

Modelagem Dinâmica e Sensibilidade na Purificação de Hidrogênio por PSA com AVEVA Process Simulation

Edio Ernst August Kischlat^{a*}, Débora Gonçalves Carvalho^a, Nícolas Lima Anése^a, Herbert C. G. Teixeira^b, Máira A. Rodrigues^b, Marcelo Farenzena^a, Jorge Otávio Trierweiler^a

^aGrupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

^bCentro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES, Petrobras
*edio.kischlat@ufrgs.br

RESUMO

O hidrogênio é essencial para o hidrotreatamento do diesel nas refinarias, porém, sua produção via reforma requer etapas de purificação rigorosas. Este trabalho propõe e valida um modelo de simulação dinâmica de uma unidade de *Pressure Swing Adsorption* (PSA) no *AVEVA Process Simulation* (APS) considerando a etapa de adsorção. O modelo multicomponente (H₂, CO, CO₂, CH₄) foi validado com base em dados experimentais da literatura. A análise do efeito da proporção dos adsorventes demonstrou que, ao longo do comprimento total do leito, a proporção de 60% de carvão ativado e 40% de zeólita 5A apresenta o maior tempo útil de ciclo entre as avaliadas. A avaliação paramétrica evidenciou a alternância do contaminante limitante conforme a composição da carga. Por fim, uma matriz de sensibilidade cruzada, proposta neste artigo, revelou que a manutenção rigorosa da pressão de operação é o fator de segurança primário sob cargas altamente contaminadas, prevenindo o colapso abrupto da pureza.

Palavras-chave: Purificação de Hidrogênio; Simulação Dinâmica; AVEVA Process Simulation; PSA.

1. Introdução

O gás hidrogênio (H₂) desempenha papel de extrema relevância no contexto das refinarias, sendo empregado em diversos processos, sendo crucial para a produção de diesel por meio do hidrotreatamento do petróleo bruto (IEA, 2019), visando à remoção de enxofre e outras impurezas (Gary et al., 2007). Em decorrência da invasão da Ucrânia pela Rússia, o Brasil tem buscado alternativas para a produção de diesel, visto que aproximadamente 25% do combustível consumido no país é importado e, destes, cerca de 60% são provenientes da Rússia (ANP, 2024). Contudo, um dos obstáculos à ampliação do refino de diesel em território nacional reside justamente na capacidade de geração e purificação de hidrogênio. O déficit nas redes de hidrogênio limita a capacidade de hidrotreatamento e, conseqüentemente, a produção de diesel, contribuindo para a referida dependência externa do país (Alves e Towler, 2002).

O H₂ é predominantemente produzido a partir da reforma do gás natural por meio de uma reação com vapor a altas temperaturas, o que resulta na separação do H₂ e na geração concomitante de uma mistura impura, contaminada principalmente com metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂) e água (H₂O). Para a purificação dessa mistura, o método mais empregado é o processo de *Pressure Swing Adsorption* (PSA), uma tecnologia capaz de atingir níveis de pureza de até 99,999% (Ruthven et al., 1994). A compreensão e o estudo aprofundado deste processo são importantes para a otimização da produção de hidrogênio no país, um insumo que favorece a capacidade operacional do refino e auxilia nos esforços para o aumento da produção nacional de diesel.

A simulação de unidades PSA evoluiu de códigos matemáticos próprios (Park et al., 1998) para o predomínio atual de simuladores comerciais, como o *gPROMS* (Ribeiro et al., 2008) e o *Aspen Adsorption* (Li et al., 2019; Yu et al., 2021). Contudo, há uma lacuna na utilização da plataforma *AVEVA Process Simulation* (APS). O uso deste software justifica-se para atestar a capacidade de simuladores de nova geração de resolver problemas de termodinâmica multicomponente complexa e de controle cíclico da adsorção. Diante disso, o objetivo geral deste trabalho é desenvolver e avaliar um modelo dinâmico de PSA para purificação de hidrogênio no APS. Como objetivos específicos, buscam-se: (i) validar o modelo com dados experimentais da literatura; (ii) otimizar a distribuição das camadas de carvão ativado e de zeólita 5A; (iii) avaliar o impacto da composição da carga na

Realização:



dinâmica de saturação; e (iv) desenvolver e aplicar uma matriz de sensibilidade cruzada para identificar os parâmetros críticos de controle.

2. Descrição do Sistema

A mistura gasosa proveniente da reforma do gás natural é composta por hidrogênio e contaminantes, notadamente CO₂, CO, CH₄, N₂ e H₂O. No processo de purificação por PSA, essa corrente alimenta um vaso pressurizado com leitos adsorventes que, devido às diferentes afinidades termodinâmicas, retêm as impurezas e permitem a passagem do H₂. À medida que a alimentação ocorre, os contaminantes avançam pelo vaso, formando uma frente de adsorção. Embora um ciclo industrial completo de PSA envolva também etapas sequenciais de depressurização, purga e repressurização, a etapa de adsorção (produção) é a crucial para a pureza requerida, sendo sua operação adequada fundamental para a eficiência do sistema. Esta etapa é encerrada quando a frente de saturação atinge o topo do leito, o chamado tempo de ruptura (breakthrough), o que compromete a pureza do produto (Luberti e Ahn, 2022).

O tempo de ruptura é afetado por diversos fatores, como as variáveis operacionais (temperatura, pressão, vazão) e os parâmetros de projeto (geometria do vaso, tipo e proporção dos adsorventes). No caso apresentado neste artigo, o sistema consiste em um vaso cilíndrico operando a 298 K, preenchido por uma camada inferior de carvão ativado e uma camada superior de zeólita 5A. Para avaliar a influência da distribuição dos materiais adsorventes, variou-se a proporção das camadas dentro da coluna, baseada na fração do comprimento total do leito. As dimensões geométricas e as condições operacionais utilizadas em todas as simulações estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros geométricos e condições operacionais do cenário nominal.

Geometria do leito	Valor	Condições Operacionais	Valor
Comprimento total do vaso (L)	1,2 m	Temperatura do processo (T)	298,15 K
Diâmetro interno (D)	0,0246 m	Pressão de Alimentação na Base do Leito (P)	35,0 bar
Porosidade do leito (ϵ)	0,36	Vazão volumétrica de alimentação (Q)	1,35 x 10 ⁻⁵ m ³ /s
Densidade aparente do Carvão Ativado	544 kg/m ³	Composição Molar da Alimentação Inicial	72,9% / 4,5% /
Densidade aparente da Zeólita 5A	691 kg/m ³	(H ₂ / CO / CH ₄ / CO ₂)	3,6% / 19,0%

O equilíbrio termodinâmico do sistema foi descrito pela Isoterma de Langmuir Estendida Multicomponente, enquanto a cinética de transferência de massa intrapartícula foi aproximada pelo modelo de Força Motriz Linear (Linear Driving Force - LDF), regido pelo coeficiente cinético k. Os valores dos parâmetros de equilíbrio e cinéticos foram extraídos de *Park et al.* (1998) e *Li et al.* (2019), e corrigidos para a temperatura operacional de 298 K, detalhados na Tabela 2. Fisicamente, o baixo valor do parâmetro de afinidade (b) do hidrogênio evidencia a sua fraca interação com ambos os adsorventes, característica que permite sua eluição rápida pelo leito, permitindo sua recuperação como produto de alta pureza.

Tabela 2. Parâmetros da isoterma de Langmuir para os adsorventes (Baseado em Park et al., 1998).

Adsorventes	Carvão Ativado			Zeólita 5A		
	q _{max} (kmol/kg)	b (1/kPa)	k (1/s)	q _{max} (kmol/kg)	b (1/kPa)	k (1/s)
H ₂	4,32E-03	8,736E-05	1	2,44E-03	8,06E-05	1
CO	2,67E-03	1,958E-03	0,3	2,20E-03	1,23E-02	0,15
CH ₄	4,86E-03	2,554E-03	0,4	3,20E-03	2,49E-03	0,2
CO ₂	8,03E-03	3,750E-03	0,1	4,20E-03	3,31E-01	0,1

3. Metodologia de Simulação

A implementação da unidade de purificação foi realizada no simulador comercial *AVEVA Process Simulation* (APS). O fluxograma da simulação (Figura 1) consiste em duas linhas de alimentação conectadas ao vaso de adsorção: uma de hidrogênio puro e outra de mistura gasosa multicomponente, controlada por vazão. A

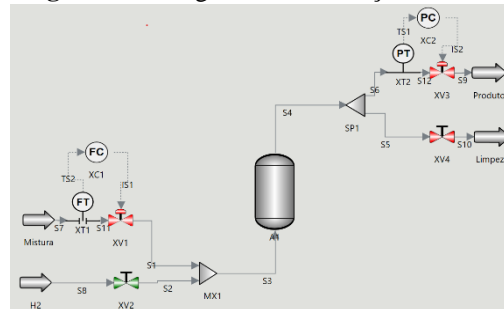
saída do leito bifurca-se em duas válvulas: a linha de purificação final é gerenciada por um controlador de pressão, e a outra é destinada apenas à limpeza. Como o objetivo deste trabalho foca exclusivamente na dinâmica da etapa de adsorção (produção), e não na operação cíclica completa de um sistema multi-leito, todas as simulações de ruptura avaliaram o desempenho do vaso a partir de uma condição inicial idealizada: o leito previamente limpo e pressurizado a 35 bar com H₂ puro, garantindo um ponto de partida uniforme para todos os cenários.

A equação de estado que governa a simulação foi a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Embora testes preliminares, assumindo o gás ideal a 35 bar, não tenham apresentado desvios expressivos, optou-se por manter o modelo SRK nas simulações. A queda de pressão foi modelada pela equação de Ergun, e o balanço de energia foi simplificado adotando-se a premissa de operação isotérmica durante o ciclo.

A discretização espacial do vaso de adsorção foi definida com 5 elementos de volume finito para a camada de carvão ativado e 3 para a camada de zeólita 5A. Esta malha reduzida foi adotada após testes preliminares de convergência (partindo de uma malha inicial de 40 e 14 elementos, respectivamente), que comprovaram que o refinamento excessivo impunha alto custo computacional, sem ganhos significativos na precisão da frente de adsorção.

O desempenho da separação foi avaliado monitorando-se o perfil temporal da fração molar dos contaminantes na corrente de produto ao longo de 500 segundos de simulação. A métrica principal de análise foi o tempo de ruptura, definido neste trabalho como o instante em que a concentração de um determinado componente atinge 10 ppm na saída do leito. Além do tempo absoluto, avaliou-se também a severidade da contaminação por meio do cálculo da taxa de variação da pureza pós-ruptura. Estas métricas serviram de base para a elaboração de uma matriz de sensibilidade, que quantifica o impacto de perturbações nos parâmetros de isoterma b e q_{max} , na pressão de operação e na vazão da carga.

Figura 1. Fluxograma da simulação no APS.

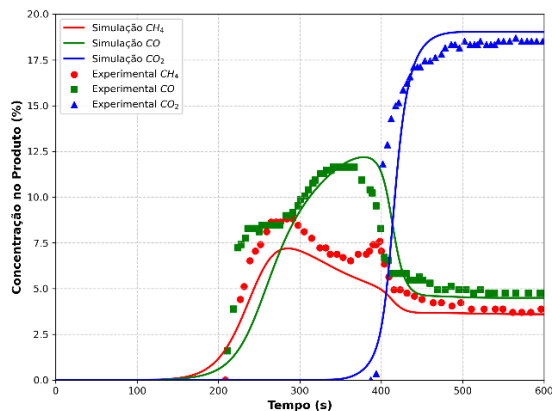


4. Resultados e Discussão

4.1. Validação do modelo

A Figura 2 apresenta a sobreposição das curvas de ruptura simuladas no APS com os dados experimentais de *Li et al.* (2019). Observa-se uma boa concordância qualitativa, com o modelo prevendo corretamente a ordem de eluição (CH₄, seguido por CO e CO₂). Quantitativamente, no entanto, o modelo apresentou um perfil temporal conservador, antecipando as frentes de ruptura. Este fato provavelmente ocorre devido à premissa de operação isotérmica utilizada na modelagem. Sendo a adsorção um fenômeno exotérmico, a ausência de um balanço de energia rigoroso impede que o simulador capture o aumento local de temperatura decorrente do calor de adsorção. Nos dados de *Li et al.* (2019) coletados em regime não-isotérmico, essas variações térmicas alteram dinamicamente a capacidade de equilíbrio e a cinética intrapartícula, modificando a velocidade da zona de transferência de massa. Apesar desse desvio temporal, a preservação da ordem e da morfologia das curvas valida o uso do modelo fenomenológico para as análises operacionais subsequentes.

Figura 2. Validação com os dados experimentais de Li et al. (2019).



4.2. Efeito da proporção das camadas adsorventes

O fator determinante para a operação do processo é o tempo de ruptura do monóxido de carbono, definido como o instante em que o gás de saída apresenta 10 ppm de CO, que assinala o término do ciclo útil de produção. Para avaliar o efeito da distribuição espacial dos adsorventes na dinâmica de saturação, variou-se a proporção entre carvão ativado e zeólita 5A no leito. A Tabela 3 apresenta os tempos de ruptura das diferentes configurações avaliadas.

Tabela 3. Tempo de ruptura para algumas das proporções.

Fração de Comprimento (Carvão/Zeólita) [%]	Tempo de Ruptura CO [s]	Tempo de Ruptura CH ₄ [s]	Tempo de Ruptura CO ₂ [s]
20/80	44,30	36,04	231,68
40/60	54,62	53,12	250,87
50/50	56,94	58,55	260,03
60/40	57,10	61,90	267,40
80/20	49,02	60,97	264,71

A análise dos dados revela que o comportamento de ruptura não responde linearmente à variação das camadas. O tempo de retenção do CO cresce com a adição de carvão ativado até atingir o maior ponto na configuração 60/40, alcançando 57,10 segundos. Apenas em frações superiores (como na proporção 80/20) ocorre a queda no tempo útil do CO. Paralelamente, o CH₄ apresenta forte dependência da camada de zeólita, o que gera uma inversão do contaminante limitante dependendo do vaso: em leitos com predomínio de zeólita, o CH₄ rompe primeiro; a partir da divisão equitativa (50/50), o CO assume o papel limitante do ciclo. O CO₂, devido à sua elevada afinidade termodinâmica, manteve-se como o último a eluir. Desta forma, por proporcionar o maior tempo de produção antes da contaminação, a proporção 60/40 foi estabelecida como o leito nominal para as análises de sensibilidade subsequentes.

4.3. Efeito da composição da alimentação

Após a definição da fração de comprimento otimizada para os adsorventes do leito, avaliou-se a flexibilidade operacional da unidade diante de diferentes composições de alimentação. A Tabela 4 condensa o impacto direto da composição do gás sobre a dinâmica de saturação. Como esperado pelos princípios da isoterma multicomponente, o tempo de ruptura de cada contaminante mostrou-se inversamente proporcional à sua pressão parcial na alimentação. No cenário de "Carga com alto CO" (Luberti, 2022), a elevada força motriz acelerou a frente de saturação na camada de zeólita, limitando o ciclo útil a apenas 55,24 segundos. Em contrapartida, alimentações mais limpas prolongaram a operação até 89,7 segundos, evidenciando que o controle do ciclo deve ser dinâmico e dependente da carga.

Tabela 4. Tempo de Ruptura para cargas com diferentes composições.

Cenário Operacional	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	Ruptura CO (s)	Ruptura CH ₄ (s)	Ruptura CO ₂ (s)	Fonte
Carga com alto CO	76,01	4,65	3,03	16,31	55,24	62,39	292,86	Luberti, 2022
Carga com alto CH ₄	73,19	2,04	5,57	19,20	67,51	58,52	276,27	Luberti, 2022
Carga com alto CO ₂	66,90	1,12	0,37	31,61	80,97	94,43	224,85	Li, 2016
Carga com baixo CO	76,00	0,50	3,50	20,00	89,79	63,33	293,93	Yu, 2021

Além da redução do tempo útil, variar a composição revela a alternância do componente limitante do ciclo. Em condições nominais, o CO dita o fim do processo de purificação devido à sua forte afinidade com o topo do leito. Contudo, em cenários industriais onde a corrente apresenta concentrações de metano substancialmente maiores que as de monóxido de carbono, como no cenário "Carga com alto CH₄" (Luberti, 2022), a frente convectiva do CH₄ ultrapassa a do CO, rompendo o leito de forma precoce (58,5 s para CH₄ contra 67,5 s para CO). O mesmo princípio foi observado para o CO₂ (Li, 2016) em condições de extrema saturação do carvão ativado, apesar de que seu tempo de ruptura sempre excede o dos outros componentes.

Essa inversão do critério de parada da operação levanta um desafio substancial para o controle da planta, uma vez que o comportamento físico da coluna muda drasticamente dependendo da composição do gás de alimentação. Para quantificar essa vulnerabilidade, as análises subsequentes aplicam uma matriz de sensibilidade cruzada, avaliando como o estresse em variáveis de processo e de equilíbrio afeta o desempenho do sistema sob diferentes espectros de alimentação.

4.4. Matriz de Sensibilidade Operacional

Para avaliar a robustez do sistema frente a flutuações e incertezas operacionais, uma matriz de sensibilidade foi construída cruzando as respostas do modelo para cenários de alimentação "Matriz Limpa", baseados na Carga com baixo CO (Yu, 2021) e "Matriz Suja", baseado na Carga com alto CO. A Tabela 5 apresenta os desvios percentuais (Δ) no tempo de ruptura e na taxa de contaminação (derivada temporal da concentração limite). A partir desses desvios é possível se calcular as respectivas matrizes de sensibilidade, omitidas por questão de espaço.

Tabela 5. Matriz de Sensibilidade.

Parâmetro Perturbado	Matriz Limpa - Δ Tempo (%)	Matriz Limpa - Δ Derivada (%)	Matriz Suja - Δ Tempo (%)	Matriz Suja - Δ Derivada (%)
Pressão (+10%)	-6,70	11,59	-7,47	10,78
Pressão (-10%)	5,54	-13,18	0,30	-17,23
Vazão (+10%)	-10,33	12,37	-10,84	14,93
Vazão (-10%)	12,75	-11,78	13,55	-13,73
Afinidade, b_{CO} (+10%)	5,24	-5,87	5,28	-5,75
Afinidade, b_{CO} (-10%)	-0,54	0,64	-0,53	0,64
Cap. Máx., $q_{max,CO}$ (+10%)	5,26	-5,96	5,31	-6,01
Cap. Máx., $q_{max,CO}$ (-10%)	-0,54	0,65	-0,53	0,66

Como previsto pela fenomenologia do processo, a variação da vazão de alimentação (Q) demonstrou um impacto puramente convectivo e linear. Um aumento de 10% na carga impôs uma penalidade de aproximadamente 10% no tempo útil do leito, independentemente do nível inicial de contaminação do gás. Os parâmetros termodinâmicos (b_{CO} e $q_{max,CO}$) também apresentaram desvios simétricos; uma superestimação de 10% na capacidade do adsorvente mascararia uma falha precoce da unidade em cerca de 5,2%, o que ressalta a necessidade de uma caracterização rigorosa das isothermas multicomponentes.

Contudo, a interação entre a pressão de alimentação na entrada do vaso (P) e a composição do gás revelou uma assimetria crítica para o controle do processo. Ao operar-se sob alimentação limpa, uma redução de 10% na pressão prolongou marginalmente o ciclo em 5,54%. Em contrapartida, diante de uma carga altamente contaminada (Carga Suja), a mesma despressurização resultou em um ganho praticamente nulo (0,3%), acompanhado de uma frente de ruptura acentuadamente mais agressiva. Esse diagnóstico indica que, sob alta carga de contaminantes, a manutenção rigorosa da pressão de adsorção é o parâmetro de controle primário para evitar o colapso abrupto da pureza do hidrogênio.

5. Conclusão

Este trabalho apresentou o desenvolvimento, a validação e a análise paramétrica da etapa de adsorção de uma unidade de purificação de hidrogênio por PSA, preenchendo uma lacuna tecnológica relevante ao implementar e estabilizar, de forma integral, o modelo dinâmico no ambiente *AVEVA Process Simulation* (APS). A validação com base em dados experimentais atestou a robustez do simulador, que capturou acuradamente a ordem de seletividade termodinâmica e a dinâmica das zonas de transferência de massa dos contaminantes.

Do ponto de vista do projeto e operação, o estudo estabeleceu diretrizes para a maximização do ciclo de purificação. A análise do efeito da proporção dos adsorventes no leito demonstrou que uma distribuição de 60% de carvão ativado e 40% de zeólita 5A apresenta o desempenho mais elevado entre as avaliadas na retenção do monóxido de carbono (CO), o limitante nominal do processo, além de ser o veneno para os catalisadores de hidrotratamento. Adicionalmente, a simulação de diferentes composições de alimentação comprovou que a gestão da unidade deve ser dinâmica: sob cargas excessivamente ricas em metano, o componente limitante do ciclo alterna do CO para o CH₄, exigindo adaptação imediata da malha de controle da refinaria.

O diagnóstico mais crítico, contudo, emergiu da matriz de sensibilidade cruzada. Os resultados revelaram uma assimetria operacional em relação à pressão de adsorção: enquanto a redução da pressão em cenários de carga limpa traz ganhos marginais de tempo útil, a mesma falha sob uma carga altamente contaminada resulta em um colapso abrupto e quase imediato da pureza do hidrogênio. Diante disso, conclui-se que a matriz gerada atua não apenas como um estudo teórico sobre estresse, mas também como uma ferramenta prática de estimação de parâmetros para a indústria, orientando sobre quais variáveis físicas (como a pressão) e termodinâmicas (como a capacidade da isoterma) devem ser monitoradas e ajustadas prioritariamente para garantir a operação da adequada da PSA.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao CNPq e à ANP/Petrobras pelo apoio e financiamento.

Referências

- J. D. O. Alves, L. R. A. Soares e K. W. S. Regueira: Boletim Trimestral do Mercado de Combustíveis, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (1), 2024.
- J. J. Alves e G. P. Towler: Analysis of Refinery Hydrogen Distribution Systems, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (41), 5759–5769, 2002.
- P. Brea, J. A. Delgado, V. I. Águeda, P. Gutiérrez e M. A. Uguina: Multicomponent adsorption of H₂, CH₄, CO e CO₂ in zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification, *Microporous and Mesoporous Materials* (286), 187–198, 2019.
- J. H. Gary, J. H. Handwerk, M. J. Kaiser e D. Geddes: *Petroleum Refining: Technology and Economics* (5a Ed.), CRC Press: 2007.
- IEA: *The Future of Hydrogen*, International Energy Agency: 2019.
- B. Li, G. He, X. Jiang, Y. Dai e X. Ruan: Pressure swing adsorption/membrane hybrid processes for hydrogen purification with a high recovery, *Frontiers of Chemical Science and Engineering* (10), 255–264, 2016.
- H. Li, Z. Liao, J. Sun, B. Jiang, J. Wang e Y. Yang: Modelling and simulation of two-bed PSA process for separating H₂ from methane steam reforming, *Chinese Journal of Chemical Engineering* (27), 1870–1878, 2019.
- F. V. S. Lopes, C. A. Grande e A. E. Rodrigues: Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance, *Chemical Engineering Science* (66), 303–317, 2011.
- M. Luberti e H. Ahn: Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification, *International Journal of Hydrogen Energy* (47), 10911–10933, 2022.
- J.-H. Park, J.-N. Kim, S.-H. Cho, J.-D. Kim e R. T. Yang: Adsorber dynamics and optimal design of layered beds for multicomponent gas adsorption, *Chemical Engineering Science* (53), 3951–3963, 1998.
- Y. Park, D.-K. Moon, Y.-H. Kim, H. Ahn e C.-H. Lee: Adsorption isotherms of CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂ on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa, *Adsorption* (20), 631–647, 2014.
- A. M. Ribeiro, C. A. Grande, F. V. S. Lopes, J. M. Loureiro e A. E. Rodrigues: A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification, *Chemical Engineering Science* (63), 5258–5273, 2008.
- D. M. Ruthven, S. Farooq e K. S. Knaebel: *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers: 1994.
- X. Yu, Y. Shen, Z. Guan, D. Zhang, Z. Tang e W. Li: Multi-objective optimization of ANN-based PSA model for hydrogen purification from steam-methane reforming gas, *International Journal of Hydrogen Energy* (46), 11740–11755, 2021.