás foi considerada um parâmetro de ajuste ( $u = 0,0045\text{m/s}$ ), sendo esse ajuste obtido graficamente. O dados da Tabela 12 foram extraídos do trabalho de Hwang, Jun e Lee (1995).



Tabela 12 – Dados extraídos da literatura para simulação do Caso 1.

Parâmetro	Valor	Unidade
L	0,5	m
$y_{alim}(\text{CO}_2)$	0,25	-
$y_{alim}(\text{H}_2)$	0,75	-
T	298	K
P	15	atm
$\varepsilon$	0,43	-
$\rho$	800	$\text{kg.m}^{-3}$
$a_1(\text{CO}_2)$	$-5,0 \times 10^{-3}$	$\text{kmol.kg}^{-1}$
$a_2(\text{CO}_2)$	3,09	$\text{K.kmol.kg}^{-1}$
$b_0(\text{CO}_2)$	$8,1 \times 10^{-4}$	$\text{atm}^{-1}$
$b_1(\text{CO}_2)$	2200	K
$k(\text{CO}_2)$	0,02	$\text{s}^{-1}$

FONTES: HWANG, JUN e LEE, 1995 (adaptado).

Na Figura 25, apresenta-se o gráfico que compara a simulação deste trabalho com os dados apresentados por Hwang, Lee e Jun (1995) para o processo isotérmico. O eixo horizontal corresponde a posição relativa na coluna,  $Z$ , que é dada pela posição na coluna dividida pelo seu comprimento. O eixo vertical corresponde a fração molar relativa de  $\text{CO}_2$ ,  $Y$ , ou seja, a fração molar dividida pela fração molar de alimentação desse gás. Essa curva é obtida para o tempo de 5 minutos da simulação.

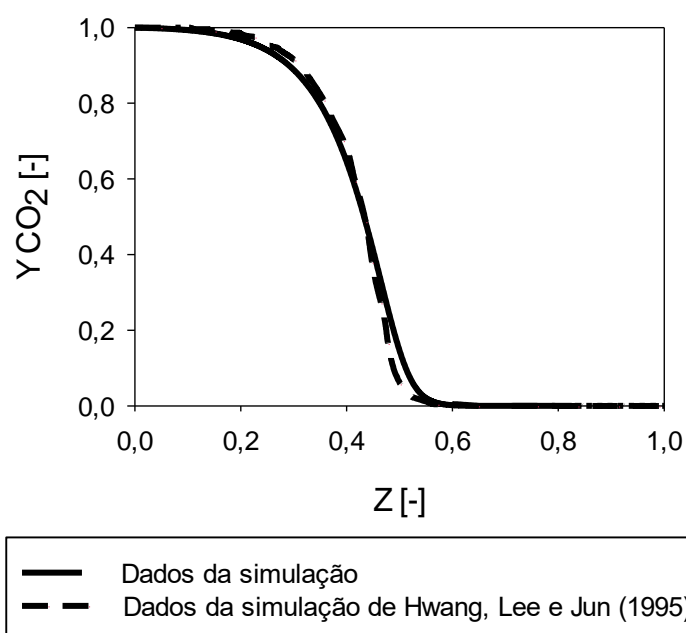


Figura 25 – Curva de validação.  
 FONTE: Do Autor, 2016.

Por meio do gráfico da Figura 25, é possível observar a semelhança entre o comportamento simulado neste trabalho com a simulação apresentada no trabalho de Hwang, Lee e Jun (1995). Ambas as curvas foram consideradas para sistemas isotérmicos. A diferença entre as considerações é que o trabalho de Hwang, Lee e Jun (1995) considera a velocidade da fase gasosa variável enquanto o presente trabalho considera a velocidade constante.

As curvas da Figura 26 representam as frações dos dois componentes,  $H_2$  e  $CO_2$ , para cinco tempos de operação diferentes, obtidas quando o modelo proposto neste trabalho é resolvido. É possível observar que a fração molar ao longo da coluna aumenta para o  $H_2$ , que é o gás que está sendo purificado, e diminui para o  $CO_2$ , que é o gás que está sendo adsorvido no leito.

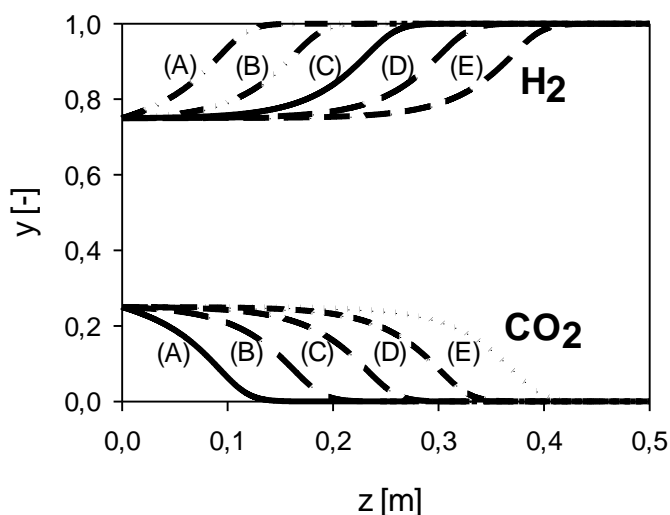


Figura 26 – Fração molar de  $H_2$  e  $CO_2$  em função da posição na coluna nos tempos: (A) 100s; (B) 200s; (C) 300s; (D) 400s; (E) 500s.

FONTE: Do Autor, 2016.

No gráfico da Figura 27, apresenta-se a curva de ruptura do sistema simulado a partir do modelo desenvolvido. A curva de ruptura, ou curva *breakthrough*, é característica de sistemas adsorvivos na qual é possível observar o aumento da concentração do adsorvato devido à saturação do leito adsorvente. Ela é obtida com o tempo no eixo horizontal e a composição no eixo vertical. É possível observar que, nesse sistema, o adsorvato ( $CO_2$ ) começa a sair da coluna no tempo aproximado de 600s, o que corrobora o valor de cerca de 10 min apresentado por Hwang, Lee e Jun (1995).

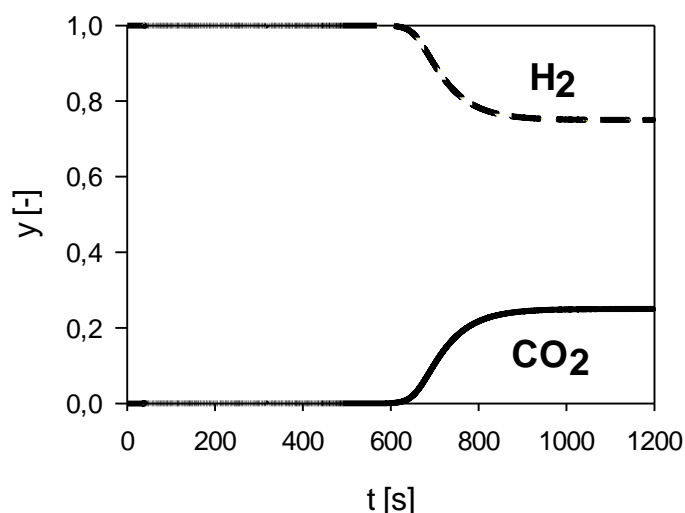


Figura 27 – Fração molar de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura).  
 FONTE: Do Autor, 2016.

### 6.1.2. Caso 2: JEE, KIM e LEE, 2001

O trabalho de Jee, Kim e Lee (2001) estuda a adsorção de um gás binário (H<sub>2</sub> e CO) em um leito formado por duas camadas, a primeira de carvão ativado e a segunda de zeólita 5A. A velocidade intersticial ajustada para essa simulação foi  $u = 0,0021\text{m/s}$ . Outros parâmetros da simulação estão apresentados na Tabela 13. Neste caso, foram utilizados os parâmetros de Langmuir apresentados na Tabela 9.

Tabela 13 – Dados extraídos da literatura para simulação do Caso 2.

Parâmetro	Valor	Unidade
L	1	m
diam	0,0371	m
$y_{\text{alim}}(\text{CO})$	0,3	-
$y_{\text{alim}}(\text{H}_2)$	0,7	-
T	299	K
P	10	atm
$\varepsilon(\text{CA})$	0,61	-
$\varepsilon(\text{Z5A})$	0,65	-
$\rho(\text{CA})$	850	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho(\text{Z5A})$	1160	kg.m <sup>-3</sup>
$k_{\text{CA}}(\text{H}_2)$	0,7	s <sup>-1</sup>
$k_{\text{CA}}(\text{CO})$	0,15	s <sup>-1</sup>
$k_{\text{Z5A}}(\text{H}_2)$	0,7	s <sup>-1</sup>
$k_{\text{Z5A}}(\text{CO})$	0,063	s <sup>-1</sup>
CA/Z5A	1	-

FONTE: JEE, KIM e LEE, 2001 (adaptado).

Na Figura 28, apresenta-se a comparação entre o resultado do modelo simulado, linha contínua, e os dados experimentais do trabalho de Jee, Kim e Lee (2001), círculos. É possível observar a boa representação da simulação em relação aos dados experimentais. O trabalho experimental de Jee, Kim e Lee (2001) permitiu que os mesmos desenvolvessem um modelo que considera a velocidade, a temperatura e a pressão da fase gasosa como variáveis ao longo do comprimento do meio poroso.

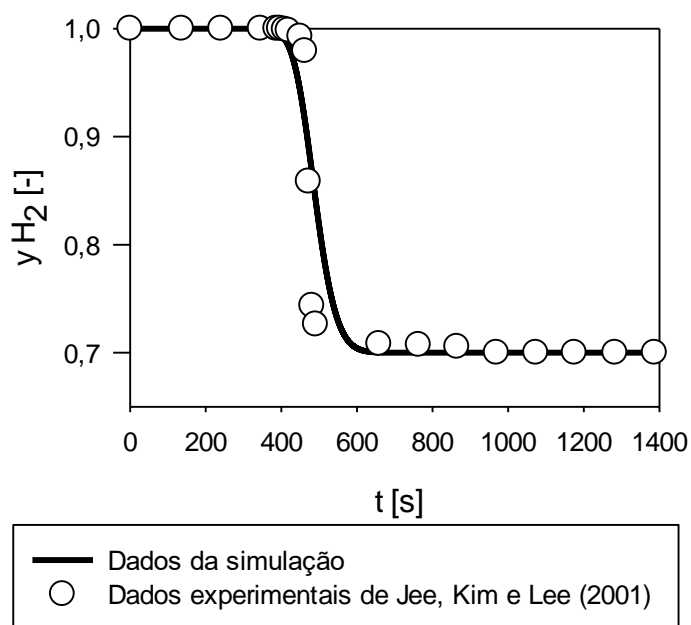


Figura 28 – Fração molar de H<sub>2</sub> na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura).  
FONTE: Do Autor, 2016.

Igualmente ao Caso 1, simulou-se, por meio do modelo desenvolvido, o comportamento dinâmico do perfil de fração molar do H<sub>2</sub> e do CO para cinco tempos de operação diferentes, conforme pode ser observado na Figura 29. Novamente, o comportamento obtido está conforme o comportamento esperado, com o aumento da fração de H<sub>2</sub> e diminuição da fração de CO.

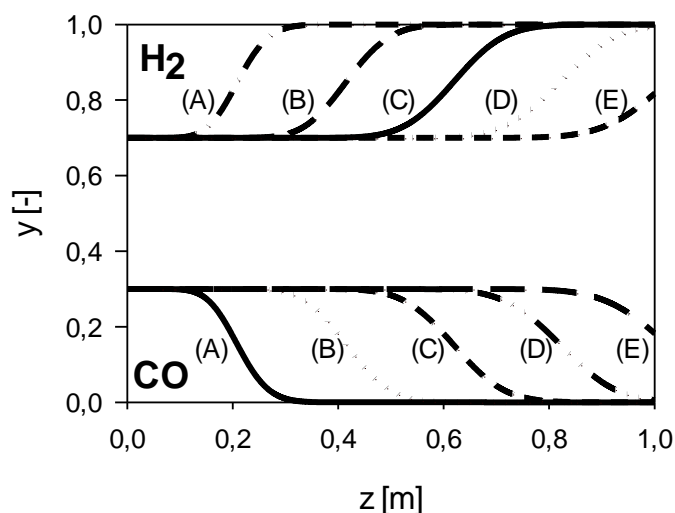


Figura 29 – Fração molar de  $H_2$  e  $CO$  versus posição na coluna nos tempos: (A) 100s; (B) 200s; (C) 300s; (D) 400s; (E) 500s.  
 FONTE: Do Autor, 2016.

Na Figura 30 apresenta-se a curva de ruptura desse sistema, calculada pelo modelo desenvolvido neste trabalho. Pode-se observar que, em aproximadamente 400s, a coluna fica saturada de  $CO$  e, então, este elemento começa a sair no produto do processo. Esse dado corrobora com o dado apresentado pelos autores ( $400s < t < 500s$ ).

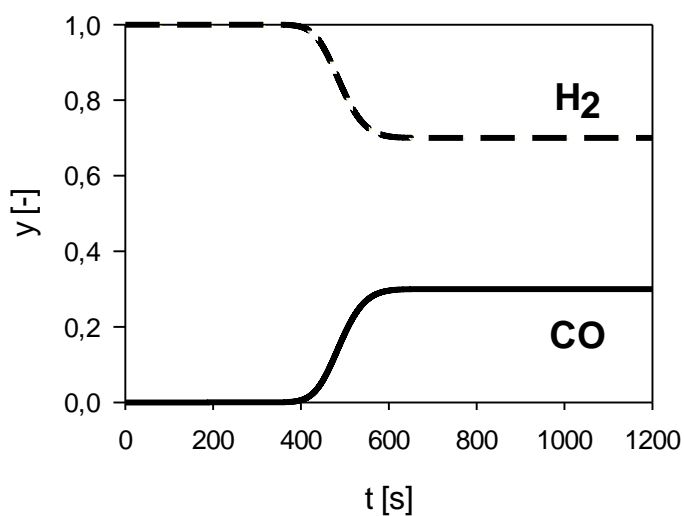


Figura 30 – Fração molar de  $H_2$  e  $CO$  na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura).  
 FONTE: Do Autor, 2016.

### 6.1.3. Caso 3: PARK *et al.*, 1998

No trabalho de Park *et al.* (1998), a dinâmica da adsorção de um gás multicomponente foi analisada em uma coluna com leito de apenas um adsorvente (carvão ativado). O gás de alimentação desse trabalho é composto de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. A velocidade intersticial ajustada para essa simulação foi  $u = 0,5\text{m/s}$ . Outros parâmetros da simulação estão apresentados na Tabela 14. Para o Caso 3, os parâmetros de Langmuir utilizados foram iguais aos apresentados na Tabela 9.

Tabela 14 – Dados extraídos da literatura para simulação do Caso 3.

Parâmetro	Valor	Unidade
L	1,20	m
diam	0,0246	m
$y_{\text{alim}}(\text{H}_2)$	0,755	-
$y_{\text{alim}}(\text{CO}_2)$	0,170	-
$y_{\text{alim}}(\text{CO})$	0,035	-
$y_{\text{alim}}(\text{CH}_4)$	0,040	-
T	293,15	K
P	26,3	atm
$\varepsilon(\text{CA})$	0,36	-
$\rho(\text{CA})$	850	kg.m <sup>-3</sup>
$k_{\text{CA}}(\text{H}_2)$	1,0	s <sup>-1</sup>
$k_{\text{CA}}(\text{CO}_2)$	0,1	s <sup>-1</sup>
$k_{\text{CA}}(\text{CO})$	0,3	s <sup>-1</sup>
$k_{\text{CA}}(\text{CH}_4)$	0,4	s <sup>-1</sup>

FONTE: Park *et al.*, 1998 (adaptado).

Por meio da Figura 31, é possível comparar o comportamento do sistema simulado pelo modelo proposto com os dados experimentais apresentados por Park *et al.* (1998). Vale ressaltar que, para a Figura 31, os dados experimentais são representados por símbolos (quadrados e triângulos), sendo que o gráfico apresentado pelos autores foi reproduzido com algumas adaptações, mantendo somente as informações que eram interessantes para essa comparação. Já os dados simulados pelo modelo são representados por linhas contínua, tracejada e pontilhada.

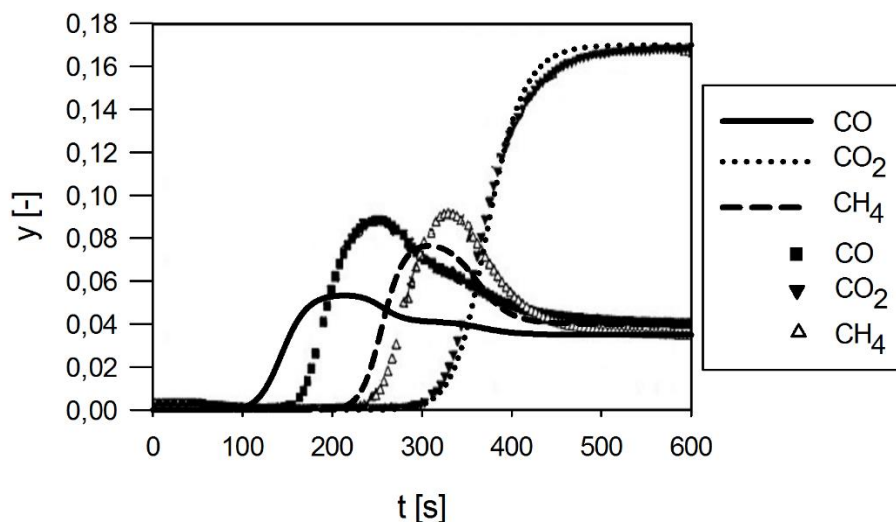


Figura 31 – Comparação das curvas de ruptura para impurezas adsorvidas do gás hidrogênio.  
 FONTE: Do Autor, 2016.

O comportamento do sistema simulado é semelhante ao comportamento real desse sistema, mas apresenta diferença nos pontos máximos das curvas de CO e CH<sub>4</sub>. Essas diferenças podem ser relacionadas às simplificações do modelo proposto, que considera a velocidade e a temperatura ao longo do meio poroso como constantes enquanto que no trabalho de Park *et al.* (1998) esses parâmetros são variáveis.

O comportamento dinâmico dos perfis de concentração do H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> ao longo do meio poroso para cinco tempos de operações diferentes pode ser observado nos gráficos da Figura 32.

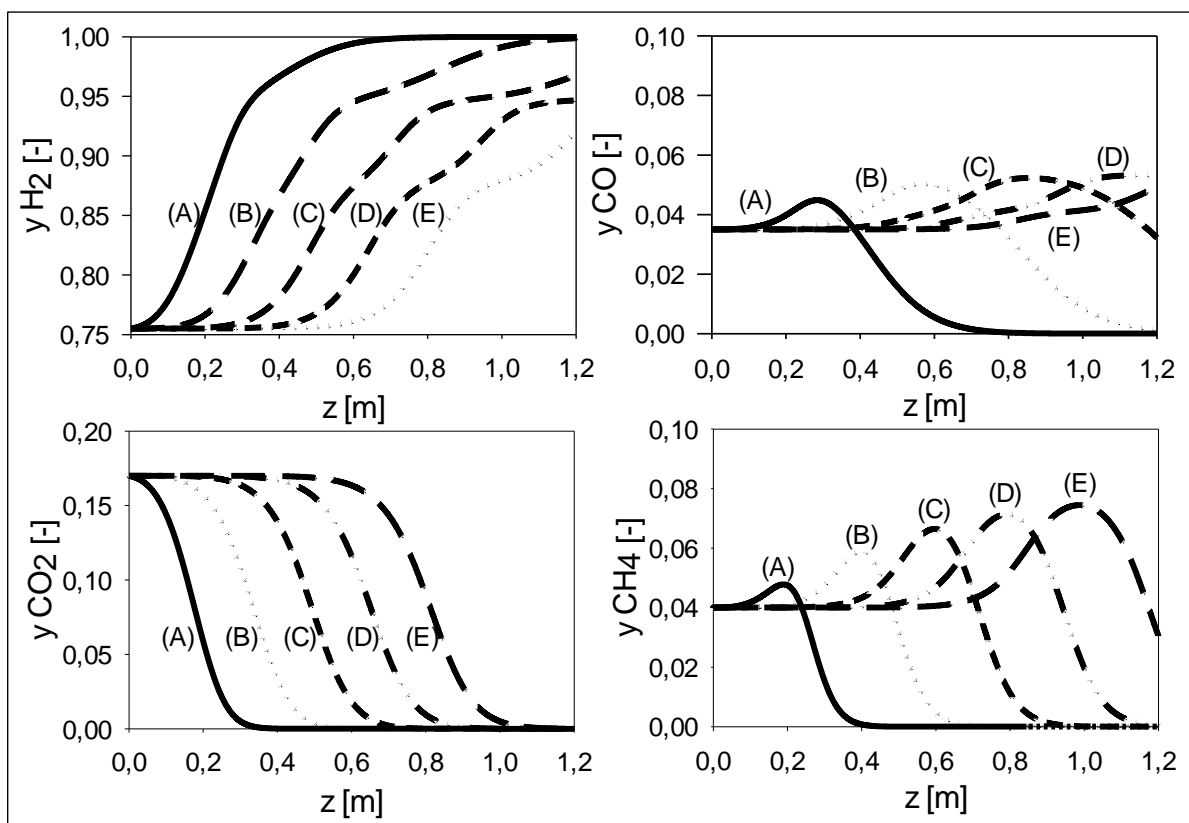


Figura 32 – Fração molar versus posição na coluna nos tempos: (A) 50s; (B) 100s; (C) 150s; (D) 200s; (E) 250s.

FONTE: Do Autor, 2016.

A análise da Figura 32 evidencia que a fração de  $H_2$  aumenta e a de  $CO_2$  diminui ao longo de  $z$ . Já as frações de  $CO$  e  $CH_4$  apresentam um comportamento diferente, no qual a composição aumenta um pouco antes de diminuir. Isso se deve ao fato de o  $CO_2$  ser adsorvido antes das outras espécies. Assim, a fração molar das espécies que continuam na fase gasosa aumentam. Em seguida, essas outras espécies também são adsorvidas e, conseqüentemente, tem sua composição diminuída.

Na Figura 33 apresenta-se a curva de ruptura desse sistema. No tempo aproximado de 100s, o monóxido de carbono começa a sair do sistema. Ele é o primeiro elemento a sair no produto gasoso final pois sua concentração de saturação no carvão ativado é a menor dentre esses elementos ( $q_{CO}^{sat} = 2,69 \cdot 10^{-3} mol/g$ ;  $q_{CO_2}^{sat} = 8,42 \cdot 10^{-3} mol/g$ ;  $q_{CH_4}^{sat} = 4,97 \cdot 10^{-3} mol/g$ ). Em seguida, em aproximadamente 200s, o metano começa a sair no produto da coluna e, por último, em aproximadamente 300s, o dióxido de carbono. Esses tempos se aproximam dos dados apresentados por Park et al. (1998), sendo cerca de 150s para  $CO$ , 250s para  $CH_4$  e 300s para o  $CO_2$ .



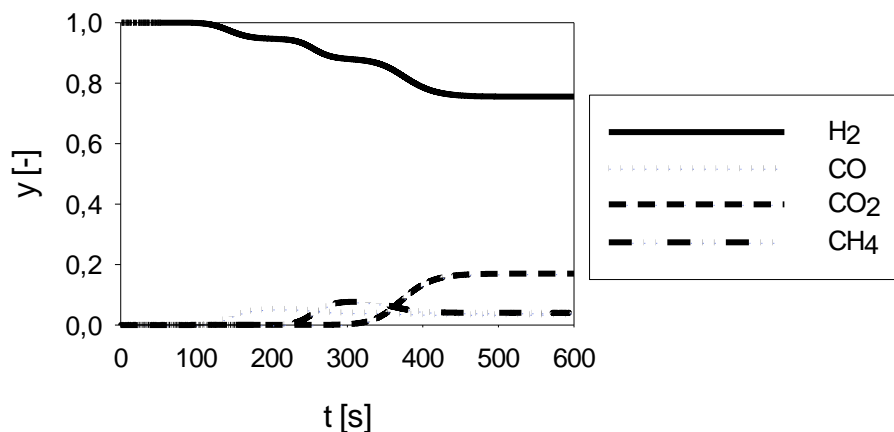


Figura 33 – Fração molar de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura).

FONTE: Do Autor, 2016.

#### 6.1.4. Caso 4: *PARK et al., 1998*

No mesmo trabalho do caso anterior, a dinâmica da adsorção de um gás multicomponente também foi analisada em uma coluna com leito formado por dois adsorventes (carvão ativado seguido de zeólita). O gás de alimentação também é composto de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, porém com diferente composição. A velocidade intersticial ajustada para essa simulação foi  $u = 0,6m/s$ . Outros parâmetros da simulação estão apresentados na Tabela 15. Para o Caso 4, os parâmetros de Langmuir utilizados também foram iguais aos apresentados na Tabela 9.

Tabela 15 – Dados extraídos da literatura para simulação do Caso 4.

Parâmetro	Valor	Unidade
L	1,20	m
diam	0,0246	m
$y_{alim} (H_2)$	0,597	-
$y_{alim} (CO_2)$	0,148	-
$y_{alim} (CO)$	0,025	-
$y_{alim} (CH_4)$	0,023	-
T	293,15	K
P	17,0	atm
$\varepsilon$ (CA)	0,36	-
$\varepsilon$ (Z5A)	0,36	-
$\rho$ (CA)	0,85	$g.cm^{-3}$
$\rho$ (Z5A)	1,08	$g.cm^{-3}$
$k_{CA} (H_2)$	1,0	$s^{-1}$
$k_{CA} (CO_2)$	0,1	$s^{-1}$
$k_{CA} (CO)$	0,3	$s^{-1}$
$k_{CA} (CH_4)$	0,4	$s^{-1}$
$k_{Z5A} (H_2)$	1,0	$s^{-1}$
$k_{Z5A} (CO_2)$	0,05	$s^{-1}$
$k_{Z5A} (CO)$	0,15	$s^{-1}$
$k_{Z5A} (CH_4)$	0,2	$s^{-1}$
CA/Z5A	2	-

FONTE: Park *et al.*, 1998 (adaptado).

Nos gráficos da Figura 34 apresenta-se a comparação entre os dados experimentais de Park *et al.* (1998) com os dados da simulação desenvolvidas com o modelo proposto neste trabalho. Da mesma forma que no caso anterior, os dados apresentados por Park *et al.* (1998) são representados por símbolos e os simulados por linhas contínuas e tracejadas e as curvas foram ajustadas para mostrarem somente as informações de interesse.

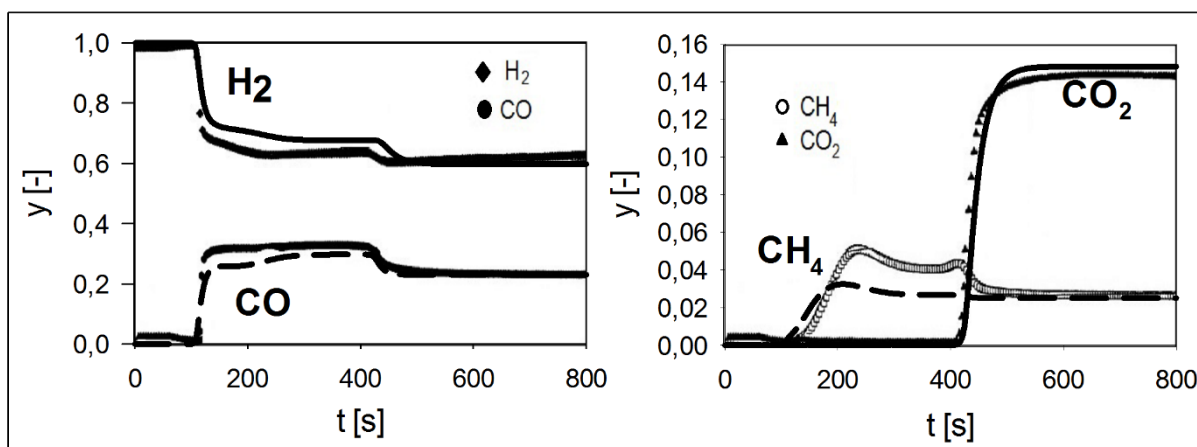


Figura 34 – Comparação das curvas de rupturas.

FONTE: Do Autor, 2016.

Por meio da observação da Figura 34, nota-se que o comportamento da simulação representou de uma maneira bem adequada os dados experimentais, exceto para o  $\text{CH}_4$ . A diferença de concentração entre as curvas experimental e simulada para o metano foi cerca de 0,02. No entanto, a tendência do comportamento é semelhante, mesmo que menos acentuada e em um patamar mais baixo. É provável que essa diferença seja devido as simplificações do modelo proposto neste trabalho, conforme explicitado anteriormente.

Mediante a Figura 35, é possível observar o comportamento dinâmico do sistema. Assim, como no caso anterior, o comportamento da fração molar de  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$  apresenta uma subida e uma descida, sendo as mesmas justificativas para esse caso. Além disso é possível observar uma mudança repentina no padrão da curva, principalmente, na curva da composição de  $\text{CO}$ . Isso se deve a mudança do material adsorvente da coluna, o que ocorre a 0,8m do início da coluna.

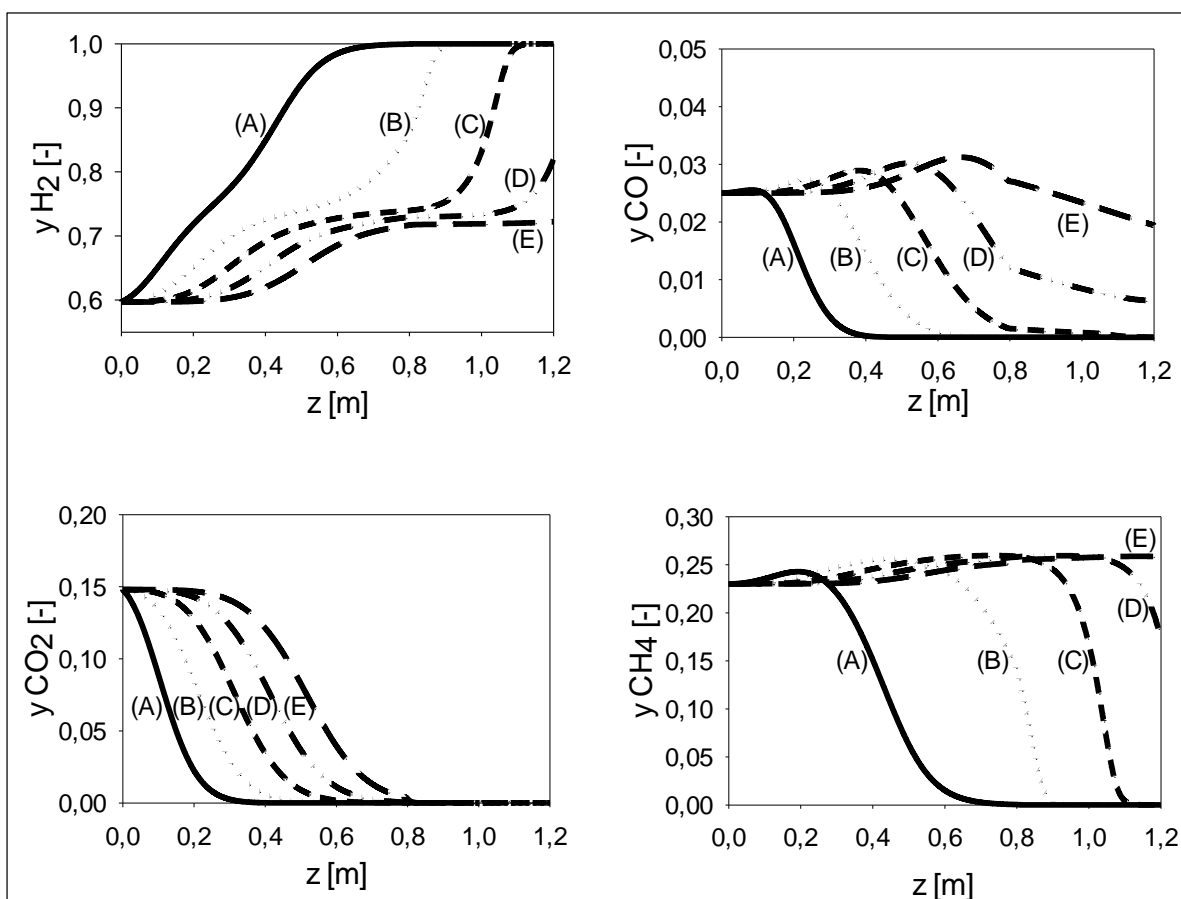


Figura 35 – Fração molar versus posição na coluna nos tempos: (A) 30s; (B) 60s; (C) 90s; (D) 120s; (E) 150s.

FONTE: Do Autor, 2016.

Na Figura 36, apresenta-se a curva de ruptura do sistema. Nela é possível observar que, da mesma forma que no caso anterior, o CO é o primeiro componente a sair da coluna, após aproximadamente 100s, seguido pelo CH<sub>4</sub> e, então, pelo CO<sub>2</sub>, após cerca de 400s, conforme apresentado no trabalho de Park *et al.* (1998).

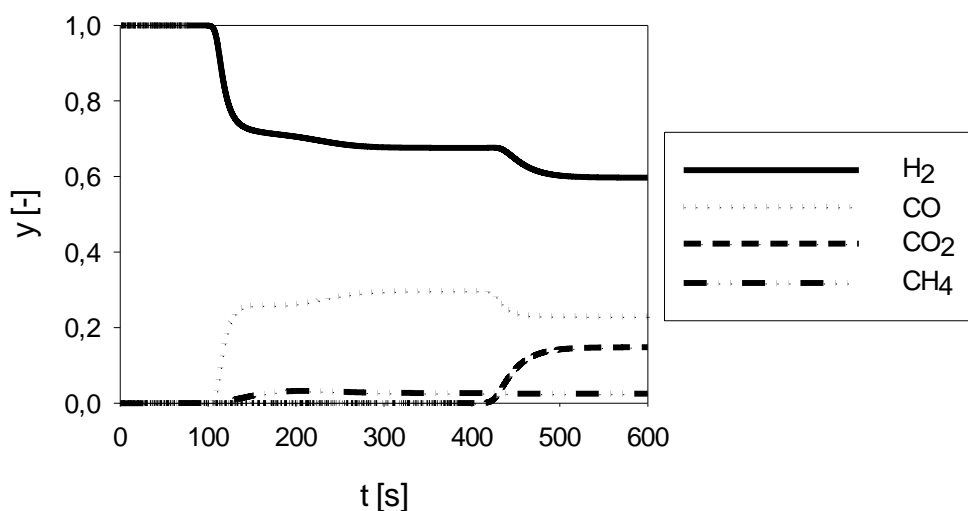


Figura 36 – Fração molar de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura).

FONTE: Do Autor, 2016.

## 6.2. Simulação da coluna de adsorção de um sistema industrial

Uma simulação foi executada com os parâmetros de uma coluna de adsorção de um sistema industrial real. Esses parâmetros estão apresentados na Tabela 16. Para essa simulação, a velocidade ajustada foi  $u = 1,5\text{m/s}$ . Os parâmetros do modelo de Langmuir estão de acordo com os apresentados na Tabela 9.

Tabela 16 – Dados da coluna de adsorção de um sistema industrial.

Parâmetro	Valor	Unidade
L	4,80	m
$y_{alim} (H_2)$	0,7633	-
$y_{alim} (CO_2)$	0,1651	-
$y_{alim} (CO)$	0,0402	-
$y_{alim} (CH_4)$	0,0314	-
T	313,15	K
P	15,2	kgf/cm <sup>2</sup>
$\varepsilon (CA)$	0,40	-
$\varepsilon (Z5A)$	0,40	-
$\rho (CA)$	850	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho (Z5A)$	1200	kg.m <sup>-3</sup>
$k_{CA} (H_2)$	1,0	s <sup>-1</sup>
$k_{CA} (CO_2)$	0,1	s <sup>-1</sup>
$k_{CA} (CO)$	0,3	s <sup>-1</sup>
$k_{CA} (CH_4)$	0,4	s <sup>-1</sup>
$k_{Z5A} (H_2)$	1,0	s <sup>-1</sup>
$k_{Z5A} (CO_2)$	0,05	s <sup>-1</sup>
$k_{Z5A} (CO)$	0,15	s <sup>-1</sup>
$k_{Z5A} (CH_4)$	0,4	s <sup>-1</sup>
CA/Z5A	5/3	-

FONTE: Do Autor, 2016.

Essa simulação constitui a unidade modular. Sua execução, em MATLAB, consumiu cerca de 3s para simular a etapa de adsorção, que dura 75s na operação desse sistema industrial real.

A Figura 37 apresenta a curva de ruptura do sistema industrial. É possível observar que os elementos CH<sub>4</sub> e CO saem da coluna de adsorção quase simultaneamente em aproximadamente 200s. Já o CO<sub>2</sub> deixa a coluna em um pouco mais que 600s.

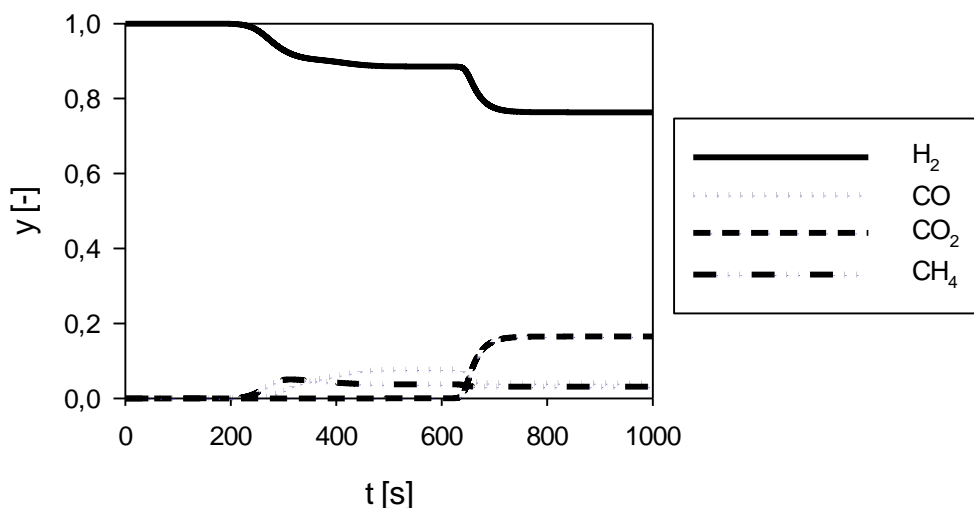


Figura 37 – Fração molar de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> na saída da coluna ao longo do tempo (curva de ruptura).

FONTE: Do Autor, 2016.

Por meio da Figura 38, é possível observar o comportamento dinâmico do sistema. A figura apresenta a composição do componente em relação a posição no leito para cinco tempos diferentes de operação (40, 80, 120, 160 e 200s). Como já apresentado, o perfil da curva da fração molar modifica quando o adsorvato passa do leito de carvão ativado para a zeólita, o que ocorre na altura de 3m em relação a base da coluna, como esperado. Além disso, como já foi dito, o CO<sub>2</sub> contamina a zeólita e é importante não permitir que essa substância chegue, então, nessa parte do recheio da coluna. No gráfico que mostra a composição do CO<sub>2</sub>, Figura 38, observa-se que esse componente chega na altura de 3m da coluna, quando começa a camada da zeólita, em aproximadamente 200s. No entanto, durante o tempo de operação em que o fluxo é no sentido co-corrente em relação a adsorção (cerca de 180s), o CO<sub>2</sub> não é encontrado na camada de zeólita.

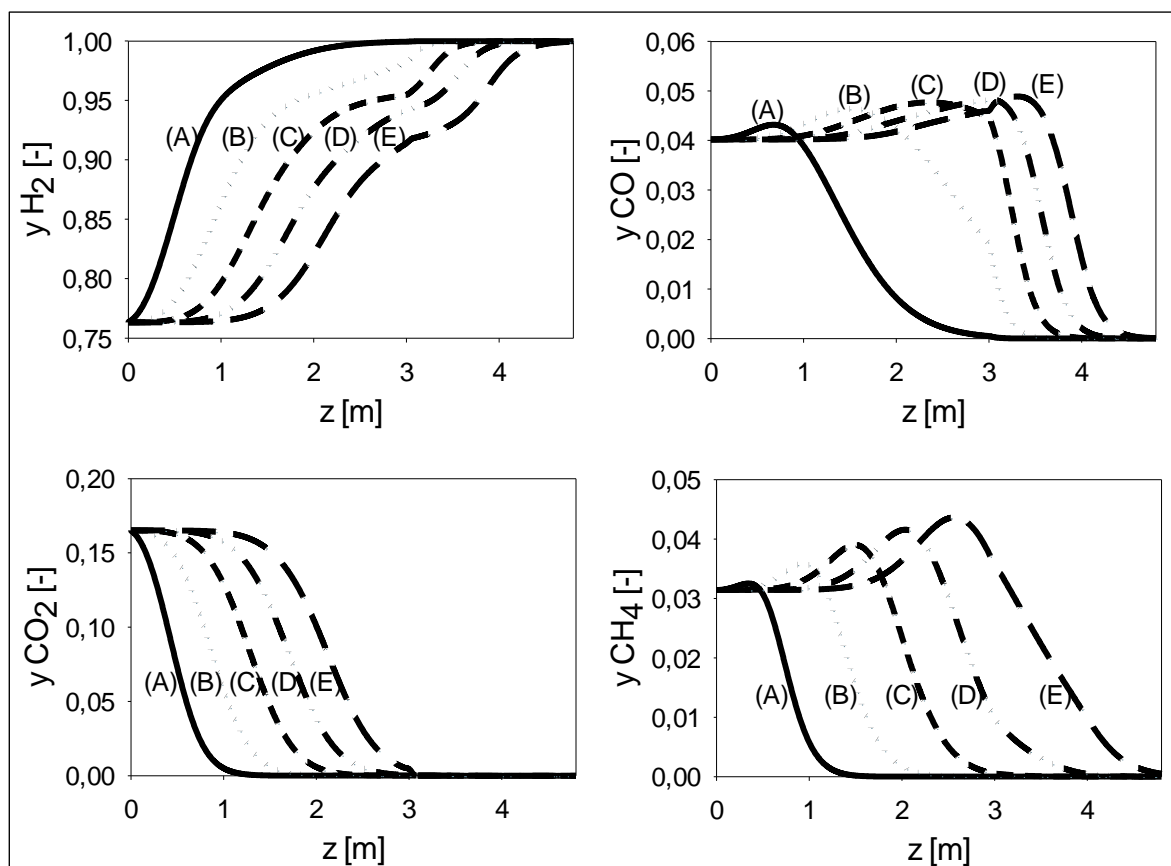


Figura 38 – Fração molar versus posição na coluna nos tempos: (A) 40s; (B) 80s; (C) 120s; (D) 160s; (E) 200s.

FONTE: Do Autor, 2016.

Nos tópicos a seguir, será avaliada a influência da variação de alguns dos parâmetros na simulação do processo.

### 6.2.1. Variação da temperatura

Para avaliar a influência da temperatura nesse processo, esse parâmetro foi estabelecido como uma variável de entrada nas simulações e os resultados dos perfis de composição dos componentes foram gerados e comparados. As temperaturas utilizadas foram 313,15K (temperatura base), 281,83K (-10%), 297,49K (-5%), 328,81K (+5%) e 344,46K (+10%). As curvas de ruptura para os componentes H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> estão apresentadas na Figura 39.

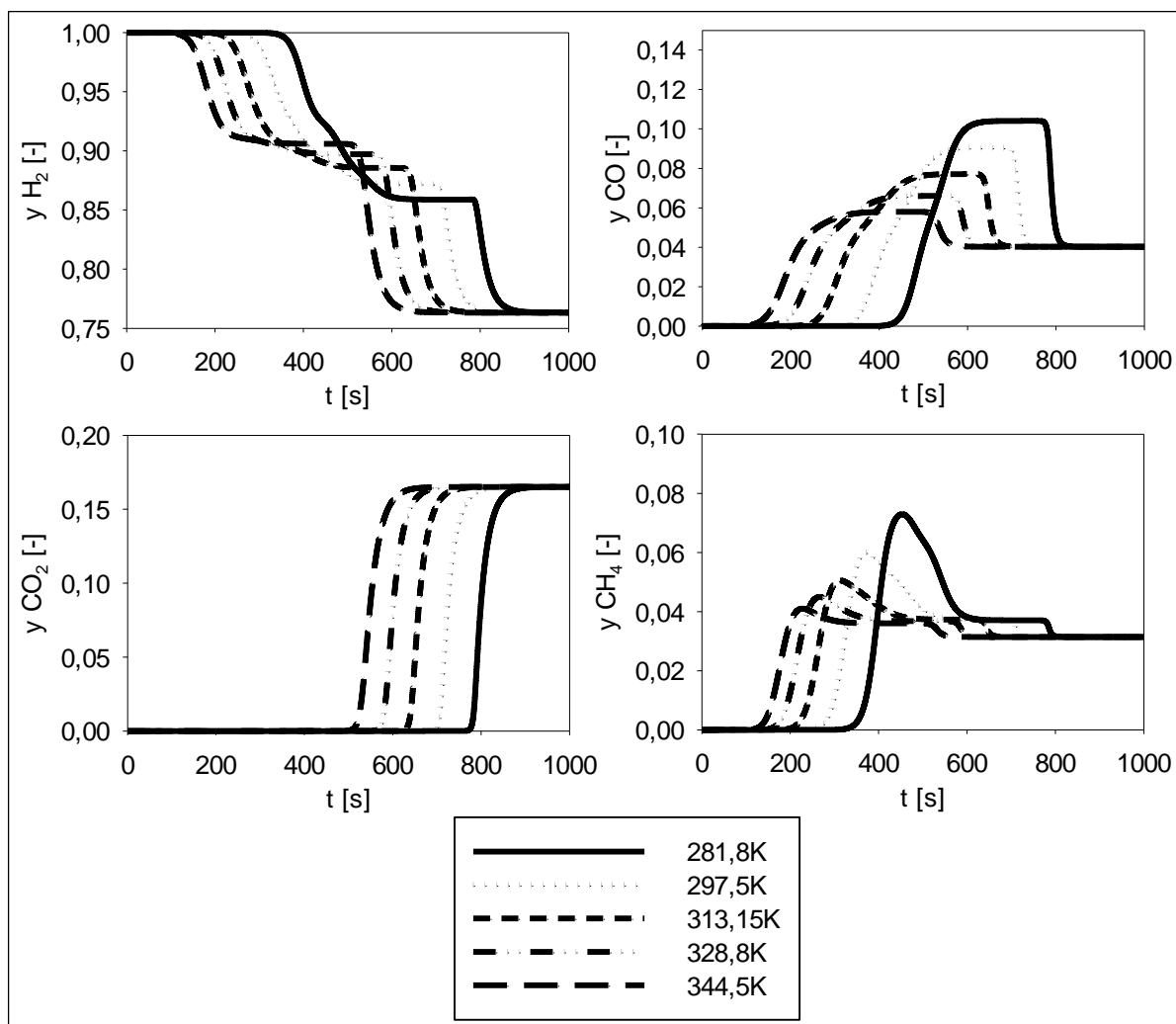


Figura 39 – Avaliação da influência da temperatura no perfil de fração dos componentes do gás.  
 FONTE: Do Autor, 2016.

Como já foi mencionado no capítulo 3, a adsorção é um processo exotérmico. Dessa forma, a diminuição da temperatura deve aumentar a capacidade do sistema de adsorver. Espera-se então que, a uma temperatura mais baixa, o sistema tenha uma maior capacidade de adsorção. Assim, as impurezas deixariam a saída da coluna num tempo maior. Esse entendimento é corroborado com os resultados apresentados na Figura 39. É possível observar que, para todos os componentes, o tempo de saída da coluna foi maior sob baixas temperaturas e menor sob temperaturas mais elevadas.



### 6.2.2. Variação da velocidade

Já para avaliar a influência da velocidade nesse processo, esse parâmetro foi estabelecido como uma variável de entrada nas simulações e os resultados foram gerados e comparados. As velocidades utilizadas foram 1,5m/s (velocidade base), 1,2m/s (-20%), 1,35m/s (-10%), 1,65m/s (+10%) e 1,8m/s (+20%). As curvas de ruptura para os componentes H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> estão apresentadas na Figura 40.

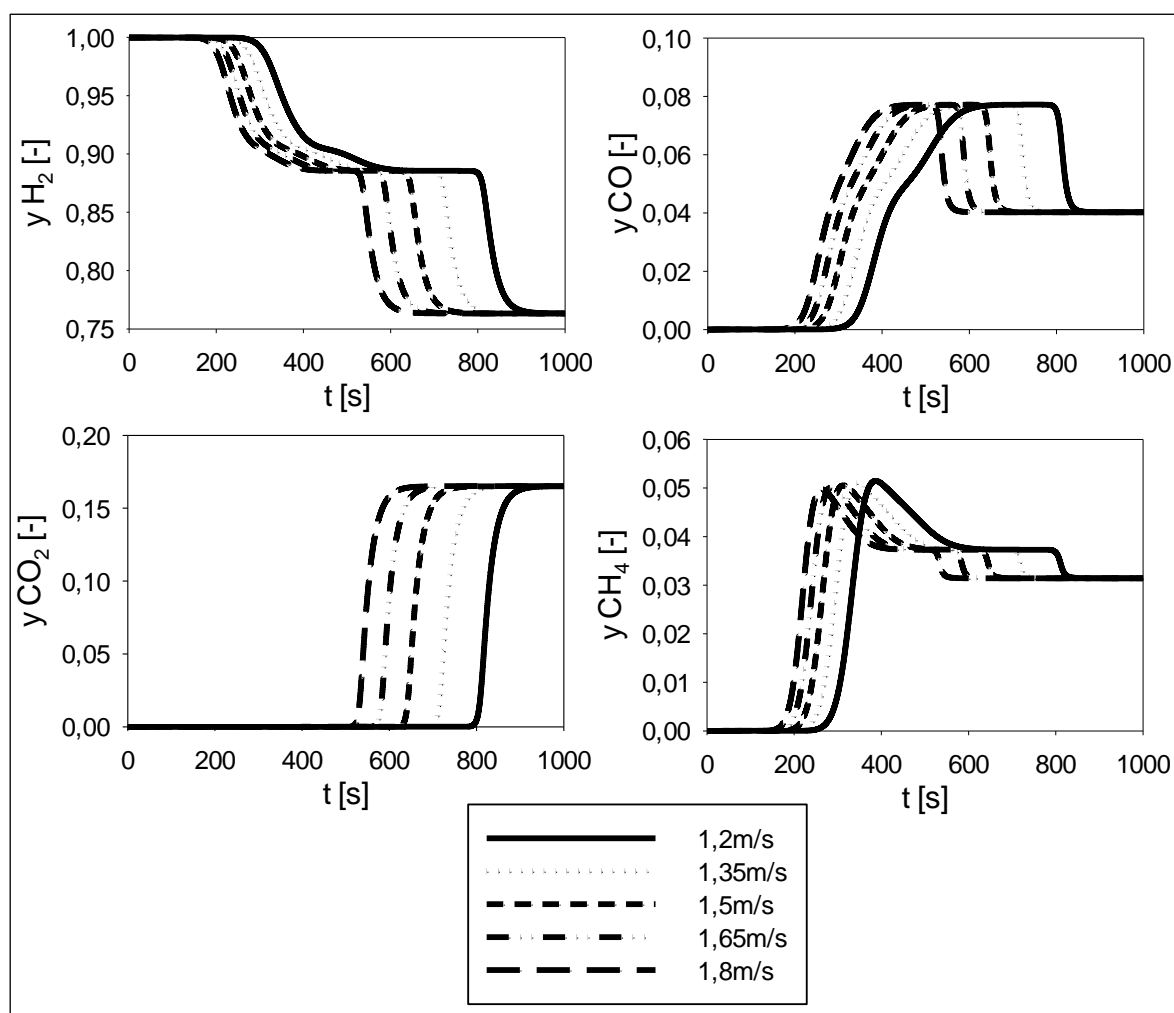


Figura 40 – Avaliação da influência da alteração da velocidade no perfil de fração dos componentes do gás.

FONTE: Do Autor, 2016.

Quanto maior a velocidade de alimentação da coluna, maior a vazão e, conseqüentemente, maior a quantidade dos componentes que entram na coluna para um mesmo intervalo de tempo. Assim, espera-se que a coluna sature de impurezas

num tempo menor para uma velocidade maior, o que é observado pelos gráficos presentes na Figura 40, confirmando os resultados esperados. Neles, é possível observar que as impurezas deixam a coluna num tempo menor para uma velocidade mais alta.

### 6.3. Controle da pressão pelos cenários do DYN SIM

No simulador DYN SIM, os cenários são responsáveis pelo perfil da pressão das etapas de cada vaso. A tendência da pressão do sistema pode ser acompanhada em tempo real durante a simulação. Os gráficos apresentados nas Figuras 41, 42, 43, 44, 45 e 46 são obtidos por meio dessa ferramenta para os vasos 1A, 1B, 2A, 2B, 3A e 3B do sistema de colunas PSA, respectivamente. Esses gráficos foram obtidos após aproximadamente 1 hora e 24 minutos de simulação e mostram o histórico nos 10min anteriores a esse tempo.

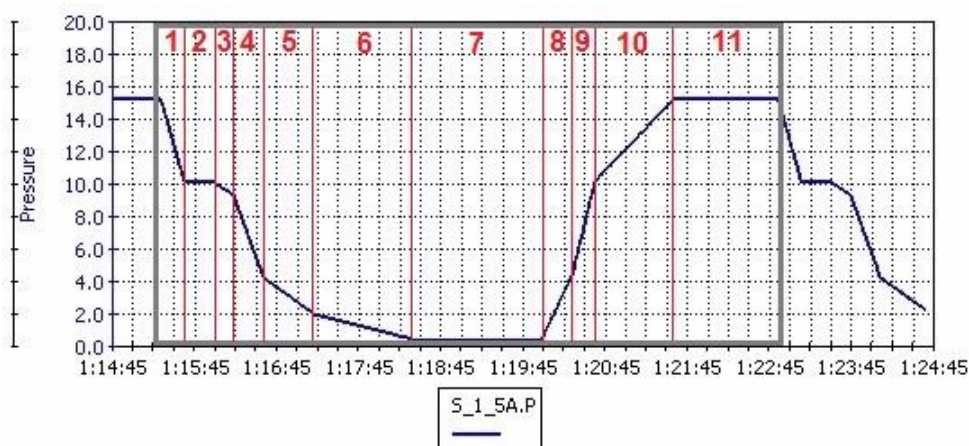


Figura 41 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 1A.  
FONTE: Do Autor, 2016.

Na Figura 41, é possível observar o perfil da pressão em forma de rampa para as etapas do vaso 1A. O ciclo completo está contido no retângulo e cada etapa está separada por linhas vermelhas. As etapas sinalizadas por números de 1 a 11 correspondem a: Promovendo Equalização 1 (PEQ1), Espera (H), Promovendo Purga 1 (PPG1), Promovendo Equalização 2 (PEQ2), Promovendo Purga 2 (PPG2), *Blowdown* (BD), Purga (PG), Recebendo Equalização (REQ2), Recebendo

Equalização 1 (REQ1), Repressurização (REP) e adsorção (AD), conforme projeto do ciclo em que a sequência das etapas de operação é estabelecida, Tabela 8. É possível observar que os limites de pressão das etapas está de acordo com as faixas de pressão previamente estabelecidas na Tabela 11.

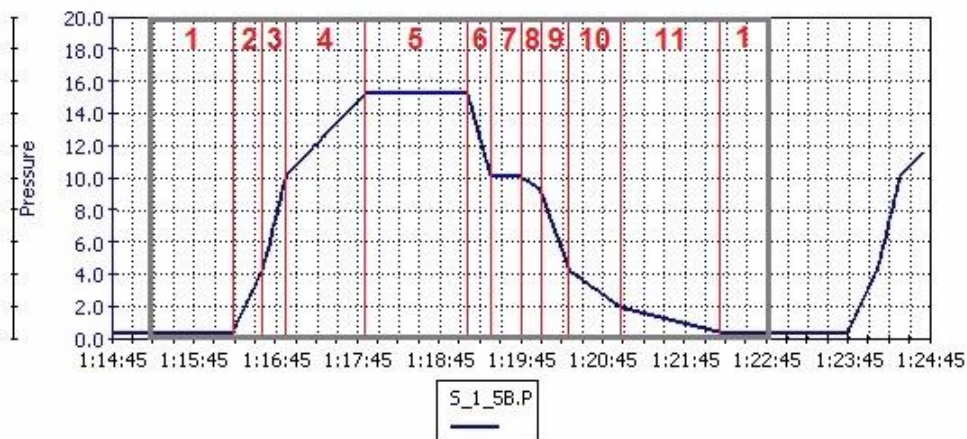


Figura 42 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 1B.  
FONTE: Do Autor, 2016.

O ciclo de operação para o vaso 1B está apresentado na Figura 42. Da mesma forma que na figura anterior, as etapas estão sinalizadas por números. No entanto, a operação desse vaso se inicia durante a purga, conforme a Tabela 8. As etapas sinalizadas pelos números de 1 a 11 representam, então, as etapas: PG, REQ2, REQ1, REP, AD, PEQ1, H, PPG1, PEQ2, PPG2, BD e PG novamente. As Figuras 43, 44, 45 e 46 seguem o mesmo raciocínio, com as etapas na ordem estabelecida na Tabela 8.

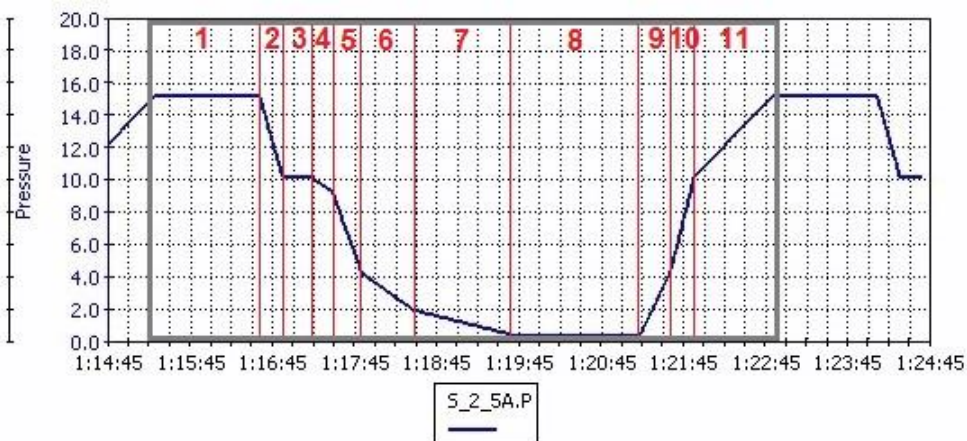


Figura 43 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 2A.  
FONTE: Do Autor, 2016.

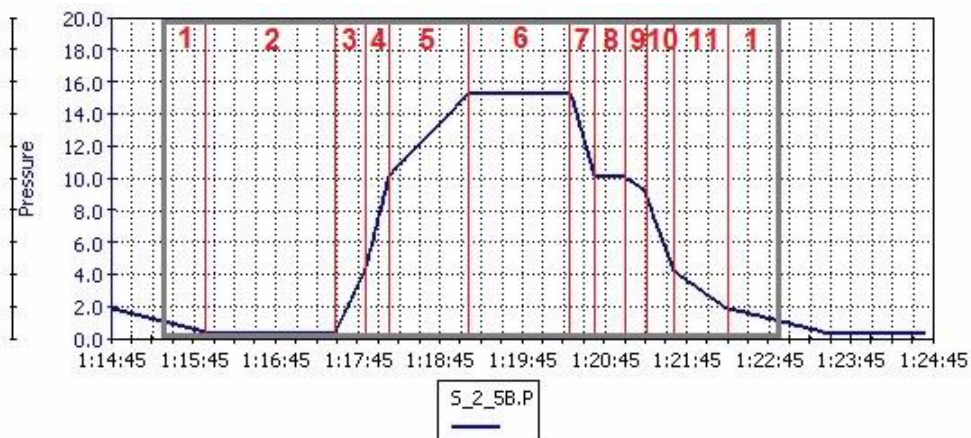


Figura 44 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 2B.  
 FONTE: Do Autor, 2016.

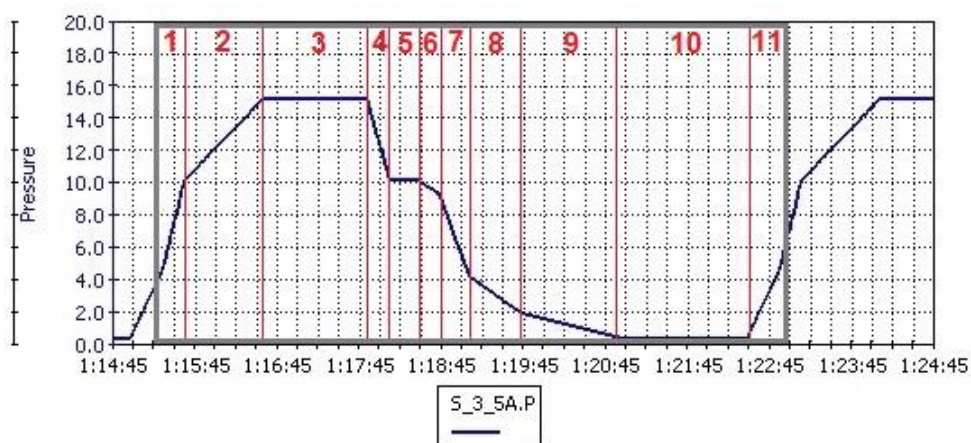


Figura 45 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 3A.  
 FONTE: Do Autor, 2016.

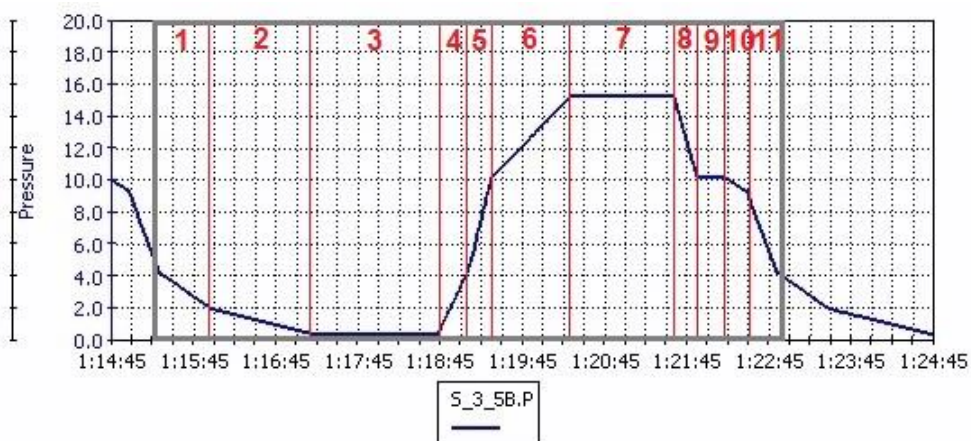


Figura 46 – Gráfico de tendência representando a pressão no vaso 3B.  
 FONTE: Do Autor, 2016.



As configurações de pressão de cada vaso são os parâmetros do DYNMIM responsáveis por determinar qual vaso receberá as informações da unidade modular.

#### **6.4. Comunicação entre unidade modular e simulador**

A comunicação entre a unidade modular e o simulador foi obtida com êxito. Ao abrir a simulação no DYNMIM, a comunicação com EXCEL é estabelecida e inicia-se uma planilha previamente definida. É executada uma rotina em VBA que é responsável por inicializar a unidade modular em MATLAB. A unidade modular, por sua vez, soluciona o modelo matemático do processo e transmite os resultados ao EXCEL, onde são armazenados.

No DYNMIM, para que a simulação se inicie de fato, é preciso ativar o cenário principal, responsável por gerir os cenários de controle de válvulas e pressão. Com a simulação em execução, uma segunda rotina em VBA é encarregada de transmitir a composição da saída da coluna que está operando a adsorção, a cada passo da simulação (0,25s). Ambas as rotinas em VBA estão detalhadas no Apêndice C.

Na Figura 47, é possível observar a composição do gás de alimentação do sistema. Os parâmetros sinalizados nesse gráfico, SRC\_S.MB[H<sub>2</sub>], SRC\_S.MB[CO], SRC\_S.MB[CO<sub>2</sub>] e SRC\_S.MB[METHANE] correspondem, respectivamente, as frações molares do H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, em porcentagem, no tanque de alimentação do sistema. Esses parâmetros são transmitidos para a unidade modular com o propósito de definir as variáveis de entrada do modelo, juntamente com a temperatura e pressão da alimentação (SRC\_S.T e SRC\_S.P).

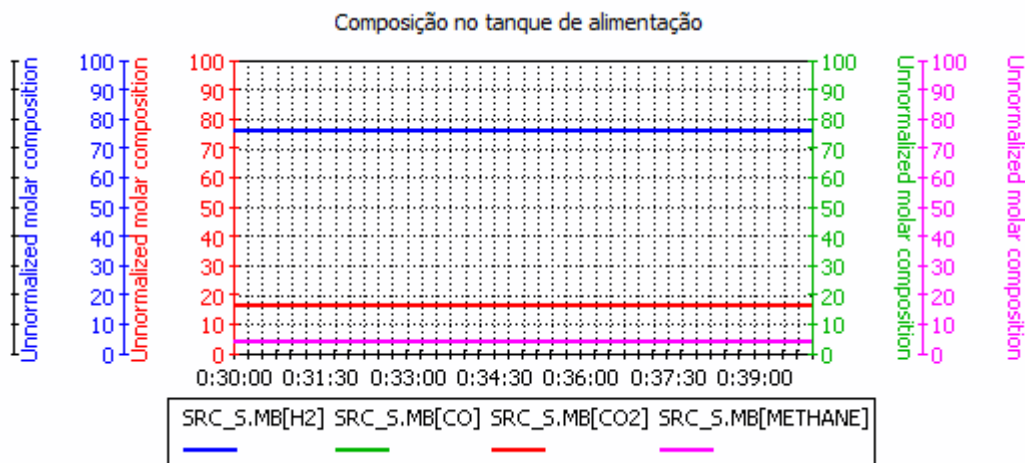


Figura 47 – Gráfico de tendência representando a composição da alimentação no tanque SRC\_S.  
 FONTE: Do Autor, 2016.

Já na Figura 48, observa-se a composição do gás no bocal de saída da coluna 1A (V\_1\_A). Os parâmetros representados nesse gráfico são V\_1\_A.MBF[H2], V\_1\_A.MBF[CO], V\_1\_A.MBF[CO2] e V\_1\_A.MBF[METHANE], que correspondem as frações molares, em porcentagem, do H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente. Esses valores são transferidos do EXCEL para o DYNOSIM durante a etapa de adsorção. Durante as outras etapas do ciclo, a composição do gás na saída da coluna é mantida constante e igual ao último valor recebido do Excel durante a adsorção.

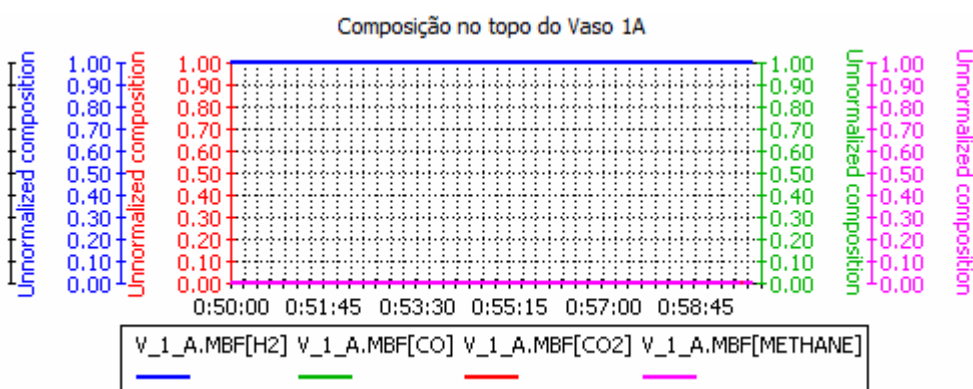


Figura 48 – Gráfico de tendência representando a composição do produto na coluna V\_1\_A.  
 FONTE: Do Autor, 2016.

Observa-se, por meio da Figura 48, que a composição do produto corresponde a hidrogênio de pureza elevada e as concentrações das impurezas (CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) são próximas de zero.

A comunicação proposta neste trabalho poderá ser utilizada para simular, não só a etapa de adsorção, mas todas as etapas do ciclo de operação da PSA. A modelagem matemática utilizada para cada uma das etapas será a mesma, com distinção apenas nas condições de contorno.

## 7. CONCLUSÕES

Uma modelagem matemática para o processo de purificação de hidrogênio por adsorção em coluna de recheio foi desenvolvida nesse trabalho para a construção de uma unidade modular. Essa modelagem representou com êxito dados da literatura e foi, então, simulada com dados de uma planta de purificação de hidrogênio de processo industrial. Parâmetros como temperatura, pressão e velocidade do escoamento foram variados, com o objetivo de verificar e analisar o comportamento da simulação em comparação com o comportamento previsto pela teoria. Observou-se assim a coerência entre os resultados obtidos e os relatados na literatura.

A unidade modular criada foi conectada ao simulador comercial DYNSSIM, por intermédio do Excel, e conseguiu receber os dados de entrada (características do gás de alimentação da coluna) e enviar os resultados (características do produto que sai da coluna) de volta ao simulador, durante a etapa de adsorção. O ciclo de etapas de operação do sistema da PSA foi controlado por uma ferramenta do simulador comercial chamada cenários. Dessa forma, o sistema opera com a alternância de pressão proposta no projeto do ciclo.

Por fim, vale destacar a importância desta simulação para o Sistema de Treinamento de Operadores (OTS). A partir dos resultados da simulação, é possível acompanhar o processo, visto que os dados gerados são semelhantes a dados obtidos em uma planta real. Essa característica faz com que o sistema possa ser utilizado com sucesso como parte de um Sistema de Treinamento de Operadores em refinarias que operam com o sistema PSA.



## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Depois de alcançados os objetivos deste trabalho, algumas sugestões são levantadas para trabalhos futuros:

- Aperfeiçoar a modelagem matemática com a inclusão das equações de balanço de energia e equação de Ergun (para o cálculo da perda de carga), com o propósito de deixar os resultados da simulação ainda mais próximos da realidade;
- Simular a operação da unidade modular em todas as etapas do ciclo pela alteração das condições de contorno;
- Executar a simulação em uma linguagem de programação mais eficiente, como C++, para reduzir ainda mais o tempo computacional da execução da unidade modular e para poder executá-la durante a simulação quando alguma das variáveis de alimentação forem alteradas;
- Construir um sistema de supervisão semelhante ao utilizado na planta industrial e comunicá-lo com o simulador com o propósito de concluir a criação do OTS;
- Fazer um levantamento dos problemas e mau funcionamentos do sistema PSA junto aos operadores da planta com o propósito de desenvolver o plano pedagógico a ser utilizado no treinamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, Anshul. **Advanced Strategies for Optimal Design and Operation of Pressure Swing Adsorption Processes**. Tese de doutorado. Pittsburgh: Carnegie Mellon University, 2010.

AHN, Sol *et al.* Layered two- and four-bed PSA processes for H<sub>2</sub> recovery from coal gas. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 68, p. 413-423, 2012.

ANTONOVSKY, Ari; POLLOCH, Clare; STRAKER, Leon. Identification of the Human Factors Contributing to Maintenance Failures in a Petroleum Operation. **Human Factors in Maintenance Failures**, Human Factors and Ergonomics Society, v. 56, n. 2, p. 306-321, mar. 2014.

BEQUETTE, B. Wayne. **Process Dynamics: Modeling Analysis, and Simulation**. Upper Saddle River: Prentice Hall, Inc., 1998.

BHATT, Tushar S.; STORTI, Giuseppe; ROTA, Renato. Detailed simulation of dual-reflux pressure swing adsorption process. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 122, p. 34-52, set. 2015.

BURBANK, Jack; KASCH, William; WARD, Jon. **An Introduction to Network Modeling and Simulation for the Practicing Engineer**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

CALORIC. **4 tower PSA with 99.9999% purity**. Disponível em: < <http://www.caloric.com/> >. Acesso em: 29 jan. 2015.

CELLIER, François E.; KOFMAN, Ernesto. **Continuous System Simulation**. Zürich: Springer Science+Business Media, Inc., 2006.

CHAN, Yau Nam I.; HILL, Frank B.; WONG, Yiu Wah. Equilibrium Theory of a Pressure Swing Adsorption Process. **Chemical Engineering Science**, Pergamon Press, v. 36, p. 243-251, 1981.

CHATURVEDI, Devendra K. **Modeling and Simulation of Systems using MATLAB and Simulink**. Boca Raton: CRC Press, 2010.

DELGADO, José A. *et al.* Adsorption and diffusion of H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> in BPL activated carbon and 13X zeolite: Evaluation of performance in Pressure Swing Adsorption hydrogen purification by simulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 53, p. 15414-15426, jan. 2014.

DELGADO, José A. *et al.* Hydrogen recovery from off-gases with nitrogen-rich impurity by pressure swing adsorption using CaX and 5A zeolites. **Adsorption**, Springer, v. 21, p. 107-123, jan. 2015.

DIMIAN, Alexandre C. **Integrated Design and Simulation of Chemical Processes**. Amsterdam: Elsevier Science, 2003.

EDGAR, Thomas F.; HIMMELBLAU, David M.; LASDON, Leon S. **Optimization of chemical processes**. 2 ed. New York: McGraw-Hill Higher Education, 2001.

FABER, Richard *et al.* Data reconciliation for real-time optimization of an industrial coke-oven-gas purification process. **Simulation Modelling Practice and Theory**, Elsevier, v. 14, p. 1121-1134, out. 2006.

FAHIM, Mohammed A.; AL-SAHHAF, Taher A.; ELKILANI, Amal S. **Introdução ao Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

FINLAYSON, Bruce A. **Introduction to Chemical Engineering Computing**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

FÜRCHT, Ákos; KOVÁCS, Tibor; RABI, István. Implementation of operator training system in the MOL Danube Refinery. **MOL Scientific Magazine**, MOL Group, p. 50-55, 2008.

GAVRILYUK, Alexander. **Hydrogen Energy for Beginners**. Boca Raton: CRC Press, 2013.

GUPTA, Ram B. (Editor). **Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

HARTZOG, D. G.; SIRCAR, S. Sensitivity of PSA Process Performance to Input Variables. **Adsorption**, Air Products and Chemicals, Inc., v. 1, p. 133-151, 1995.

HIROSHI, Kumagai; HIROSHI, Wakasugi. CENTUM CS 300 Operator Training System. **Yokogawa Technical Report English Edition**, n. 31, p. 22-25, 2001.

HORDESKI, Michael F. **Alternative Fuels: The Future of Hydrogen**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

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

INGHAM, John *et al.* **Chemical Engineering Dynamics: An Introduction to Modelling and Computer Simulation**. 2 ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2000.

INVENSYS Systems, Inc. **SimSci: DYN SIM 5.3: Dynamic Simulation Suite User Guide**. Invensys Systems, Inc., 2015.

INVENSYS Systems, Inc. **DYN SIM: High Fidelity Dynamic Simulation for Engineering & Operator Training Solutions**. Invensys Systems, Inc., 2014.

IVO, Roušar; PAVEL, Ditl. Pressure Swing Adsorption: Analytical Solution for Optimum Purge. **Chemical Engineering Science**, Pergamon Press, v. 48, n. 4, p. 723-734, 1993.

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

KAPOOR, A.; YANG, R. T. Kinetic separation of methane-carbon dioxide mixture by adsorption on molecular sieve carbon. **Chemical Engineering Science**, Pergamon Press, v. 44, n. 8, p. 1723-1733, 1989.

KARGE, Hellmut G.; WEITKAMP, Jens (Editores). **Molecular Sieves: Science and Technology**. Berlin: Springer-Verlag, 2008.

KIM, Dong Hyun. Linear Driving Force Formulas for Diffusion and Reaction in Porous Catalysts. **AIChE Journal**, v. 35, n. 2, p. 343-346, 1989.

KIRTAY, Elif. Recent advances in production of hydrogen from biomass. **Energy Conversion and Management**. Elsevier, v. 52, p. 1778-1789, jan. 2011.

KUMAR, Sushant. **Clean Hydrogen Production Methods**. [S.l.]: Springer, 2015.

LIU, Ke; SONG, Chunshan; SUBRAMANI, Velu (Editores). **Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

LU, X. *et al.* Pressure Swing Adsorption for a system with a Langmuir-Freundlich Isotherm. **Chemical Engineering Science**, Pergamon Press, v. 45, n. 4, p. 1097-1103, 1990.

LUBERTI, Mauro *et al.* Design of a H<sub>2</sub> PSA for cogeneration of ultrapure hydrogen and power at an advanced integrated gasification combined cycle with pre-combustion capture. **Adsorption**, Springer, v. 20, p. 511-524, dez. 2014.

MARCHI, Marisa O.; SOUZA, Thiago M.; CARVALHO, Maria B. Treinamento e Desenvolvimento de Pessoas. **Cadernos de Graduação: Ciências Humanas e Sociais**, v. 1, p. 29-70, mar. 2013.

MASEL, Richard L. **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7 ed. [S.l.]: McGraw-Hill Science, 2005.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Refinaria em Cubatão poderá produzir até 10 mil m<sup>3</sup> de Diesel S-10 por dia**. Assessoria de Comunicação Social, Ministério de Minas e Energia, 2016. Disponível em: < [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br) >. Acesso em: 10 mai. 2016.

MIVECHIAN, Ali; PAKIZEH, Majid. Performance comparison of different separation systems for H<sub>2</sub> recovery from catalytic reforming unit off-gas streams. **Chemical Engineering & Technology**, Wiley, v. 36, n. 3, p. 519-527, jan. 2013.

MOON, Dong-Kyu *et al.* Pressure Swing Adsorption process for recovering H<sub>2</sub> from effluent gas of a melting incinerator. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 53, p. 15447-15455, abr. 2014.

NAZIR, Salman *et al.* **Performance comparison of different training methods for industrial operators**. Human Factors: a view from an integrative perspective. Proceedings HFES Europe Chapter Conference Toulouse, 2012.

NAZIR, Salman; KLUGE, Annette; MANCA, Davide. **Can Immersive Virtual Environments make the difference in training industrial operators?**. Proceedings of the Human Factors and Ergonomics Society Europe Chapter 2013 Annual Conference, 2014.

NPTTEL. **Monolayer and multilayer formation of the adsorbed molecules on a surface**. Disponível em: <<http://nptel.ac.in/courses/103103026/module1/lec2/3.html>>. Acesso em: 10 mai. 2016.

PARK, Jong-Ho *et al.* Adsorber dynamics and optimal design of layered beds for multicomponent gas adsorption. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 53, n. 23, p. 3951-3963, jun. 1998.

PARK, Seonyong; LEE, Sujin; MOON; Il. Superstructure of yOTS – The Network-Based Chemical Process Operator Training System for Multiple Trainees. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Springer, v. 18, n. 6, p. 788-795, 2001.

POPOVICI, Katalin; MOSTERMAN, Pieter J. (Editores). **Real-time Simulation Technologies: Principles, Methodologies, and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2013.

RAHIMPOUR, M. R. *et al.* The enhancement of hydrogen recovery in PSA unit of domestic petrochemical plant. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 226, p. 444-459, jun. 2013.

RAND, D.A.J.; DELL, R. M. **Hydrogen Energy: Challenges and Prospects**. Cambridge: RSC Publishing, 2008.

RIBEIRO, Leandro; RODRIGUES, Rodrigo. **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**. Trabalho de Conclusão de Curso. Belo Horizonte: UFMG, 2013.

RODRIGUES, Tadeu J. S. **Desenvolvimento de plataforma de simulação para OTS de circuito de moagem**. Trabalho de Conclusão de Curso. Belo Horizonte: UFMG, 2012.

ROSS, Martin. Improve operator training. **Chemical Processing**, PUTMAN, p. 32-36, nov. 2013.

RUDD, Anthony (tradutor). **Electronics Process Technology**. London: Springer-Verlag, 2006.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption & Adsorption Processes**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

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

SANTOS, Mónica S.; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alírio E. New cycle configuration to enhance performance of kinetic PSA process. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 66, p. 1590-1599, 2011a.

SANTOS, Mónica P. S.; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alírio E. Pressure Swing Adsorption for Biogas Upgrading. Effect of Recycling Streams in Pressure Swing Adsorption Design. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 50, p. 974-985, 2011b.

SHREVE, R. Norris; BRINK JR., Joseph A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997.

SIRCAR, S.; HUFTON, J. R. Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work?. **Adsorption**, Kluwer Academic Publishers, v. 6, p. 137-147, fev. 2000.

SMITH, Cecil L.; CORRIPIO, Armando B.; GOLDSTEIN, Raymond. Modeling and simulation in the process industries. **National Computer Conference**. Computer History Museum, 1973. Disponível em: <<https://www.computer.org/csdl/proceedings/afips/1973/5081/00/50810053.pdf>>. Acesso em: 10 mai. 2016.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B. **Química Orgânica**. Volume 1. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

STAWARZ, A. C.; SOWERBY, B. Cost Effective Operator Training. **Computers Chemical Engineering**, Elsevier, v. 19, p. S459-S646, 1995.

STRATAS ADVISORS. Growing Global Trend: Lower Sulfur Content in Diesel. **Maximum Sulfur Limits in On-Road Diesel**, 2016. Disponível em: <<https://stratasadvisors.com/Press-Releases/03162016-GrowingGlobalTrendLowerSulfurDiesel>>. Acesso em: 2 jul. 2016.

SUBRAMANI, Velu; BASILE, Angelo; VEZIROĞLU, T. Nejat (Editores). **Compendium of Hydrogen Energy**. Volume 1: Hydrogen Production and Purification. Cambridge: Elsevier, 2015.

TAVAN, Yadollah; HOSSEINI, Seyyed H.; OLAZAR, Martin. A note on an integrated process of methane steam reforming in junction with pressure-swing adsorption to produce pure hydrogen: mathematical modelling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 54, p. 12937-12947, dez. 2015.

VEH, A. Okapuu-von et al. Design and Operation of a Virtual Reality Operator-Training System. **IEEE Transactions on Power Systems**, IEEE, Vv. 11, n. 3, ago. 1996.

XIAO, Jinsheng *et al.* Heat and mass transfer model of multicomponent adsorption system for hydrogen purification. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 40, p. 4794-4803, mar. 2015.

YANG, Ralph T. **Gas Separation by Adsorption Processes**. London: Imperial College Press, 1997.

YANG, Se-Il *et al.* Hydrogen separation by multi-bed pressure swing adsorption of synthesis gas. **Adsorption**, Springer, v. 14, n. 4-5, p. 583-590, out. 2008.

YANG, S. H.; YANG, L.; HE, C. H. Improve safety of industrial processes using dynamic operator training simulators. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, Elsevier, v. 79, p. 329-338, nov. 2001.

YAVARY, Milad; EBRAHIM, Habib Ale; FALAMAKI, Cavus. The effect of reliable prediction of final pressure during pressure equalization steps on the performance of PSA cycles. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 66, p. 2587-2595, mar. 2011.

YAVARY, Milad; EBRAHIM, Habib Ale; FALAMAKI, Cavus. The effect of number of pressure equalization steps on the performance of Pressure Swing Adsorption process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Elsevier, v. 87, p. 35-44, jan. 2015.

## APÊNDICE A

### Algoritmos da unidade modular (MATLAB):

#### Arquivo: Entradas.m

```

clear all
close all
clc
tic;

L = 4.8;    %m
yH2_alim = 0.7633;
yCH4_alim = 0.0314;
yCO_alim = 0.0402;
yCO2_alim = 0.1651;
P_ads = 15.2;    % [kg/cm^2]
P_mmHg = P_ads * 735.55; % [mmHg]
T = 313.15;    % [K]
P = P_ads * 98000;    % [Pa]

n = 100;
Nt = 4001;
tmax = 1000;

eps_CA = 0.40;    % [-]
eps_Z5A = 0.40;    % [-]
rop_CA = 510/(1-eps_CA); % [kg_s/m^3]
rop_Z5A = 720/(1-eps_Z5A); % [kg_s/m^3]
R = 8.314e3;    % [10^3. J/(K.mol)]

% Limite entre camadas de CA e Z5A.
lim = (n*63/100);

eps = ones(n,1);
eps(1:lim,1) = eps_CA;
eps(lim+1:n,1) = eps_Z5A;

u = 1.5;    % [m/s]

rop = ones(n,1);
rop(1:lim,1) = rop_CA;
rop(lim+1:n,1) = rop_Z5A;

%Coeficientes de Transferência de Massa -
[1/s]
kH2_CA = 1.0;
kCH4_CA = 0.4;
kCO_CA = 0.3;
kCO2_CA = 0.1;

kH2_Z5A = 1.0;
kCH4_Z5A = 0.4;
kCO_Z5A = 0.15;
kCO2_Z5A = 0.05;

kH2 = ones(n,1);
kH2(1:lim,1) = kH2_CA;
kH2(lim+1:n,1) = kH2_Z5A;

kCH4 = ones(n,1);
kCH4(1:lim,1) = kCH4_CA;
kCH4(lim+1:n,1) = kCH4_Z5A;

kCO = ones(n,1);
kCO(1:lim,1) = kCO_CA;
kCO(lim+1:n,1) = kCO_Z5A;

kCO2 = ones(n,1);
kCO2(1:lim,1) = kCO2_CA;
kCO2(lim+1:n,1) = kCO2_Z5A;

%Parâmetros de Langmuir - Segundo
Rahimpour et al., 2013.
a1H2_CA = 1e-3* 4.32;

```



```

a1CH4_CA = 1e-3* -1.78;    % [mol/g]
a1CO_CA = 1e-3* 0.92;
a1CO2_CA = 1e-3* -14.2;

a2H2_CA = 0.0;
a2CH4_CA = 1.98;          % [K]
a2CO_CA = 0.52;
a2CO2_CA = 6.63;
b0H2_CA = 1e-7 * 6.72;
b0CH4_CA = 1e-7 * 26.6;   % [1/mmHg]
b0CO_CA = 1e-7 * 7.86;
b0CO2_CA = 1e-7 * 33.03;
b1H2_CA = 850.5;
b1CH4_CA = 1446.7;       % [K]
b1CO_CA = 1730.9;
b1CO2_CA = 1496.6;

a1H2_Z5A = 1e-3* 1.24;
a1CH4_Z5A = 1e-3* -0.29;  % [mol/g]
a1CO_Z5A = 1e-3* -0.58;
a1CO2_Z5A = 1e-3* 2.09;

a2H2_Z5A = 0.36;
a2CH4_Z5A = 1.04;        % [K]
a2CO_Z5A = 0.83;
a2CO2_Z5A = 0.63;
b0H2_Z5A = 1e-7 * 2.2;
b0CH4_Z5A = 1e-7 * 6.44;  % [1/mmHg]
b0CO_Z5A = 1e-7 * 2.53;
b0CO2_Z5A = 1e-7 * 0.67;
b1H2_Z5A = 1159.3;
b1CH4_Z5A = 1862.1;      % [K]
b1CO_Z5A = 2616.3;
b1CO2_Z5A = 3994.3;

a1H2 = ones(n,1);
a1H2(1:lim,1) = a1H2_CA;
a1H2(lim+1:n,1) = a1H2_Z5A;
a2H2 = ones(n,1);
a2H2(1:lim,1) = a2H2_CA;

a2H2(lim+1:n,1) = a2H2_Z5A;
b0H2 = ones(n,1);
b0H2(1:lim,1) = b0H2_CA;
b0H2(lim+1:n,1) = b0H2_Z5A;
b1H2 = ones(n,1);
b1H2(1:lim,1) = b1H2_CA;
b1H2(lim+1:n,1) = b1H2_Z5A;

a1CH4 = ones(n,1);
a1CH4(1:lim,1) = a1CH4_CA;
a1CH4(lim+1:n,1) = a1CH4_Z5A;
a2CH4 = ones(n,1);
a2CH4(1:lim,1) = a2CH4_CA;
a2CH4(lim+1:n,1) = a2CH4_Z5A;
b0CH4 = ones(n,1);
b0CH4(1:lim,1) = b0CH4_CA;
b0CH4(lim+1:n,1) = b0CH4_Z5A;
b1CH4 = ones(n,1);
b1CH4(1:lim,1) = b1CH4_CA;
b1CH4(lim+1:n,1) = b1CH4_Z5A;

a1CO = ones(n,1);
a1CO(1:lim,1) = a1CO_CA;
a1CO(lim+1:n,1) = a1CO_Z5A;
a2CO = ones(n,1);
a2CO(1:lim,1) = a2CO_CA;
a2CO(lim+1:n,1) = a2CO_Z5A;
b0CO = ones(n,1);
b0CO(1:lim,1) = b0CO_CA;
b0CO(lim+1:n,1) = b0CO_Z5A;
b1CO = ones(n,1);
b1CO(1:lim,1) = b1CO_CA;
b1CO(lim+1:n,1) = b1CO_Z5A;

a1CO2 = ones(n,1);
a1CO2(1:lim,1) = a1CO2_CA;
a1CO2(lim+1:n,1) = a1CO2_Z5A;
a2CO2 = ones(n,1);
a2CO2(1:lim,1) = a2CO2_CA;
a2CO2(lim+1:n,1) = a2CO2_Z5A;

```

```

b0CO2 = ones(n,1);
b0CO2(1:lim,1) = b0CO2_CA;
b0CO2(lim+1:n,1) = b0CO2_Z5A;
b1CO2 = ones(n,1);
b1CO2(1:lim,1) = b1CO2_CA;
b1CO2(lim+1:n,1) = b1CO2_Z5A;

PSA12

t1 = toc;
fprintf('Tempo gasto, no loop = %6.5f
seconds\n\n', t1);

%Plota o gráfico no decorrer do tempo ao
longo de z
for i=1:Nt
    plot(z,ynH2(i,:));          % H2
    hold on
    plot(z,ynCH4(i,:),'k');    % CH4
    plot(z,ynCO(i,:),'r');    % CO
    plot(z,ynCO2(i,:),'g');   % CO2
    title(sprintf('Tempo: %02.2fs', i / Nt * tmax));
    xlabel('z [m]');
    ylabel('Fração Molar');
    legend('H2','CH4','CO','CO2');
    axis([0 4.8 -0.1 1.1]);
    grid;
    hold off
    pause(.001)
end

% Plota a curva de ruptura
tamz = length(z);
plot(t,ynH2(:,tamz));        % H2
hold on
plot(t,ynCH4(:,tamz),'k');   % CH4
plot(t,ynCO(:,tamz),'r');    % CO
plot(t,ynCO2(:,tamz),'g');   % CO2
xlabel('tempo [s]');
ylabel('Fração Molar');

legend('H2','CH4','CO','CO2');
axis([0 tmax -0.1 1.1]);
grid;

% Para plotar o gráfico em z no tempo=tp
tp = 150;
plot(z,ynH2(tp,:));
hold on;
xlabel('z [m]');
plot(z,ynCH4(tp,:),'k');    % CH4
plot(z,ynCO(tp,:),'r');    % CO
plot(z,ynCO2(tp,:),'g');   % CO2
ylabel('Fração Molar');
axis([0 L 0 1]);
grid;

%Exporta os dados para uma planilha de
EXCEL
filename = 'ResultadosH2.xlsx';
xlswrite(filename,z',1,'B1')
xlswrite(filename,t,1,'A2')
xlswrite(filename,ynH2,1,'B2')

filename = 'ResultadosCO2.xlsx';
xlswrite(filename,z',1,'B1')
xlswrite(filename,t,1,'A2')
xlswrite(filename,ynCO2,1,'B2')

filename = 'ResultadosCO.xlsx';
xlswrite(filename,z',1,'B1')
xlswrite(filename,t,1,'A2')
xlswrite(filename,ynCO,1,'B2')

filename = 'ResultadosCH4.xlsx';
xlswrite(filename,z',1,'B1')
xlswrite(filename,t,1,'A2')
xlswrite(filename,ynCH4,1,'B2')

filename = 'ResultadosCR.xlsx';
xlswrite(filename,t,1,'A2')

```

```

xlswrite(filename,ynH2(:,end),1,'B2')
xlswrite(filename,ynCO(:,end),1,'C2')
xlswrite(filename,ynCO2(:,end),1,'D2')
xlswrite(filename,ynCH4(:,end),1,'E2')

```

### Arquivo: PSA.m

```

dz = L/(n-1);
z = 0:dz:L;
z = z';

%criando vetores coluna
yH20 = ones(n,1);
yH20(1) = yH2_alim;
yCH40 = zeros(n,1);
yCH40(1) = yCH4_alim;
yCO0 = zeros(n,1);
yCO0(1) = yCO_alim;
yCO20 = zeros(n,1);
yCO20(1) = yCO2_alim;

qH20 = zeros(n,1);
qCH40 = zeros(n,1);
qCO0 = zeros(n,1);
qCO20 = zeros(n,1);

input0 = [yH20; yCH40; yCO0; yCO20; qH20;
qCH40; qCO0; qCO20];

tempos = linspace(0,tmax,Nt);
[t,sol]=ode15s('f12',tempos,input0,[],n,Nt,dz,T,
P,P_mmHg,u,rop,R,eps,kH2,kCH4,kCO,kCO2,
a1H2,a1CH4,a1CO,a1CO2,a2H2,a2CH4,a2C
O,a2CO2,b0H2,b0CH4,b0CO,b0CO2,b1H2,b1
CH4,b1CO,b1CO2);

ynH2 = sol(:,1:n);
ynCH4 = sol(:,n+1:2*n);
ynCO = sol(:,2*n+1:3*n);
ynCO2 = sol(:,3*n+1:4*n);

```

```

qnH2 = sol(:,4*n+1:5*n);
qnCH4 = sol(:,5*n+1:6*n);
qnCO = sol(:,6*n+1:7*n);
qnCO2 = sol(:,7*n+1:end);

```

### Arquivo: f.m

```

function
dsoldt=f12(t,input,dummy,n,Nt,dz,T,P,P_mmHg
g,u,rop,R,eps,kH2,kCH4,kCO,kCO2,a1H2,a1C
H4,a1CO,a1CO2,a2H2,a2CH4,a2CO,a2CO2,b
0H2,b0CH4,b0CO,b0CO2,b1H2,b1CH4,b1CO,
b1CO2)

qH2sat = a1H2 + a2H2./T;
qCH4sat = a1CH4 + a2CH4./T;
qCOsat = a1CO + a2CO./T;
qCO2sat = a1CO2 + a2CO2./T;
bH2 = b0H2 .* exp(b1H2./T);
bCH4 = b0CH4 .* exp(b1CH4./T);
bCO = b0CO .* exp(b1CO./T);
bCO2 = b0CO2 .* exp(b1CO2./T);

%% Separação das variáveis de entrada
yH2 = input(1:n);
yCH4 = input(n+1:2*n);
yCO = input(2*n+1:3*n);
yCO2 = input(3*n+1:4*n);

qH2 = input(4*n+1:5*n);
qCH4 = input(5*n+1:6*n);
qCO = input(6*n+1:7*n);
qCO2 = input(7*n+1:end);

%% Equações do modelo
qH2eq = (qH2sat.*bH2.*P_mmHg.*yH2)./(1 +
bH2.*P_mmHg.*yH2 + bCH4.*P_mmHg.*yCH4
+ bCO.*P_mmHg.*yCO +
bCO2.*P_mmHg.*yCO2);

```

```

qCH4eq =
(qCH4sat.*bCH4.*P_mmHg.*yCH4)/(1 +
bH2.*P_mmHg.*yH2 + bCH4.*P_mmHg.*yCH4
+ bCO.*P_mmHg.*yCO +
bCO2.*P_mmHg.*yCO2);
qCOeq = (qCOsat.*bCO.*P_mmHg.*yCO)/(1 +
bH2.*P_mmHg.*yH2 + bCH4.*P_mmHg.*yCH4
+ bCO.*P_mmHg.*yCO +
bCO2.*P_mmHg.*yCO2);
qCO2eq =
(qCO2sat.*bCO2.*P_mmHg.*yCO2)/(1 +
bH2.*P_mmHg.*yH2 + bCH4.*P_mmHg.*yCH4
+ bCO.*P_mmHg.*yCO +
bCO2.*P_mmHg.*yCO2);

dqdtH2 = kH2.*(qH2eq-qH2);
dqdtCH4 = kCH4.*(qCH4eq-qCH4);
dqdtCO = kCO.*(qCOeq-qCO);
dqdtCO2 = kCO2.*(qCO2eq-qCO2);

dydtH2(1) = 0;
dydtCH4(1) = 0;
dydtCO(1) = 0;

dydtCO2(1) = 0;

for i = 2:n

    dydtCH4(i) = -u*(yCH4(i)-yCH4(i-1))/dz -
rop(i)*(R*T/P)*(1/eps(i))/eps(i)*dqdtCH4(i);
    dydtCO(i) = -u*(yCO(i)-yCO(i-1))/dz -
rop(i)*(R*T/P)*(1/eps(i))/eps(i)*dqdtCO(i);
    dydtCO2(i) = -u*(yCO2(i)-yCO2(i-1))/dz -
rop(i)*(R*T/P)*(1/eps(i))/eps(i)*dqdtCO2(i);

end

dydtH2 = - dydtCH4 - dydtCO - dydtCO2;

dsoldt = [dydtH2'; dydtCH4'; dydtCO';
dydtCO2'; dqdtH2; dqdtCH4; dqdtCO;
dqdtCO2];

end

```

## APÊNDICE B

### Algoritmos dos cenários construídos no simulador DYNsim:

#### **1 – PSA\_Simulation** (cenário principal)

RUN ;

SET PV\_F\_H1.OP = 1;

SET PV\_F\_H2.OP = 1;

SET PV\_F\_H3.OP = 1;

SET PV\_F\_H4.OP = 1;

SET PV\_F\_H5.OP = 1;

SET PV\_E1\_H1.OP = 1;

SET PV\_E1\_H2.OP = 1;

SET PV\_E2\_H1.OP = 1;

SET PV\_E2\_H2.OP = 1;

SET PV\_P\_H1.OP = 1;

SET PV\_P\_H2.OP = 1;

SET PV\_P\_H3.OP = 1;

SET PV\_P\_H4.OP = 1;

SET PV\_P\_H5.OP = 1;

SET PV\_I\_H1.OP = 1;

SET PV\_I\_H2.OP = 1;

SET PV\_I\_H3.OP = 1;

SET PV\_I\_H4.OP = 1;

SET PV\_I\_H5.OP = 1;

WAIT 10;

SET EQ1trigger = 0;

SET EQ2trigger = 0;

SET PG2trigger = 0;

SET PPG2Ended = 0;

SET ADSEnded = 1;

SET WREQ1trigger = 0;

SET WREQ2trigger = 0;

SET WRPGtrigger = 0;

START SCENARIO

VESSEL1A\_SIMULATION;

START SCENARIO

VESSEL1B\_SIMULATION;

START SCENARIO

VESSEL2A\_SIMULATION;

START SCENARIO

VESSEL3A\_SIMULATION;

START SCENARIO

VESSEL3B\_SIMULATION;

WAIT 5;

START SCENARIO

VESSEL2B\_SIMULATION;

#### **2 – VESSEL1A\_SIMULATION**

SET M\_1\_1A.PB{kg/cm2} = 15.20;

SET M\_1\_2A.PB{kg/cm2} = 15.20;

SET SV1A = 14;

WAIT UNTIL PV\_1\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_1\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ1trigger == 1;

SET WREQ1trigger = 0;

SET PV\_1\_3A.OP = 1;

SET EQ1trigger = 1;

SET 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;

SET PV\_1\_3A.OP = 0;

SET SV1A = 18;

WAIT UNTIL PPG2Ended == 1; // & ((SV1B == 10) | (SV2A == 10) | (SV2B == 10) | (SV3A == 10) | (SV3B == 10));

SET PV\_1\_4A.OP = 1;

SET 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;

SET PV\_1\_4A.OP = 0;

SET SV1A = 16;

WAIT UNTIL PV\_1\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_1\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ2trigger == 1;

SET WREQ2trigger = 0;

SET PV\_1\_3A.OP = 1;

SET EQ2trigger = 1;

SET SV1A = 6;

RAMP M\_1\_1A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;

RAMP M\_1\_2A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;

WAIT 22;

SET PV\_1\_3A.OP = 0;

SET SV1A = 19;

WAIT UNTIL PV\_1\_4A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_1\_4B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_4A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_4B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_4A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_4B.OP == 0;

WAIT UNTIL WRPgtrigger == 1;

SET WRPgtrigger = 0;

SET PPG2Ended = 0;

SET PV\_1\_4A.OP = 1;

SET PG2trigger = 1;

SET SV1A = 9;

RAMP M\_1\_1A.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;

RAMP M\_1\_2A.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;

WAIT 38;

SET PV\_1\_4A.OP = 0;

SET PPG2Ended = 1;

SET SV1A = 21;

SET PV\_1\_1A.OP = 1;

SET SV1A = 11;

RAMP M\_1\_1A.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;

RAMP M\_1\_2A.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;

WAIT 75;

SET PV\_1\_1A.OP = 0;

SET SV1A = 20;

SET WRPgtrigger = 1;

WAIT UNTIL PG2trigger == 1;

SET PG2trigger = 0;

SET PV\_1\_4A.OP = 1;  
SET SV1A = 10;

SET M\_1\_1A.PB{kg/cm2} = 0.3;  
SET M\_1\_2A.PB{kg/cm2} = 0.3;  
WAIT 53;

SET PV\_1\_4A.OP = 0;  
SET SV1A = 17;  
SET WREQ2trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ2trigger == 1;

SET PV\_1\_3A.OP = 1;  
SET EQ2trigger = 0;  
SET SV1A = 7;

RAMP M\_1\_1A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;  
RAMP M\_1\_2A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;  
WAIT 22;

SET PV\_1\_3A.OP = 0;  
SET SV1A = 15;  
SET WREQ1trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ1trigger == 1;

SET PV\_1\_3A.OP = 1;  
SET EQ1trigger = 0;  
SET SV1A = 5;

RAMP M\_1\_1A.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;  
RAMP M\_1\_2A.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;  
WAIT 17;

SET PV\_1\_3A.OP = 0;  
SET SV1A = 12;  
SET PV\_1\_2A.OP = 1;  
SET SV1A = 2;

RAMP M\_1\_1A.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;  
RAMP M\_1\_2A.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;  
WAIT 58;

SET PV\_1\_2A.OP = 0;  
SET SV1A = 13;

WAIT UNTIL ADSEnded == 1;

SET ADSEnded = 0;  
SET PV\_1\_2B.OP = 1;  
SET PV\_1\_5B.OP = 1;  
SET SV1A = 3;

SET M\_1\_1A.PB{kg/cm2} = 15.2;  
SET M\_1\_2A.PB{kg/cm2} = 15.2;  
WAIT 75;

SET PV\_1\_2B.OP = 0;  
SET PV\_1\_5B.OP = 0;  
SET ADSEnded = 1;

START SCENARIO RESTART\_VESSEL1A;

### **3 – RESTART\_VESSEL1A**

WAIT 0.05;  
START SCENARIO  
VESSEL1A\_SIMULATION;

### **4 – VESSEL1B\_SIMULATION**

SET M\_1\_1B.PB{kg/cm2} = 0.3;  
SET M\_1\_2B.PB{kg/cm2} = 0.3;

SET SV1B = 20;  
SET WRPGtrigger = 1;

WAIT UNTIL PG2trigger == 1;

```

SET PG2trigger = 0;
SET PV_1_4B.OP = 1;
SET SV1B = 10;

SET M_1_1B.PB{kg/cm2} = 0.3;
SET M_1_2B.PB{kg/cm2} = 0.3;
WAIT 53;

SET PV_1_4B.OP = 0;
SET SV1B = 17;
SET WREQ2trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ2trigger == 1;

SET PV_1_3B.OP = 1;
SET EQ2trigger = 0;
SET SV1B = 7;

RAMP M_1_1B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;
RAMP M_1_2B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;
WAIT 22;

SET PV_1_3B.OP = 0;
SET SV1B = 15;
SET WREQ1trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ1trigger == 1;

SET PV_1_3B.OP = 1;
SET EQ1trigger = 0;
SET SV1B = 5;

RAMP M_1_1B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
RAMP M_1_2B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
WAIT 17;

SET PV_1_3B.OP = 0;
SET SV1B = 12;
SET PV_1_2B.OP = 1;
SET SV1B = 2;

RAMP M_1_1B.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;
RAMP M_1_2B.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;
WAIT 58;

SET PV_1_2B.OP = 0;
SET SV1B = 13;

WAIT UNTIL ADSEnded == 1;

SET ADSEnded = 0;
SET PV_1_2B.OP = 1;
SET PV_1_5B.OP = 1;
SET SV1B = 3;

SET M_1_1B.PB{kg/cm2} = 15.2;
SET M_1_2B.PB{kg/cm2} = 15.2;
WAIT 75;

SET PV_1_2B.OP = 0;
SET PV_1_5B.OP = 0;
SET ADSEnded = 1;
SET SV1B = 14;

WAIT UNTIL PV_1_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_1_3B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_3B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ1trigger == 1;

SET WREQ1trigger = 0;
SET PV_1_3B.OP = 1;
SET EQ1trigger = 1;
SET SV1B = 4;

RAMP M_1_1B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
RAMP M_1_2B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;

```



```

WAIT 17;

SET PV_1_3B.OP = 0;
SET SV1B = 18;

WAIT UNTIL PPG2Ended == 1; // & ((SV1A ==
10) | (SV2A == 10) | (SV2B == 10) | (SV3A ==
10) | (SV3B == 10));

SET PV_1_4B.OP = 1;
SET SV1B = 8;

RAMP M_1_1B.PB{kg/cm2} = 9.3 IN 15;
RAMP M_1_2B.PB{kg/cm2} = 9.3 IN 15;
WAIT 15;

SET PV_1_4B.OP = 0;
SET SV1B = 16;

WAIT UNTIL PV_1_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_1_3B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_3B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ2trigger == 1;

SET WREQ2trigger = 0;
SET PV_1_3B.OP = 1;
SET EQ2trigger = 1;
SET SV1B = 6;

RAMP M_1_1B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;
RAMP M_1_2B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;
WAIT 22;

SET PV_1_3B.OP = 0;
SET SV1B = 19;

WAIT UNTIL PV_1_4A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_1_4B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_4A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_4B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_4A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_4B.OP == 0;

WAIT UNTIL WRPgtrigger == 1;

SET WRPgtrigger = 0;
SET PPG2Ended = 0;
SET PV_1_4B.OP = 1;
SET PG2trigger = 1;
SET SV1B = 9;

RAMP M_1_1B.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;
RAMP M_1_2B.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;
WAIT 38;

SET PV_1_4B.OP = 0;
SET PPG2Ended = 1;
SET SV1B = 21;
SET PV_1_1B.OP = 1;
SET SV1B = 11;

RAMP M_1_1B.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;
RAMP M_1_2B.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;
WAIT 75;

SET PV_1_1B.OP = 0;

START SCENARIO RESTART_VESSEL1B;

5 – RESTART_VESSEL1B

WAIT 0.05;
START SCENARIO
VESSEL1B_SIMULATION;

```

**6 – VESSEL2A\_SIMULATION**

SET M\_2\_1A.PB{kg/cm2} = 15.2;  
 SET M\_2\_2A.PB{kg/cm2} = 15.2;

SET SV2A = 13;

WAIT UNTIL ADSEnded == 1;

SET ADSEnded = 0;

SET PV\_2\_2A.OP = 1;  
 SET PV\_2\_5A.OP = 1;  
 SET SV2A = 3;

SET M\_2\_1A.PB{kg/cm2} = 15.2;  
 SET M\_2\_2A.PB{kg/cm2} = 15.2;  
 WAIT 75;

SET PV\_2\_2A.OP = 0;  
 SET PV\_2\_5A.OP = 0;  
 SET ADSEnded = 1;  
 SET SV2A = 14;

WAIT UNTIL PV\_1\_3A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_1\_3B.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_2\_3A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_2\_3B.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_3\_3A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_3\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ1trigger == 1;

SET WREQ1trigger = 0;  
 SET PV\_2\_3A.OP = 1;  
 SET EQ1trigger = 1;  
 SET SV2A = 4;

RAMP M\_2\_1A.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;  
 RAMP M\_2\_2A.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;

WAIT 17;

SET PV\_2\_3A.OP = 0;  
 SET SV2A = 18;

WAIT UNTIL PPG2Ended == 1; // & ((SV1A == 10) | (SV1B == 10) | (SV2B == 10) | (SV3A == 10) | (SV3B == 10));

SET PV\_2\_4A.OP = 1;  
 SET SV2A = 8;

RAMP M\_2\_1A.PB{kg/cm2} = 9.3 IN 15;  
 RAMP M\_2\_2A.PB{kg/cm2} = 9.3 IN 15;  
 WAIT 15;

SET PV\_2\_4A.OP = 0;  
 SET SV2A = 16;

WAIT UNTIL PV\_1\_3A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_1\_3B.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_2\_3A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_2\_3B.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_3\_3A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_3\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ2trigger == 1;

SET WREQ2trigger = 0;  
 SET PV\_2\_3A.OP = 1;  
 SET EQ2trigger = 1;  
 SET SV2A = 6;

RAMP M\_2\_1A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;  
 RAMP M\_2\_2A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;  
 WAIT 22;

SET PV\_2\_3A.OP = 0;  
 SET SV2A = 19;

```

WAIT UNTIL PV_1_4A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_1_4B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_4A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_4B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_4A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_4B.OP == 0;

WAIT UNTIL WRPGtrigger == 1;

SET WRPGtrigger = 0;
SET PPG2Ended = 0;
SET PV_2_4A.OP = 1;
SET PG2trigger = 1;
SET SV2A = 9;

RAMP M_2_1A.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;
RAMP M_2_2A.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;
WAIT 38;

SET PV_2_4A.OP = 0;
SET PPG2Ended = 1;
SET SV2A = 21;
SET PV_2_1A.OP = 1;
SET SV2A = 11;

RAMP M_2_1A.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;
RAMP M_2_2A.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;
WAIT 75;

SET PV_2_1A.OP = 0;
SET SV2A = 20;
SET WRPGtrigger = 1;

WAIT UNTIL PG2trigger == 1;

SET PG2trigger = 0;
SET PV_2_4A.OP = 1;
SET SV2A = 10;

SET M_2_1A.PB{kg/cm2} = 0.3;

SET M_2_2A.PB{kg/cm2} = 0.3;
WAIT 53;

SET PV_2_4A.OP = 0;
SET SV2A = 17;
SET WREQ2trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ2trigger == 1;

SET PV_2_3A.OP = 1;
SET EQ2trigger = 0;
SET SV2A = 7;

RAMP M_2_1A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;
RAMP M_2_2A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;
WAIT 22;

SET PV_2_3A.OP = 0;
SET SV2A = 15;
SET WREQ1trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ1trigger == 1;

SET PV_2_3A.OP = 1;
SET EQ1trigger = 0;
SET SV2A = 5;

RAMP M_2_1A.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
RAMP M_2_2A.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
WAIT 17;

SET PV_2_3A.OP = 0;
SET SV2A = 12;
SET PV_2_2A.OP = 1;
SET SV2A = 2;

RAMP M_2_1A.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;
RAMP M_2_2A.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;
WAIT 58;

```

SET PV\_2\_2A.OP = 0;

START SCENARIO RESTART\_VESSEL2A;

## 7 – RESTART\_VESSEL2A

WAIT 0.05;

START SCENARIO

VESSEL2A\_SIMULATION;

## 8 – VESSEL2B\_SIMULATION

SET M\_2\_1B.PB{kg/cm2} = 0.3;

SET M\_2\_2B.PB{kg/cm2} = 0.3;

SET SV2B = 20;

SET WRPgtrigger = 1;

WAIT UNTIL PG2trigger == 1;

SET PG2trigger = 0;

SET PV\_2\_4B.OP = 1;

SET SV2B = 10;

SET M\_2\_1B.PB{kg/cm2} = 0.3;

SET M\_2\_2B.PB{kg/cm2} = 0.3;

WAIT 53;

SET PV\_2\_4B.OP = 0;

SET SV2B = 17;

SET WREQ2trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ2trigger == 1;

SET PV\_2\_3B.OP = 1;

SET EQ2trigger = 0;

SET SV2B = 7;

RAMP M\_2\_1B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;

RAMP M\_2\_2B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;

WAIT 22;

SET PV\_2\_3B.OP = 0;

SET SV2B = 15;

SET WREQ1trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ1trigger == 1;

SET PV\_2\_3B.OP = 1;

SET EQ1trigger = 0;

SET SV2B = 5;

RAMP M\_2\_1B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;

RAMP M\_2\_2B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;

WAIT 17;

SET PV\_2\_3B.OP = 0;

SET SV2B = 12;

SET PV\_2\_2B.OP = 1;

SET SV2B = 2;

RAMP M\_2\_1B.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;

RAMP M\_2\_2B.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;

WAIT 58;

SET PV\_2\_2B.OP = 0;

SET SV2B = 13;

WAIT UNTIL ADSEnded == 1;

SET ADSEnded = 0;

SET PV\_2\_2B.OP = 1;

SET PV\_2\_5B.OP = 1;

SET SV2B = 3;

SET M\_2\_1B.PB{kg/cm2} = 15.2;

SET M\_2\_2B.PB{kg/cm2} = 15.2;

WAIT 75;

SET PV\_2\_2B.OP = 0;

```

SET PV_2_5B.OP = 0;
SET ADSEnded = 1;
SET SV2B = 14;

WAIT UNTIL PV_1_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_1_3B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_3B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ1trigger == 1;

SET WREQ1trigger = 0;
SET PV_2_3B.OP = 1;
SET EQ1trigger = 1;
SET SV2B = 4;

RAMP M_2_1B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
RAMP M_2_2B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
WAIT 17;

SET PV_2_3B.OP = 0;
SET SV2B = 18;

WAIT UNTIL PPG2Ended == 1; // & ((SV1A ==
10) | (SV1B == 10) | (SV2A == 10) | (SV3A ==
10) | (SV3B == 10));

SET PV_2_4B.OP = 1;
SET SV2B = 8;

RAMP M_2_1B.PB{kg/cm2} = 9.3 IN 15;
RAMP M_2_2B.PB{kg/cm2} = 9.3 IN 15;
WAIT 15;

SET PV_2_4B.OP = 0;
SET SV2B = 16;

WAIT UNTIL PV_1_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV_1_3B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_3B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ2trigger == 1;

SET WREQ2trigger = 0;
SET PV_2_3B.OP = 1;
SET EQ2trigger = 1;
SET SV2B = 6;

RAMP M_2_1B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;
RAMP M_2_2B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;
WAIT 22;

SET PV_2_3B.OP = 0;
SET SV2B = 19;

WAIT UNTIL PV_1_4A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_1_4B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_4A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_4B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_4A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_4B.OP == 0;

WAIT UNTIL WRPGtrigger == 1;

SET WRPGtrigger = 0;
SET PPG2Ended = 0;
SET PV_2_4B.OP = 1;
SET PG2trigger = 1;
SET SV2B = 9;

RAMP M_2_1B.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;
RAMP M_2_2B.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;
WAIT 38;

SET PV_2_4B.OP = 0;

```

SET PPG2Ended = 1;  
 SET SV2B = 21;  
 SET PV\_2\_1B.OP = 1;  
 SET SV2B = 11;

RAMP M\_2\_1B.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;  
 RAMP M\_2\_2B.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;  
 WAIT 75;

SET PV\_2\_1B.OP = 0;

START SCENARIO RESTART\_VESSEL2B;

## 9 – RESTART\_VESSEL2B

WAIT 0.05;  
 START SCENARIO  
 VESSEL2B\_SIMULATION;

## 10 – VESSEL3A\_SIMULATION

SET M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 4.2;  
 SET M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 4.2;

SET SV3A = 15;  
 SET WREQ1trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ1trigger == 1;

SET PV\_3\_3A.OP = 1;  
 SET EQ1trigger = 0;  
 SET SV3A = 5;

RAMP M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;  
 RAMP M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;  
 WAIT 17;

SET PV\_3\_3A.OP = 0;  
 SET SV3A = 12;  
 SET PV\_3\_2A.OP = 1;

SET SV3A = 2;

RAMP M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;  
 RAMP M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;  
 WAIT 58;

SET PV\_3\_2A.OP = 0;  
 SET SV3A = 13;

WAIT UNTIL ADSEnded == 1;

SET ADSEnded = 0;  
 SET PV\_3\_2A.OP = 1;  
 SET PV\_3\_5A.OP = 1;  
 SET SV3A = 3;

SET M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 15.2;  
 SET M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 15.2;  
 WAIT 75;

SET PV\_3\_2A.OP = 0;  
 SET PV\_3\_5A.OP = 0;  
 SET ADSEnded = 1;  
 SET SV3A = 14;

WAIT UNTIL PV\_1\_3A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_1\_3B.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_2\_3A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_2\_3B.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_3\_3A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_3\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ1trigger == 1;

SET WREQ1trigger = 0;  
 SET PV\_3\_3A.OP = 1;  
 SET EQ1trigger = 1;  
 SET SV3A = 4;

RAMP M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;

RAMP M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;

WAIT 17;

SET PV\_3\_3A.OP = 0;

SET SV3A = 18;

WAIT UNTIL PPG2Ended == 1; // & ((SV1A == 10) | (SV1B == 10) | (SV2A == 10) | (SV2B == 10) | (SV3B == 10));

SET PV\_3\_4A.OP = 1;

SET SV3A = 8;

RAMP M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 9.3 IN 15;

RAMP M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 9.3 IN 15;

WAIT 15;

SET PV\_3\_4A.OP = 0;

SET SV3A = 16;

WAIT UNTIL PV\_1\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_1\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ2trigger == 1;

SET WREQ2trigger = 0;

SET PV\_3\_3A.OP = 1;

SET EQ2trigger = 1;

SET SV3A = 6;

RAMP M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;

RAMP M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;

WAIT 22;

SET PV\_3\_3A.OP = 0;

SET SV3A = 19;

WAIT UNTIL PV\_1\_4A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_1\_4B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_4A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_4B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_4A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_4B.OP == 0;

WAIT UNTIL WRPgtrigger == 1;

SET WRPgtrigger = 0;

SET PPG2Ended = 0;

SET PV\_3\_4A.OP = 1;

SET PG2trigger = 1;

SET SV3A = 9;

RAMP M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;

RAMP M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;

WAIT 38;

SET PV\_3\_4A.OP = 0;

SET PPG2Ended = 1;

SET SV3A = 21;

SET PV\_3\_1A.OP = 1;

SET SV3A = 11;

RAMP M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;

RAMP M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;

WAIT 75;

SET PV\_3\_1A.OP = 0;

SET SV3A = 20;

SET WRPgtrigger = 1;

WAIT UNTIL PG2trigger == 1;

SET PG2trigger = 0;

SET PV\_3\_4A.OP = 1;

SET SV3A = 10;

SET M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 0.3;  
 SET M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 0.3;  
 WAIT 53;

SET PV\_3\_4A.OP = 0;  
 SET SV3A = 17;  
 SET WREQ2trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ2trigger == 1;

SET PV\_3\_3A.OP = 1;  
 SET EQ2trigger = 0;  
 SET SV3A = 7;

RAMP M\_3\_1A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;  
 RAMP M\_3\_2A.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;  
 WAIT 22;

SET PV\_3\_3A.OP = 0;

START SCENARIO RESTART\_VESSEL3A;

## 11 – RESTART\_VESSEL3A

WAIT 0.05;  
 START SCENARIO  
 VESSEL3A\_SIMULATION;

## 12 – VESSEL3B\_SIMULATION

SET M\_3\_1B.PB{kg/cm2} = 4.2;  
 SET M\_3\_2B.PB{kg/cm2} = 4.2;

SET SV3B = 19;

WAIT UNTIL PV\_1\_4A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_1\_4B.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_2\_4A.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_2\_4B.OP == 0;  
 WAIT UNTIL PV\_3\_4A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_4B.OP == 0;

WAIT UNTIL WRPGtrigger == 1;

SET WRPGtrigger = 0;  
 SET PPG2Ended = 0;  
 SET PV\_3\_4B.OP = 1;  
 SET PG2trigger = 1;  
 SET SV3B = 9;

RAMP M\_3\_1B.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;  
 RAMP M\_3\_2B.PB{kg/cm2} = 1.9 IN 38;  
 WAIT 38;

SET PV\_3\_4B.OP = 0;  
 SET PPG2Ended = 1;  
 SET SV3B = 21;  
 SET PV\_3\_1B.OP = 1;  
 SET SV3B = 11;

RAMP M\_3\_1B.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;  
 RAMP M\_3\_2B.PB{kg/cm2} = 0.3 IN 75;  
 WAIT 75;

SET PV\_3\_1B.OP = 0;  
 SET SV3B = 20;  
 SET WRPGtrigger = 1;

WAIT UNTIL PG2trigger == 1;

SET PG2trigger = 0;  
 SET PV\_3\_4B.OP = 1;  
 SET SV3B = 10;

SET M\_3\_1B.PB{kg/cm2} = 0.3;  
 SET M\_3\_2B.PB{kg/cm2} = 0.3;  
 WAIT 53;

SET PV\_3\_4B.OP = 0;  
 SET SV3B = 17;



```

SET WREQ2trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ2trigger == 1;

SET PV_3_3B.OP = 1;
SET EQ2trigger = 0;
SET SV3B = 7;

RAMP M_3_1B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;
RAMP M_3_2B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;
WAIT 22;

SET PV_3_3B.OP = 0;
SET SV3B = 15;
SET WREQ1trigger = 1;

WAIT UNTIL EQ1trigger == 1;

SET PV_3_3B.OP = 1;
SET EQ1trigger = 0;
SET SV3B = 5;

RAMP M_3_1B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
RAMP M_3_2B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
WAIT 17;

SET PV_3_3B.OP = 0;
SET SV3B = 12;
SET PV_3_2B.OP = 1;
SET SV3B = 2;

RAMP M_3_1B.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;
RAMP M_3_2B.PB{kg/cm2} = 15.2 IN 58;
WAIT 58;

SET PV_3_2B.OP = 0;
SET SV3B = 13;

WAIT UNTIL ADSEnded == 1;

SET ADSEnded = 0;
SET PV_3_2B.OP = 1;
SET PV_3_5B.OP = 1;
SET SV3B = 3;

SET M_3_1B.PB{kg/cm2} = 15.2;
SET M_3_2B.PB{kg/cm2} = 15.2;
WAIT 75;

SET PV_3_2B.OP = 0;
SET PV_3_5B.OP = 0;
SET ADSEnded = 1;
SET SV3B = 14;

WAIT UNTIL PV_1_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_1_3B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_2_3B.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_3A.OP == 0;
WAIT UNTIL PV_3_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ1trigger == 1;

SET WREQ1trigger = 0;
SET PV_3_3B.OP = 1;
SET EQ1trigger = 1;
SET SV3B = 4;

RAMP M_3_1B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
RAMP M_3_2B.PB{kg/cm2} = 10.1 IN 17;
WAIT 17;

SET PV_3_3B.OP = 0;
SET SV3B = 18;

WAIT UNTIL PPG2Ended == 1; // & ((SV1A ==
10) | (SV1B == 10) | (SV2A == 10) | (SV2B ==
10) | (SV3A == 10));

SET PV_3_4B.OP = 1;

```

SET SV3B = 8;

RAMP M\_3\_1B.PB{kg/cm2} = 9.3 IN 15;

RAMP M\_3\_2B.PB{kg/cm2} = 9.3 IN 15;

WAIT 15;

SET PV\_3\_4B.OP = 0;

SET SV3B = 16;

WAIT UNTIL PV\_1\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_1\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_2\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_3A.OP == 0;

WAIT UNTIL PV\_3\_3B.OP == 0;

WAIT UNTIL WREQ2trigger == 1;

SET WREQ2trigger = 0;

SET PV\_3\_3B.OP = 1;

SET EQ2trigger = 1;

SET SV3B = 6;

RAMP M\_3\_1B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;

RAMP M\_3\_2B.PB{kg/cm2} = 4.2 IN 22;

WAIT 22;

SET PV\_3\_3B.OP = 0;

START SCENARIO RESTART\_VESSEL3B;

### **13 – RESTART\_VESSEL3B**

WAIT 0.05;

START SCENARIO

VESSEL3B\_SIMULATION;

## APÊNDICE C

### Algoritmos dos procedimentos em VBA:

#### **Sub AtualizarValores()**

```

Dim Result As String
Set MatLab = CreateObject("Matlab.Application")
MatLab.Execute ("cd(" & ActiveWorkbook.Path & ")")
MatLab.Execute ("nomeArquivoExcel = " & ActiveWorkbook.Name & ".")
MatLab.Execute ("Entradas")
LinhaPlanilha2 = 4
End Sub

```

#### **Sub AvançarPasso()**

```

Dim k As Integer
Dim ColunaEmADS As Integer
ColunaEmADS = -1
For k = 0 To 5
    If Cells(7 + k, 38) = ETAPA_ADS Then
        ColunaEmADS = k
        Exit For
    End If
Next
If (ColunaAnteriorEmADS <> -1 And ColunaAnteriorEmADS <> ColunaEmADS) Then
    Cells(7, ColunaAnteriorEmADS * 6 + 2) = -1
    LinhaPlanilha2 = 4
End If
ColunaAnteriorEmADS = ColunaEmADS
If ColunaEmADS > -1 Then
    k = ColunaEmADS * 6
    Range(Cells(9, k + 1), Cells(9, k + 4)).Value =
    Sheets("Plan2").Range(Sheets("Plan2").Cells(LinhaPlanilha2, 2),
    Sheets("Plan2").Cells(LinhaPlanilha2, 5)).Value
    Cells(7, k + 2) = Cells(7, k + 2) + 1
    LinhaPlanilha2 = LinhaPlanilha2 + 1
End If
End Sub

```