



FEUP

Separação propano/propileno e Reactores Adsorptivos com Modulação da Pressão

Dissertação apresentada à Universidade do Porto
para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química

por

Rodrigo Rocha Davesac

Supervisão

Professor Alírio E. Rodrigues

Professor Catedrático da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Francisco Avelino da Silva Freitas

Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro



**Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto
Porto, Portugal**

Dezembro de 2004

AGRADECIMENTOS

Quero iniciar agradecendo ao Professor Alírio Rodrigues pelos seus ensinamentos, pela sua paciência, dedicação, supervisão e empenho para que esse trabalho fosse concluído. Muito obrigado.

Ao Avelino, meu co-orientador e amigo, os meus sinceros agradecimentos por toda a ajuda dispensada, conselhos, ensinamento da operação da unidade de PSA, e tantas outras coisas que permitiram o desenvolvimento deste trabalho desde a minha chegada a Portugal. Valeu, Avelino!

Ao Prof. José Miguel quero expressar o meu agradecimento por toda a ajuda durante toda a minha estada em Portugal. Aos professores José Carlos, Madalena e Eugénia eu agradeço a ajuda dispensada a mim durante a minha estada no LSRE.

Aos meus colegas do LSRE, António, Carlos, Celina, Daniel, Diana, Ganesh, Isabel, Jorge, Mafalda, Manuela, Mirjana, Paula, Paulo, Michal, Ricardo, Simone, Vera e Viviana agradeço pelo tempo dispensado, pela troca de palavras, pelas discussões, por toda a ajuda, pelo coleguismo, pelos cafés, pelo companheirismo e pelo convívio. Foram bons tempos. Ao José Silva agradeço pelas conversas que tivemos e que me ensinaram um pouco mais sobre o PSA. Para a Susana os meus agradecimentos pela amizade, pelas ajudas e pela paciência em servir.

À minha esposa que soube suportar durante esses anos todos as dificuldades dos momentos difíceis e soube partilhar a sua alegria e o seu amor, soube incentivar-me e não deixar que eu esmorecesse, o meu muito obrigado. Ao Mateus, meu amado filho, que tantas vezes sofreu a minha ausência e a minha indisponibilidade eu quero agradecer por todo o amor e por toda a sua força. À minha filhinha Carolina, presente recebido em Portugal, eu agradeço o seu amor e a sua força em suportar as mudanças.

À minha amada família, meus pais, meus irmãos, minha avó, que tanto torceram e se esforçaram para que o doutoramento fosse uma realidade, muito obrigado.

Ao grande “Eu Sou”, agradeço pela sustentação durante todo esse tempo, pois sem ti eu nada poderia, a hora da alegria esqueceria e a hora da aflição não passaria. Obrigado porque todas as coisas estão no teu controle e nada te passa despercebido.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia agradeço o suporte financeiro através da bolsa de doutoramento PRAXIS XXI / BD / 17019 / 98.

ABSTRACT

We have studied propane/propylene separation by pressure swing adsorption (PSA) and propylene production by propane oxidative dehydrogenation with propylene separation in pressure swing adsorption reactors (PSAR).

This thesis uses gPROMS – general **PRO**cess **MO**deling Simulator – as computational tool to the simulation of model systems with algebraic and partial differential equations. The gPROMS package presents a simple programming structure with several modules and was tested in two initial problems: O₂ separation from air by rapid PSA (RPSA) and process simulation with equipments connectivity (columns, reservoirs and valves) for the CO₂/N₂ separation. We have also used gPROMS in the propane/propylene separation, in fixed bed experiments and in the pressure swing adsorption (PSA) process.

We have investigated the propane / propylene separation using zeolite 4A as adsorbent using the feed composition of 50 / 50 and 15 / 85 diluted with 50% of nitrogen in both cases. We have studied the effect of P/F relation and the purge step time on the propylene purity; the recovery and productivity were improved when the LBLO time is higher.

In the case of 50/50 propane/propylene feed we have discussed the temperature effect on the unit performance and concluded that the operation at 433.15K is more convenient. For the 15/85 propane/propylene feed, the PSA unit was operated in a 0.80 m of length and 0.016 m of diameter column with pressurization (60 s), feed (60 s), purge (180 s), co-current blowdown (60 s) and counter-current blowdown (180 s). The gas feed fluxes at 1.5 SLPM in the pressurization and feed steps, and the purge step has 7.7 % of propylene, to obtain propylene with 99.5 % of purity, recovery of 42.79 % and 1.44 mol/kg 4A.h of productivity. For the 0.90 m length column and 0.021 m of diameter column with a 0.27 P/F relation, pressurization and feed fluxes of 3.0 SLPM, and the purge step has 7.7 % of propylene, $P_H = 5$ bar, $P_M = 0.5$ bar, $P_L = 0.1$ bar, $T = 433.15$ K, we have obtained propylene with 98.15 % of purity, propylene recovery of 65.7 % and 2.29 mol/kg 4A.h of productivity.

The oxidative dehydrogenation of propane simultaneously with propane / propylene separation using 4A zeolite was used to illustrate the PSAR concept. Efforts to improve the

propylene selectivity are needed to find more selective catalysts in temperatures lower than 700°C, new reactor configurations, and new operating modes (PSAR). To operate a PSAR unit we need a good relation between the reaction rate and the adsorption rate to lower temperatures.

Using a CuO/Al₂O₃ catalyst in a reactor laboratory with feed of 28.2 % of propane, 14.0 % of oxygen and 57.8 % of nitrogen we have a 6.53 % of conversion at 673 K. The reaction order is 0.6 with respect to propane and the activation energy is 21.6 kJ/mol.

We have simulated a PSAR unit with propane oxidative dehydrogenation reaction simultaneously with propylene adsorption at 673 K using the same cycle of propane/propylene separation in a column with adsorbent and catalyst (ratio 1:1) . We have used several reaction laws for catalysts on the literature as MO_x/ZrO₂ (M=V, Mo, W); the adsorbent/catalyst ratio needs to be increased (9:1) to avoid propylene breakthrough in the feed step.

To illustrate the PSAR concept, fixed bed and PSAR experiments using CuO/Al₂O₃ catalyst were carried out. Fixed bed experiments show ethylene production similar to propylene production, and the PSAR experiment shows the same characteristic. More selective catalysts is needed to have a feasible process and to obtain high purity propylene.

RESUMO

Estuda-se a separação propano/propileno por adsorção com modulação de pressão (PSA) e a produção de propileno por desidrogenação oxidativa de propano acoplada à separação de propileno em reactores adsorptivos com modulação de pressão (PSAR).

Nesta tese é utilizada uma ferramenta computacional- gPROMS[®] – **g**eneral **PRO**cess **MO**deling **S**imulator – para a simulação de modelos descritos por sistemas de equações às derivadas parciais e algébricas. O pacote gPROMS apresenta uma estrutura de programação simples composta por diversos módulos e foi testado em dois problemas: separação de O₂ a partir do ar por RPSA e simulação de processos envolvendo conectividade de equipamentos (colunas, reservatórios e válvulas) para separação da mistura CO₂/N₂ e utilizado depois na simulação de processos de separação propano/propileno, em leito fixo e em processos de adsorção com modulação de pressão (PSA).

A separação da mistura propano / propileno com zeolito 4A utilizando uma alimentação nas proporções 50/50 e 15/85, diluída a 50% com azoto é investigada. Analisa-se o efeito da relação P/F e do tempo da etapa de purga na pureza do produto final (propileno) ; o aumento do tempo da etapa de produção, LBLO, conduz a melhor recuperação e produtividade.

Para uma alimentação de propano/propileno 50/50 discute-se o efeito da temperatura sobre o desempenho da unidade; conclui-se que a operação a 433.15 K é a mais conveniente. No caso da alimentação propano/propileno 15/85, a unidade de PSA com uma coluna com 0.80 m de comprimento e 0.016 m de diâmetro, com 60 s de pressurização, 60 s de alimentação, 180 s de purga, 60 s de despressurização concorrente e 180 s de despressurização em contracorrente, e caudais de 1.5 SLPM para as etapas de pressurização e alimentação, e purga com 7.7 % de propileno, permite obter propileno com pureza >99.5 %, recuperação de 42.79 % e produtividade de 1.44 mol/kg 4A.h; com uma coluna com 0.9 m de comprimento e 0.021 m de diâmetro, com a relação P/F de 0.27, caudal de 3.0 SLPM para as etapas de pressurização e alimentação, e purga com 7.7 % de propileno, P_H = 5bar, P_M = 0.5bar, P_L = 0.1 bar, T = 433.15 K, a pureza é 98.15%, a recuperação de propileno 65.7 % e a produtividade 2.29 mol/kg 4A.h.

Para ilustrar o conceito de PSAR escolheu-se a reacção de desidrogenação oxidativa do propano para a produção de propileno em simultâneo com a separação propano / propileno usando zeólito 4A. Os esforços para aumentar a selectividade de propileno estão centradas nas áreas de catalisadores mais selectivos a temperaturas inferiores a 700°C, reactores com novas configurações, e diferentes modos de operação (PSAR). A operação da unidade de PSAR obriga a um compromisso entre a velocidade de reacção e da velocidade de adsorção que leva ao uso duma temperatura mais baixa.

A utilização de um catalisador CuO/Al₂O₃ permitiu obter num reactor de laboratório, com alimentação composta por 28.2% de propano 14.0% de oxigénio e 57.8% de azoto, uma conversão de propano de 6.53% a 673K. A reacção é de ordem 0.6 com respeito ao propano e tem uma energia de activação de 21.6 kJ/mol.

Simulou-se uma unidade de PSAR em que se realiza simultaneamente a reacção de desidrogenação oxidativa de propano combinada com adsorção de propileno a 673 K usando um ciclo semelhante ao da separação propano/propileno com uma coluna contendo adsorvente e catalisador numa proporção 1:1. Foram usadas várias leis de velocidades para catalisadores referidos na literatura MO_x/ZrO₂ (M=V,Mo,W); verificou-se que a razão adsorvente/catalisador deve ser aumentada (9:1) de modo a evitar a saída de propileno na etapa de alimentação.

Realizaram-se experimentos de leito fixo e PSAR no sentido de ilustrar o conceito, usando o catalisador CuO/Al₂O₃. A experiência de leito fixo mostra uma produção de etileno comparável à de propileno o que é confirmado no ciclo de PSAR; a viabilização deste processo passa pela descoberta de catalisadores mais selectivos se se pretende obter propileno de alta pureza.

RÉSUMÉ

On a étudié la séparation propane/propylène par adsorption avec modulation de pression (PSA) et la production de propylène par deshydrogénation oxydative du propane par PSAR.

L'outil de simulation gPROMS – **g**eneral **PRO**cess **M**odeling **S**imulator – a été utilisé pour résoudre les modèles décrits par des équations aux dérivées partielles et équations algébriques. gPROMS présente une structure de programmation simple et modulaire; il a été testé avec deux problèmes de séparation: O₂ à partir d l'air par PSA rapide (RPSA) et simulation de procédés avec connectivité de plusieurs équipements (colonnes, réservoirs et valves) pour la séparation CO₂/N₂. Ensuite gPROMS a été utilisé pour la separation propane/ propylene en lit fixe et en PSA.

On a étudié la separation propane/propylene avec zeolite 4A pour des alimentations 50 / 50 et 15 / 85 diluées à 50% avec azote. L' effect du rapport P/F et du temps de purge sur la pureté du propylene a été analysé; la recuperation et la productivité augmentent avec le temps de LBLO.

Dans le cas de l'alimentation 50/50 propane/propylene on a étudié l'effet de la temperature et on a conclu que la temperature d'opération devait être 433.15K . Dans le cas d' une alimentation 15/85, l'unité de PSA avec une colonne de longueur 0.80 m et diamètre 0.016 m of et with pressurization (60 s), alimentation (60 s), purge (180 s), évacuation à co-courrant (60 s) et à contre-courrant (180 s) conduit à l'obtention de propylene avec 99.5% pureté, recuperation 42.79% et productivité 1.44 mol/kg 4A.h. pour une alimentation 1.5 SLPM, et purge avec un gas contenant 7.7 % propylène. Dans le cas d' une colonne de longueur 0.90 m et diamètre 0.021 m et rapport P/F= 0.27, alimentation 3.0 SLPM, P_H = 5 bar, P_M = 0.5 bar, P_L = 0.1 bar, T = 433.15 K, on obtient propylène pureté 98.15 % , recuperation 65.7 % et productivité 2.29 mol/kg 4A.h .

La reaction de désidrogenation oxydative du propane couple à la separation propane/propylene avec zeolite 4A a été utilise pour illustrer le concept de PSAR. L'opération du PSAR a besoin de vitesses de reaction et adsorption similaires. Avec un catalyseur

CuO/Al₂O₃ on a obtenu une conversion de 6.53% dans un réacteur de laboratoire pour une alimentation 28.2 % propane, 14.0 % oxygène et 57.8 % azote à 673 K. L'ordre de reaction est 0.6 par rapport au propane et l'énergie d'activation est 21.6 kJ/mol.

On a simulé l'unité de PSAR à 673 K pour un cycle similaire à celui de la separation avec un rapport adsorbant/catalyseur 1:1 pour des lois de vitesse de la literature sur catalyseurs MO_x/ZrO₂ (M=V, Mo, W); le rapport adsorbant/catalyseur doit être 9:1 a fin d'éviter le perçage dans l'étape d'alimentation. Pour illustrer le concept de PSAR on a conduit des experiences en lit fixe et dans l'unité de PSAR; dans tous les cas il y a aussi production d'éthylène. Un catalyseur plus selective est nécessaire pour aboutir à une operation intéressante.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Motivação da Tese	1
1.2 – Objectivos da Tese	5
Referências	7
Capítulo 2 – Separação Propano/Propileno e Reactores Adsorptivos com Modulação da Pressão: Estado da Arte	11
2.1 – Importância do propileno	11
2.2 – Adsorção com modulação da pressão	15
Separações controladas pelo equilíbrio.	15
2.2.1 – Ciclos de operação básicos	17
2.2.2 – Etapas adicionais nos ciclos de PSA	18
2.3 – Separação da mistura propano/propileno	21
2.3.1 – Separação por equilíbrio	21
2.3.2 – Separação cinética	21
2.3.3 – Efeito estérico	22
2.3.4 – Separação por π -complexação	23
2.4 – Reactores adsorptivos com modulação da pressão (PSAR)	27
Modelagem matemática	28
Trabalhos teóricos	29
Trabalhos experimentais	40
Referências	44
Capítulo 3 – Aplicações com gPROMS	51
3.1 – O que é gPROMS?	51
3.2 – Separação do O ₂ do Ar através de RPSA	56
3.2.1 – Modelagem Matemática	57
3.2.2 – Resultados	59
3.3 – Separação da mistura CO ₂ /N ₂ através de RPSA	61
3.3.1 – Modelagem Matemática	64
3.3.1.1 – Equações para a Coluna	64
3.3.1.2 – Equações dos Reservatórios	65
3.3.1.3 – Equações das Válvulas	65

3.3.2 – Resultados	66
Conclusões	78
Notação	79
Referências	81
Capítulo 4 – Adsorção em leito fixo	83
4.1 – Modelo matemático para adsorção de propano e propileno em leito fixo	83
4.1.2 – Equações para o balanço de massa	86
4.1.2.1 – Balanço de massa para o componente	86
4.1.2.2 – Balanço de massa global	86
4.1.2.3 – Balanço de massa para o componente i dentro da partícula	86
4.1.2.4 – Balanço de massa para o componente i dentro do cristal	89
4.1.3 – Balanço de quantidade de movimento	91
4.1.4 – Balanço de Energia	91
4.1.4.1 – Balanço de energia na fase do gás	91
4.1.4.2 – Balanço de energia na fase sólida	92
4.1.4.3 – Balanço de energia na parede	93
4.1.5 – Parâmetros de Transporte	94
4.1.6 – Isotérmica de Adsorção	100
4.1.7 – Condições de fronteira para adsorção em leito fixo nas etapas de alimentação e purga.	101
4.2 – Secção experimental	102
4.3 – Adsorção de propano e propileno em leito fixo	106
4.3.1 – Resultados experimentais e simulados	106
4.3.1.1 – Efeito da pressão total	108
4.3.1.2 – Repetibilidade experimental	114
4.3.1.3 – Efeito da temperatura da alimentação	124
4.3.1.4 – Efeito da composição da alimentação	129
4.4 – Conclusões	133
Notação	134
Referências	139
Capítulo 5 – Separação propano/propileno através de PSA	143
5.1 – Descrição do Processo	143
5.2 – Modelo matemático para separação propano/propileno através de PSA	146
5.3 – Solução numérica	146
5.4 – Instalação experimental	151

5.5 – Operação da unidade experimental	153
5.5.1 – Arranque da instalação	153
Eliminando a humidade	153
Tomando cuidado com o pó	154
Estabilização dos equipamentos electrónicos	154
Preparação do cromatógrafo a gás	154
5.5.2 – Programa de controlo e de aquisição	155
5.6 – Avaliação do desempenho	158
5.7 – Resultados experimentais para a mistura propano/propileno 50/50	159
5.8 – Resultados experimentais para a mistura propano/propileno 15/85	182
5.9 – Análise comparativa com ciclos de PSA da literatura	195
Conclusões	196
Notação	197
Referências	200
Capítulo 6 – Desidrogenação oxidativa de propano	203
6.1 – O processo	203
6.2 – Catalisadores para desidrogenação oxidativa	205
Desidrogenação oxidativa de propano	205
Modelos cinéticos	213
Desidrogenação oxidativa de etano	222
6.3 – Medidas da cinética da reacção	224
Conclusões	231
Referências	232
Capítulo 7 – Reacção e separação num PSAR	237
7.1 – Descrição do Processo	237
7.2 – Modelo matemático para PSAR	239
7.3 – Solução numérica	239
7.4 – Resultados Experimentais	268
7.4.1 – Leito Fixo	268
7.4.2 – Reactor Adsorptivo com Modulação da Pressão	277
Conclusões	280
Referências	281
Capítulo 8 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	283

Capítulo 1

Introdução

Apresenta-se, neste capítulo, a motivação para o presente estudo, bem com uma breve história sobre a produção de propileno a partir de propano e sua posterior separação. Finalmente, são estabelecidos os objectivos deste trabalho.

1.1 - Motivação da Tese

Esta tese surge na continuação do trabalho desenvolvido no *Laboratory of Separation and Reaction Engineering* (LSRE) por Da Silva (1999) sobre a separação propano/propileno por adsorção com modulação da pressão.

A utilização do propileno na actualidade é muito grande, sendo uma grande parte direccionada para a produção de polipropileno. Um grande número de processos químicos e físicos para converter petróleo em gasolina, óleo combustível, e centenas de outros produtos comerciais são tipicamente utilizados nas refinarias de petróleo. Um processo – craqueamento catalítico – é utilizado para aumentar a produção de gasolina a partir de petróleo. Os gases de purga do processo de craqueamento catalítico contêm olefinas, compostos que são potencialmente de muito valor económico, e que são utilizados na produção de polímeros, entre outras aplicações. Para recuperar essas olefinas, entretanto, a separação dos componentes do gás de purga é necessária. Para ilustrar a complexidade deste processo, apresenta-se a Figura 1.1, onde tem-se um caso clássico de um complexo petroquímico integrado no refino.

Mais do que 1,8 milhões de toneladas/ano de propileno são recuperados das unidades de craqueamento catalítico. Um dos meios mais conhecidos e mais utilizados para a separação de hidrocarbonetos saturados de hidrocarbonetos não saturados é a destilação. A

mistura dos hidrocarbonetos saturados e não saturados é obtida tipicamente a partir da desidrogenação ou craqueamento de hidrocarbonetos. No processo de craqueamento, uma alimentação composta principalmente de hidrocarbonetos saturados, e o equipamento promove a desidrogenação ou quebra do gás de alimentação para formar hidrocarbonetos não saturados que estão misturados com o restante da alimentação que não foi desidrogenada.

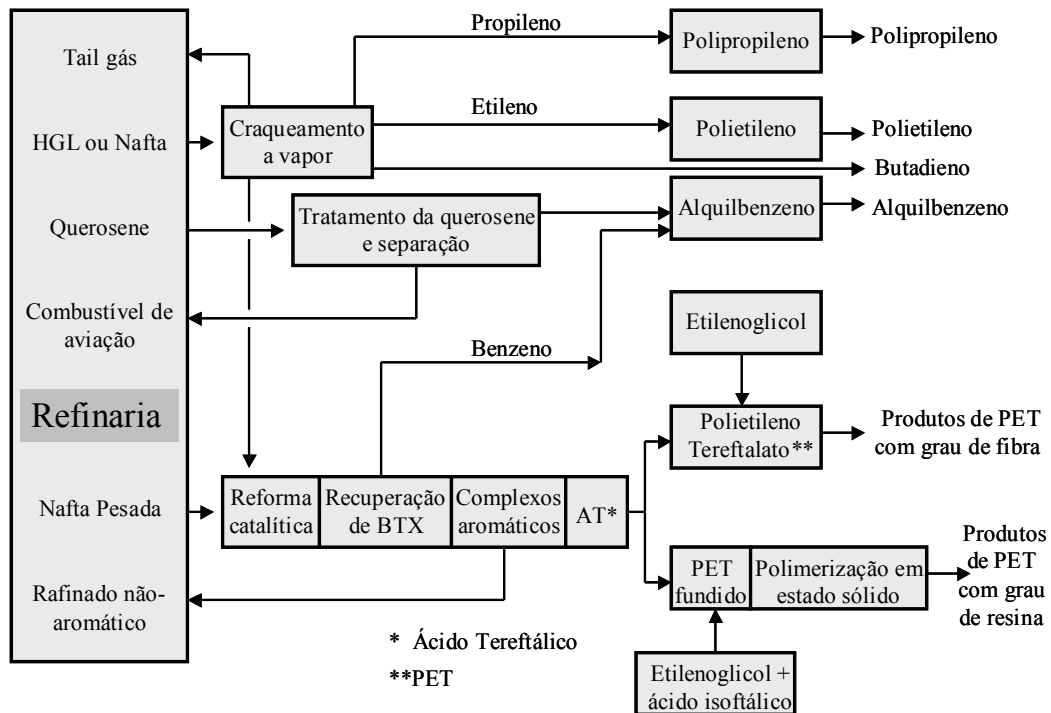


Figura 1.1 – Integração de processos em uma refinaria de petróleo

(Fonte: UOP em Hairston, 2001)

Os métodos convencionais de produção de propileno a partir de um gás de alimentação composto principalmente de propano usualmente envolve três etapas principais:

- 1 – A produção de propileno a partir de uma alimentação de propano em um processo de desidrogenação ou através de craqueamento de hidrocarbonetos.
- 2 – Separação dos componentes leves, e
- 3 – a separação de propileno do propano e de outros componentes pesados.

A produção de propileno a partir de propano é normalmente realizada em um reator de desidrogenação catalítica ou através de craqueamento térmico. A operação do reator catalítico é normalmente feita a altas temperaturas (500°C a 700°C) e baixas pressões (3 a 50 psia). O efluente resultante é resfriado e comprimido, e os componentes leves como hidrogênio, metano e hidrocarbonetos C_2 são removidos. Os componentes mais pesados, C_3 e maiores, são subsequentemente alimentados a um separador de C_3 , o qual tipicamente é um sistema de destilação de duas colunas. A primeira coluna separa uma porção substancial de propano, produzindo um propileno com ao menos 90% em volume de pureza e chegando a atingir os 96%, o qual é denominado propileno com grau de química ou refinaria. A segunda coluna aumenta o nível de pureza para os 99,5% em volume ou mais, para a obtenção do propileno com grau de polímero. Os componentes mais pesados são depois removidos em um sistema para a remoção destes, e o propano que não reagiu é reciclado para o reator.

O processo de separação de propileno de propano por destilação é muito difícil e caro. Isto é devido a produção de propileno como grau de polímero ser um processo com elevado consumo energético. Em geral, a segunda coluna de destilação pode ter o mesmo tamanho da primeira coluna, o que requer um investimento elevado em equipamentos para o processo. Assim, a energia requerida para melhorar a pureza do produto desde 96% até mais de 99,5% para a obtenção de um produto com grau de polímero em um processo convencional de destilação é tanto quanto a energia requerida para a produção de propileno para a utilização em refinaria ou na indústria química a partir de uma alimentação com composição de 40% de propano e 60% de propileno (Ramachandran, 1994).

Em um processo convencional para a produção de propileno a partir de propano, a mistura obtida em um reator à baixa pressão (3 a 50 psia) e alta temperatura (500 – 700°C) deve ser comprimido a elevadas pressões, tipicamente entre 200 e 50 psia, e então resfriado para uma temperatura próxima a ambiente (20 – 50 °C) para a remoção dos componentes leves. As colunas para a remoção de metano e etano são geralmente utilizadas para a remoção dos hidrocarbonetos leves.

Durante muitos anos, pesquisadores tem tentado melhorar a eficiência energética da separação e recuperação de olefinas através do uso de membranas, de colunas de adsorção, de π -complexação, e de processos híbridos, entre outros.

Processos de separação com baixo consumo de energia, tais como Separação por Modulação da Pressão (PSA), Separação por Modulação da Temperatura (TSA) e Leito Móvel Simulado (SMB), tem se tornado importantes alternativas para separações difíceis em lugar da destilação tradicional. Para a separação da mistura propano/propileno, um processo com alto consumo de energia que requer mais do que cem pratos teóricos de equilíbrio se for realizado através de destilação, tem sido propostos métodos que combinam a tecnologia da destilação com o processo de adsorção (Kumar et al., 1992; Eldridge, 1993; Ghosh et al., 1993; Järvelin e Fair, 1993). Ramachandran et al. (1994) apresentaram um método de separação de propano/propileno através da unidade de adsorção com modulação da pressão, utilizada sozinha ou em combinação com uma coluna de destilação, onde o propileno é adsorvido preferencialmente em um leito de zeólito 4A a temperaturas entre 50°C e 200°C. A separação da mistura propano/propileno utilizando zeólito 13X e 4A (Da Silva, 1999, Da Silva e Rodrigues, 2001a,b) foi levada a cabo através de um processo de adsorção com modulação da pressão com uma coluna em um ciclo de 5 etapas.

O processo de adsorção com modulação da pressão “*Pressure Swing Adsorption*” (PSA) usando adsorventes altamente seletivos para a separação de n-parafinas de olefinas surge como um método alternativo à destilação tradicional. Com os adsorventes comerciais disponíveis, o propileno é o componente mais retido, e o produto com maior interesse. Outros autores tem procurado alternativa aos adsorventes comerciais para melhorar a separação propano/propileno em uma coluna de leito fixo para obter propileno de alta pureza (Yang e Kikkinides, 1995, Padin et al., 2000, Rege et al., 1998, Rege e Yang, 2002, Padin e Yang, 2000).

Com o objectivo de integrar o processo de reacção com o processo de adsorção para a produção de propileno a partir de propano e sua posterior separação é através da reacção de desidrogenação de propano, a utilização de Reactores Adsorptivos com Modulação da Pressão – PSAR, tem se tornado um processo alternativo. O conceito de Reactores

Adsorptivos com Modulação da Pressão – PSAR, baseia-se no facto de por remoção do produto por adsorção, se poder deslocar o equilíbrio termodinâmico da reacção reversível, atingindo níveis maiores de conversão. O processo de PSAR é constituído pela combinação dos processos de Adsorção com Modulação da Pressão (PSA) e Reacção Química, em uma única operação unitária. Esta técnica combina o catalisador e o adsorvente em um mesmo reactor, então reacção e separação terão lugar simultaneamente.

A primeira publicação tendo em conta um processo cíclico com adsorção e reacção combinados foi a de Vaporciyan e Kadlec (1987, 1989), um estudo teórico sobre Adsorção com Modulação da Pressão Rápido (PSAR) com um reactor de base foi levado a cabo, e a seguir apresentado experimentalmente. O PSAR foi construído e operado como uma coluna de adsorção com modulação da pressão com um único leito. Alpay e colaboradores (Alpay et al., 1993; Alpay et al., 1994; Chatsiriwech et al., 1994; Sheikh et al., 1998; Yongsunthon e Alpay, 1999) apresentaram resultados para o processo de PSAR usando um processo similar em três etapas, e teoricamente também apresentaram um processo em quatro etapas com pressurização, alimentação, despressurização em contracorrente, e purga em contracorrente. Sheik et al., 2001, apresentaram o processo de desidrogenação do 1-buteno através de PSAR. Rodrigues e colaboradores (Lu et al., 1993; Lu e Rodrigues, 1994) analisaram teoricamente um PSAR em três etapas. Carvill et al., 1996, analisaram teórica e experimentalmente o conceito de adsorção e reacção em uma única operação unitária. Kodde et al., 2000, e Kodde 2001, analisaram o conceito dos reactores adsorptivos com modulação da pressão.

1.2 - Objectivos da Tese

O objectivo geral desta tese é estudar os processos de PSA e PSAR em termos de modelagem, simulação e operação para a separação da mistura propano/propileno e desidrogenação oxidativa de propano para a produção de propileno. Propõe-se:

1. A simulação de um ciclo de PSA com o simulador comercial gPROMS. Utilização de SAXS, um simulador cuja fiabilidade está comprovada, para a verificação dos resultados obtidos com gPROMS para a separação propano/propileno através de PSA com 5 etapas;

2. O estudo da reacção de desidrogenação oxidativa de propano com medida dos dados de cinética da reacção;
3. A simulação e a operação experimental da unidade de PSAR.

No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão da literatura em termos de separação da mistura propano/propileno, reactores adsorptivos com modulação da pressão e desidrogenação oxidativa de propano para a produção de propileno.

No Capítulo 3, apresenta-se a primeira aplicação da utilização da ferramenta para a resolução de equações às derivadas parciais, gPROMS – **g**eneral **PRO**cess **MO**deling **S**imulator, comercializado por Process System Enterprise – PSE, Imperial College, através da separação de CO₂/N₂ por PSA rápido.

No Capítulo 4 apresentamos o modelo matemático para a adsorção em leito fixo para o sistema propano/propileno utilizando-se o zeólito 4A como adsorvente, bem como os resultados experimentais obtidos.

O Capítulo 5 contém as contribuições para a optimização do ciclo de PSA com 5 etapas utilizado para a separação de propano/propileno utilizando-se as misturas 50/50 e 15/85 (%propano/%propileno) com zeólito 4A. Uma breve descrição da instalação de PSA é apresentada neste capítulo.

O Capítulo 6 apresenta a bibliografia sobre a reacção de desidrogenação oxidativa de propano, bem como os resultados cinéticos obtidos experimentalmente para a esta reacção.

O Capítulo 7 apresenta a modelagem matemática para o sistema dos reactores adsorptivos com modulação da pressão – PSAR, bem como os resultados experimentais obtidos para este sistema.

Finalmente, o Capítulo 8 apresenta as conclusões globais e sugestões para trabalhos futuros.

Referências

- Alpay, E., C. N. Kenney, e D. M. Scott, “Simulation of Rapid Pressure Swing Adsorption and Reaction Processes,” *Chem. Eng. Sci.*, 48, 3173 – 3186 (1993).
- Alpay, E., D. Chatsiriwech, N. F. Kirkby, “Combined Reaction and Separation in Pressure Swing Processes,” *Chem. Eng. Sci.*, 49, 5845 – 5864 (1994).
- Chatsiriwech, D., E. Alpay, L. S., Kershenbaum, e N. F. Kirkby, “Enhancement of Catalytic Reaction by Pressure Swing Adsorption,” *Catalysis Today*, 20, 351(1994).
- Da Silva, F. A., "Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane/Propylene Separation", Ph.D. Thesis, Faculty of Engineering of Porto University (1999).
- Da Silva, Francisco A. and Rodrigues, A. E., “Propylene/Propane separation by Vacuum Swing Adsorption using 13X zeolite,” *AIChE J.*, 47, 341 (2001a).
- Da Silva, F. A. and A. E. Rodrigues, “Vacuum Swing Adsorption for propylene/propane separation with 4A zeolite”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5758 (2001b).
- Eldridge, R. B., “Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2208 – 2212 (1993).
- Ghosh, T. K.; Lin, H. -D.; Hines, A. L., “Hybrid Separation-Distillation Process for Separation Propane and Propylene,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2390 (1993).
- Hairston, D., “Integration’s the world in petrochemicals,” *Chem. Eng.*, 27, August (2001).
- Järvelin, H.; Fair, J. R., “Adsorptive Separation of Propylene-Propane Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2201 – 2207 (1993).
- Kodde, A. J.; Fokma, Y. S.; Blik, A., “Selectivity Effects on Series Reactions by Reactant Storage and PSA Operation,” *AIChE J.*, 46, 2295 – 2304 (2000).

- Kodde, A. J., "Operation of irreversible series reactions in pressure swing reactors," PhD Thesis, University of Amstardam, The Netherlands (2001).
- Kumar, R.; Golden, T. C.; White, T. R.; Rokicki, A., "Novel Adsorption Distillation Hybrid Scheme for Propane/Propylene Separation," *Sep. Tech.*, 15, 2157, (1992).
- Lu, Z. P., J. M. Loureiro, e A. E. Rodrigues, "Simulation of Pressure Swing Adsorption Reactors," Published in Proceedings of CHEMPOR'93, International Chem. Eng. Conf., Porto, Portugal (1993).
- Lu, Z. P. and A. E. Rodrigues, "Pressure Swing Adsorption Reactors: Simulation of a Three-Step One-Bed Process," *AIChE J.*, 40, 1118 – 1138 (1994).
- Padin, J., Rege, S. U., Yang, R. T., Cheng, L. S., "Molecular sieve sorbents for kinetic separation of propane/propylene," *Chem. Eng. Sci.*, 55, 4525 – 4535 (2000).
- Padin, J., Yang, R. T., "New sorbents for olefin/paraffin separations by adsorption via p-complexation: syntesis and effects of substrates," *Chem. Eng. Sci.*, 55, 2607 – 2616 (2000).
- Ramachandran, R., Dao, L. H., Brook, B., "Method of Producing Unsaturated Hydrocarbonsand Separating the Same from Saturated Hydrocarbons," U.S.Patent 5,365,011 (1994).
- Rege, S. U., Padin, J., Yang, R. T., "Olefin/Paraffin Separations by Adsorption: π -Complexation vs. Kinetic Separation," *AIChE, J.*, 44, 799 – 809 (1998).
- Rege, S. U., Yang, R. T., "Propane/Propylene separation by pressure swing adsorption: sorbent comparasion and multiplicity of cyclic steady states," *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1139 – 1149 (2002).

Sheikh, J., Kershenbaum, L. S., Alpay, E., “Analytical Basis for Separation Enhanced Reaction in Continuous Flow Processes,” *Chem. Eng. Sci.*, 53, 2933 (1998).

Sheikh, J., Kershenbaum, L. S., Alpay, E., “1-butene dehydrogenation in rapid pressure swing reaction processes,” *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1511 – 1516 (2001).

Vaporciyan, G. G., e R. H. Kadlec, “Equilibrium-Limited Periodic Separation Reactors,” *AIChE J.*, 33, 1334 – 1343 (1987).

Vaporciyan, G. G., e R. H. Kadlec, “Periodic Separation Reactors: Experiments and Theory,” *AIChE J.*, 35, 831-844 (1989).

Yang, R. T., Kikkinides, E. S., “New Sorbents for Olefin/Paraffin Separations by Adsorption via π -Complexation,” *AIChE J.*, 41, 509 - 517 (1995).

Yongsunthon, I., Alpay, E., “Design of Periodic Adsorptive Reactors for the Optimal Integration of Reaction, Separation and Heat-exchange,” *Chem. Eng. Sci.*, 54, 2647 (1999).

Capítulo 2

Separação Propano/Propileno e Reactores Adsorptivos com Modulação da Pressão: Estado da Arte

Neste capítulo, apresenta-se a revisão da bibliografia para a separação da mistura propano/propileno, a qual tem se tornado importante à medida em que a produção de propileno tem crescido mundialmente. Apresenta-se, então, alguns processos de separação desta mistura através de adsorção com modulação da pressão. Faz-se também uma apresentação sobre o tema dos reactores adsorptivos com modulação da pressão.

2.1 Importância do propileno

Segundo os dados publicados por Cefic – European Chemical Industry Council, em sua avaliação anual de vendas, a produção total de propileno na Europa no ano 2000 foi de 14.3 milhões de toneladas (13.5 milhões de toneladas na Europa ocidental e 0.8 milhões de toneladas na Europa central e do leste). A produção de propileno na Europa ocidental cresceu 1.5% no ano 2000 em virtude do aumento da produção a partir dos craqueadores a vapor (2.3%), parcialmente afectada pela queda de 0.8% na produção a partir de fontes de refinaria/desidrogenação, o que é oposto ao observado no ano anterior. A capacidade de utilização foi de 92%, um aumento de 7% sobre o ano de 1999. Este aumento não foi suficiente para cobrir a demanda, a qual foi suprida pela importação de 592.000 toneladas. A Figura 2.1 apresenta a capacidade, produção e consumo de propileno no oeste europeu no ano de 2000 publicada por Cefic.

O consumo da Europa ocidental cresceu 2.6% devido a derivados como óxido de propileno e acrilonitrila, e é previsto crescer à taxa de 3.5% ao ano, alcançando 16.6 milhões de toneladas em 2005, sendo que a capacidade de propileno deve alcançar 17.5 milhões de toneladas no mesmo ano. Assim, o propileno co-produzido em craqueadores a vapor tende a ficar abaixo da demanda. Se a capacidade dos craqueadores a vapor for aumentada em linha com a demanda de etileno, e até mesmo permitindo aumentos adicionais em FCC e desidrogenação de propano, é provável que pequenas quedas no fornecimento de propileno continuarão na Europa. Pela primeira vez, o polipropileno não foi o principal factor para o aumento do consumo de propileno, com um crescimento de apenas 1.6%. Apresenta-se na Tabela 2.1 os dados de capacidade e produção de produtos petroquímicos na Europa ocidental para o período 1996-2000, e na Figura 2.2 apresenta-se o consumo de propileno na Europa ocidental, por derivados, para o ano 2000.

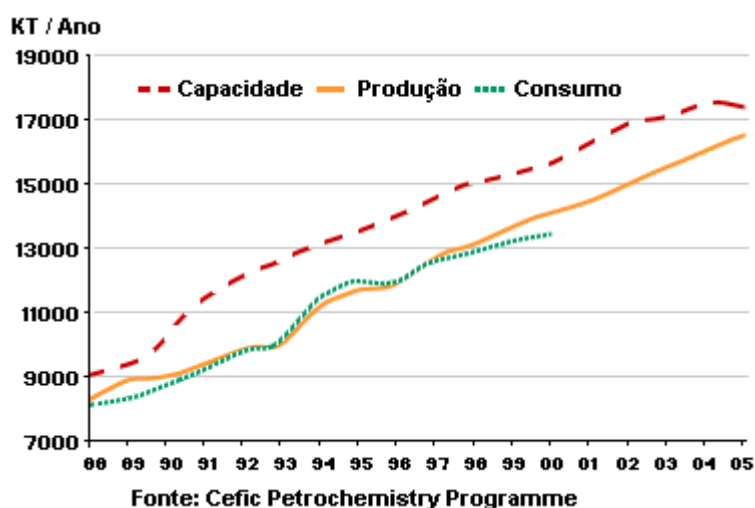
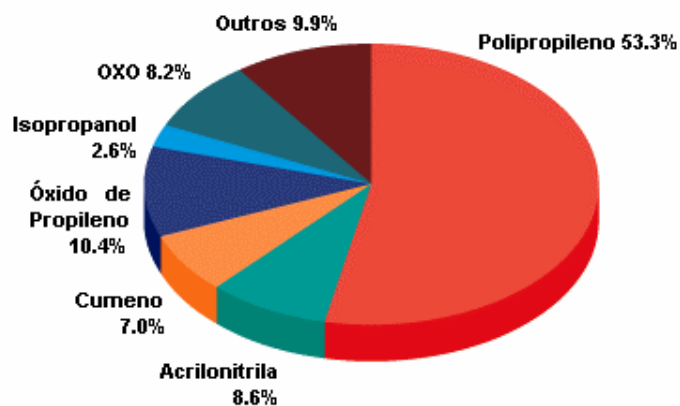


Figura 2.1 – Propileno na Europa ocidental: capacidade, produção e consumo

Além da informação estatística gerada pelo BIC – *Business Intelligence Committee*, a APPE – *Association of Petrochemicals Producers in Europe* – contribui para o Relatório Mundial sobre Produção Petroquímica emitido pelo IPIF – *International Petrochemical Information Forum*. Ele fornece dados para a produção de benzeno, de etileno e de propileno para países e continentes seleccionados (Tabela 2.2). O IPIF é composto pelas maiores associações petroquímicas de regiões como Europa, América do Norte, América do Sul, e alguns países asiáticos.



Fonte: Cefic Petrochemistry Programme

Figura 2.2 – Consumo de propileno por derivados na Europa ocidental

Tabela 2.1 - Dados de capacidade e produção de petroquímicos na Europa ocidental de 1996-2000. Fonte: Cefic Petrochemistry Program

Propileno e Derivados (kt)					
	1996	1997	1998	1999	2000
Propileno					
Capacidade	14.018	14.691	15.170	15.499	15.766
Produção	11.956	12.633	12.897	13.315	13.511
Polipropileno					
Capacidade	6.901	7.563	8.105	8.287	9.310
Produção	5.817	6.440	6.890	7.414	7.500
Acrilonitrila					
Capacidade	1.191	1.224	1.249	1.219	1.204
Produção	1.129	1.080	1.060	1.000	1.098
Cumeno					
Capacidade	2.335	2.455	2.693	2.890	2.863
Produção	2.200	2.255	2.427	2.531	2.660
Fenol					
Capacidade	1.625	1.760	2.111	2.269	2.246
Produção	1.630	1.708	1.870	2.050	2.138
Óxido de Propileno					
Capacidade	1.546	1.548	1.594	1.669	1.944
Produção	1.350	1.518	1.466	1.535	1.831
Isopropanol					
Capacidade	677	700	700	700	700
Produção	524	492	510	460	486
n-butanol					
Capacidade	725	750	815	845	885
Produção	624	681	612	650	688
2-etilhexanol					
Capacidade	893	1.015	1.010	1.020	1.020
Produção	810	870	815	810	770

Tabela 2.2 - Relatório Mundial sobre Produção Petroquímica – Ano 2000

Produto (kt)	Ásia	Europa Central/ Oriental ¹	Europa ocidental	América do Norte	América do Sul
Benzeno	7.926	N/D	7.852	9.023	803
Etileno	16.576	1.345	19.402	30.665	2.736
Propileno	11.074	755	13.511	15.456	1.128

¹República Checa, Hungria, Polónia e Eslováquia
Fonte: *International Petrochemical Information Forum*

A maior parte do propileno é produzida como subproduto das refinarias de petróleo e das correntes de craqueamento de olefinas. Como resultado, grande quantidade de propileno é subproduto de outros produtos. Entretanto, quando a capacidade de produção não é acoplada com a demanda para estes subprodutos, pode ocorrer um fornecimento maior do que a demanda, ou pode ocorrer uma demanda maior do que o fornecimento. Assim, vários processos tem sido propostos para a produção de propileno. Dentre estes, pode-se destacar os seguintes processos:

- Oleflex, da UOP, que abastece os produtores petroquímicos com método catalítico de produção de propileno independente da demanda de gasolina e etileno.
- Catofin, da ABB Lummus Global, produz propileno a partir de propano em um reactor de leito fixo em um processo catalítico com selectividade de 85% aproximadamente.
- STAR, Phillips Petroleum Co.,
- Linde, produz propileno a partir do craqueamento de propano.
- Linde PDH, desenvolvido em cooperação com BASF e Statoil, para desidrogenação catalítica de propano para a produção de propileno para uso em polimerização, apresenta baixa temperatura de reacção e condições de operação isotérmicas que resultam em máxima selectividade de propileno.

2.2 – Adsorção com modulação da pressão

O processo de adsorção com modulação da pressão, do inglês *Pressure Swing Adsorption* (PSA), tem sido extensivamente estudado durante as últimas quatro décadas, com revisões críticas e monografias escritas por Ruthven (1984), Tondeur e Wankat (1985), Yang (1987), Ruthven et al. (1994), entre outros. Esse processo tornou-se uma operação industrial importante para a separação de misturas gasosas multicomponentes.

O processo de PSA baseia-se na adsorção selectiva, no sólido adsorvente, de um componente ou mais componentes da mistura gasosa a separar. A separação pode-se dar através da separação por equilíbrio, baseada nas isotérmicas de equilíbrio, através da separação cinética, que se baseia na cinética de transporte de massa no adsorvente, ou através da separação estérica, que se baseia nos efeitos estéricos.

Existem várias configurações e sistemas de operação para o processo de PSA propostos na literatura e em patentes. Muitos ciclos podem ser facilmente explicados ou entendidos com a ajuda de alguns princípios básicos e as etapas do processo podem ser classificadas em algumas categorias.

Separações controladas pelo equilíbrio.

O processo de PSA é frequentemente um processo controlado pelo equilíbrio, quase isotérmico, com a modulação da pressão entre duas pressões extremas. No processo usual, a etapa de produção é levada a cabo à pressão mais alta, e o leito é regenerado pela diminuição da pressão parcial dos componentes adsorvidos na fase gasosa em contacto com o sólido.

A Figura 2.3 apresenta isotérmicas de adsorção em duas diferentes formas à temperatura constante. A Figura 2.3a mostra como uma diminuição da pressão parcial ($H \rightarrow L$) Δp , pode reduzir a quantidade adsorvida em Δn . A Figura 2.3b mostra a mesma informação, mas de uma forma diferente. A quantidade adsorvida n em função da fracção

molar do componente adsorvido na fase gasosa para diferentes pressões totais. Se a pressão parcial de um componente é diminuída com a pressão total fixa P_1 através da passagem pelo leito de um gás que adsorve menos ($H \rightarrow L_1$), a fracção molar do componente adsorvido na fase gás irá diminuir em uma quantidade Δy_1 . Pelo contrário, se a pressão total é diminuída desde P_1 até P_5 ($H \rightarrow L_2$), então a fracção molar na fase gás será aumentada em uma quantidade Δy_2 . Por conseguinte, a fase do gás ficará enriquecida do componente adsorvido. Estes dois tipos de acções de regeneração ocorrem na prática em muitos ciclos de PSA.

Muitos processos de PSA operam de modo adiabático, sendo que a energia necessária para alcançar a separação é introduzida na forma de energia de compressão ou através de bombas de vácuo, nos casos onde a pressão mais baixa é abaixo da pressão atmosférica, pode-se ter processos do tipo VSA (*Vacuum Swing Adsorption*).

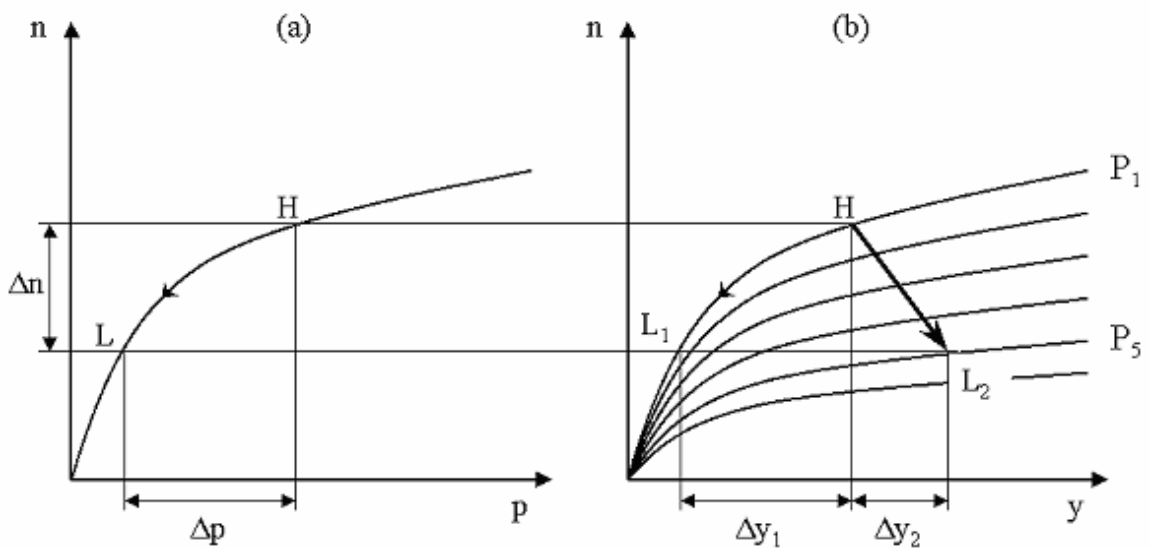


Figura 2.3 – Isotérmicas de adsorção

2.2.1 - Ciclos de operação básicos

A Figura 2.4 mostra as etapas mais utilizadas em um ciclo de PSA. A seguir são descritas as etapas mais comuns em um processo de PSA. As linhas representam aproximadamente a evolução da frente de concentração.

- *Etapa de pressurização* – Idealmente, o leito está completamente regenerado no início do ciclo. A alimentação é introduzida em uma das extremidades da coluna e o outro lado está fechado. A pressão aumenta desde a pressão de operação mais baixa até a pressão de operação mais alta. O produto preferencialmente adsorvido acumula no lado da alimentação. A pressão da coluna é elevada até a pressão mais alta, e no lado da saída contém o produto menos adsorvido.
- *Etapa de produção a alta pressão* – Enquanto a coluna é mantida à pressão de operação mais alta, a alimentação é introduzida na coluna e o produto menos adsorvido é recolhido no lado da saída da coluna. A frente de adsorção move-se dentro da coluna, e quando está para haver a ruptura (breakthrough), a corrente de alimentação é parada e o lado da saída do produto é fechado.
- *Etapa de despressurização* – O leito é despressurizado em contra-corrente até uma pressão de operação baixa que permita a máxima dessorção do produto mais adsorvido. O gás proveniente desta etapa é enriquecido pelo componente mais adsorvido.
- *Etapa de purga à baixa pressão* – O remanescente do componente mais fortemente adsorvido na fase sólida e na fase gás é diluído através de um caudal em contra-corrente do gás do produto de refluxo. Uma quantidade maior do componente mais fortemente adsorvido dessorve para a regeneração do leito. Assim como na etapa de despressurização, o gás proveniente desta etapa é enriquecido pelo componente mais adsorvido.

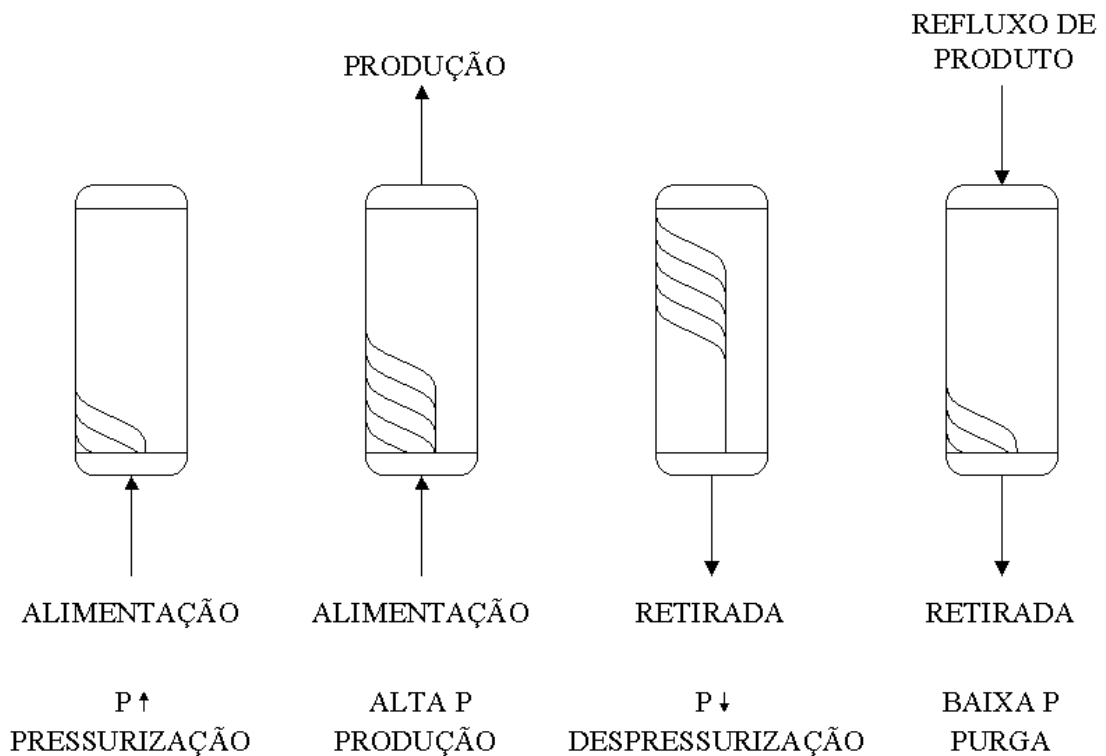


Figura 2.4 – Etapas básicas em um ciclo de PSA

2.2.2 - Etapas adicionais nos ciclos de PSA

Apesar de ser possível realizar um ciclo de PSA com apenas as três primeiras etapas citadas anteriormente, a pureza e o rendimento do produto serão piores sem a etapa de purga, pois esta etapa se tornou uma característica comum de quase todos os processos comerciais de PSA. Apesar de ser óbvio que o componente mais fortemente adsorvido na fase sólida tenha que ser de uma maneira ou de outra desorvido e eliminado como um produto de refugo, a produção adicional de refugo na etapa de purga não é uma boa ideia. Uma etapa em que seja introduzida no processo uma mistura que seja resultante da adição do componente menos adsorvido a uma corrente que seja rica do componente mais fortemente adsorvido tem de ser evitada. Todas as outras etapas adicionadas para aumentar o desempenho da separação são direcionadas para evitar este tipo de efeito de mistura.

Como um gás com diferentes composições e diferentes pressões ou conteúdo de energia estão disponíveis em diferentes pontos de sistemas com várias colunas, as etapas de purga e pressurização deveriam ser feitas com um gás disponível em pontos onde a composição e a pressão não sejam tão diferentes. A melhor maneira para fazer a operação eficiente é evitar a mistura e degradação drástica da energia para baixos níveis.

A Figura 2.5 apresenta algumas etapas adicionais que podem ser introduzidas em um ciclo de PSA. A seguir são descritas as etapas adicionais mais comuns em um processo de PSA.

- *Etapa de alimentação por trás* – No final da etapa de despressurização, depois de eliminar a maior quantidade do produto preferencialmente adsorvido, produto é usado para uma nova pressurização da coluna em contracorrente até o ponto desejado, com o lado da alimentação da coluna fechado. O efeito é o mesmo que se obtém com a etapa de purga, mas não há a geração de uma corrente desperdiçada, e a coluna termina a uma pressão intermediária requerendo menos alimentação na corrente de pressurização da coluna. Existem algumas diferenças em relação a etapa de purga, mas ambos procedimentos são complementares na melhoria das operações de PSA. Despressurização e purga podem ocorrer simultaneamente até certo ponto, assim como alimentação por trás e uma nova pressurização.
- *Etapa do segundo corte* – Uma etapa de produção à pressão constante pode ser melhorada de várias maneiras. Apesar de os ciclos poderem ser reproduzíveis em uma operação prática, é muito difícil prever o momento da ruptura, a menos que se faça a medida da concentração ao mesmo tempo que se opera o ciclo, ou através dos recursos computacionais. Uma solução para esse problema é a utilização da etapa do segundo corte, onde, após a etapa de produção normal, antes das etapas de despressurização e purga, a saída da coluna é conectada a uma coluna regenerada, não utilizada ainda na produção. O tempo de duração da etapa não é crítico contanto que a mudança de coluna aconteça antes da ruptura. A produção no sistema de série continua então até a ruptura completa, utilizando-se efectivamente a capacidade completa do adsorvente em uma coluna. As colunas são separadas novamente, e é iniciada uma outra etapa.

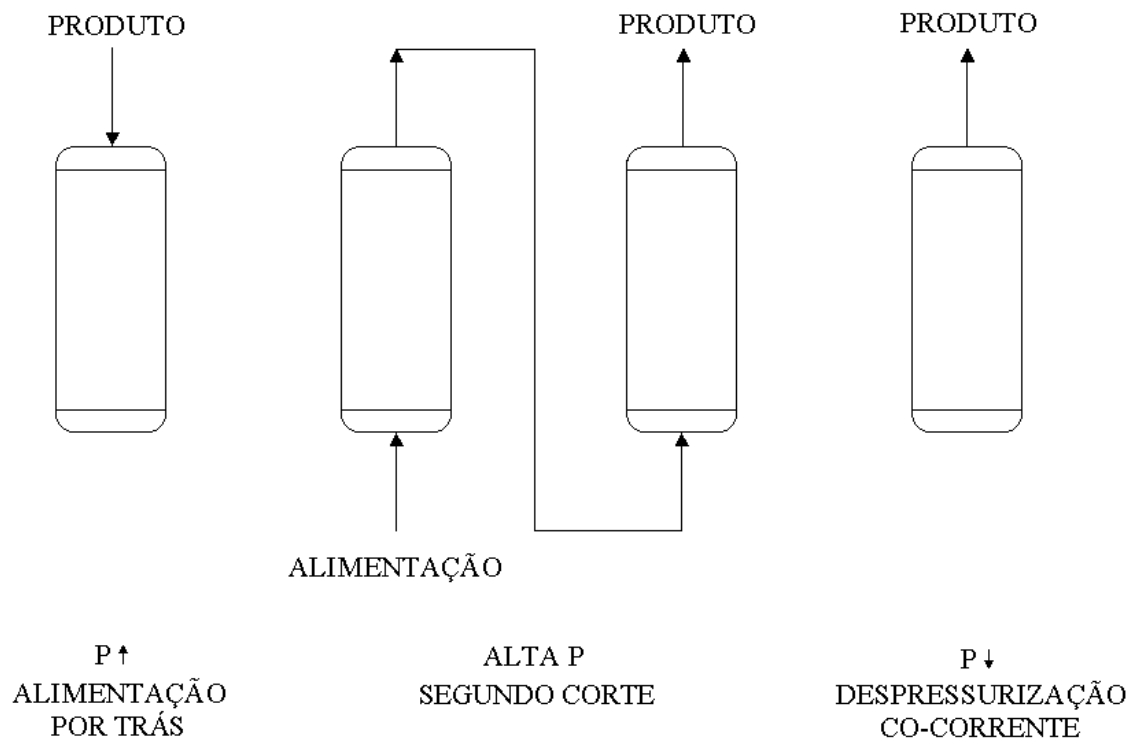


Figura 2.5 – Etapas adicionais em um ciclo de PSA

- *Despressurização Co-corrente* – Após terminar a etapa de alimentação, até mesmo perto da ruptura, uma grande fração do produto permanece retida nos poros do leito e no adsorvente no lado em que o produto sai da coluna. Se a coluna é despressurizada em co-corrente, muito deste produto pode ser recuperado. Pode ser obtido um aumento no rendimento do processo através da adição desta etapa.
- *Etapa de equalização da pressão* – Essa etapa é um meio muito utilizado para realizar pressurização e despressurização. As colunas podem ser conectadas de diversas formas, topo com topo, fundo com fundo, topo com fundo, fundo com topo, ou outras combinações, e isto pode ser feito em sequências complexas em sistemas com múltiplos leitos. Estas etapas constituem as maiores diferenças entre em inúmeros processos descritos nas patentes. Entretanto não é claro se estes sistemas mais complexos são justificados economicamente, excluído talvez o processo de purificação de hidrogênio.

2.3 – Separação da mistura propano/propileno

2.3.1 – Separação por equilíbrio

Um número de alternativas a tecnologia de destilação tradicional tem sido apresentadas para a separação de olefinas leves e parafinas, desde métodos propostos que combinam a tecnologia da destilação com o processo de adsorção (Kumar et al., 1992; Eldridge, 1993; Ghosh et al., 1993; Järvelin e Fair, 1993) até a complexação química. A separação adsorptiva com a utilização de adsorventes π -complexantes tem sido proposta (Padin et al., 2000a, Rege e Yang, 2002, Padin e Yang, 2000b). Uma vantagem dos adsorventes π -complexantes é que eles são capazes de separar múltiplas olefinas de parafinas. Entretanto, existem aplicações onde é necessária apenas a separação da mistura binária de uma olefina de sua parafina correspondente. Então, adsorventes baseados na separação cinética ou química podem ser utilizados para estas separações. É o caso de zeólitos que tem sido utilizados por diversos autores (Benaïssa et al., 1990; Järvelin e Fair, 1993; Ramachandran et al., 1994; Da Silva e Rodrigues, 2001a, b).

2.3.2 – Separação cinética

A separação pode também ser cinética, ou seja, ser realizada pela diferença nas difusividades de diferentes moléculas da mistura. Ramachandran et al. (1994) apresentaram um método de separação de propano/propileno através da unidade de adsorção com modulação da pressão, utilizada sozinha ou em combinação com uma coluna de destilação, onde o propileno é adsorvido preferencialmente em um leito de zeólito 4A a temperaturas de 50°C a 200°C.

Järvelin e Fair (1993) apresentaram um trabalho experimental que sugere a adsorção como alternativa prática em relação a destilação tradicional para a separação da mistura propano/propileno. O processo apresentado possui três etapas: 1) separação inicial com peneiras moleculares de zeólitos; 2) separação de propano e propileno separadamente do gás inerte, com a utilização de carvão activado; e 3) secagem das correntes dos produtos. A informação que eles apresentaram está relacionada com a etapa inicial e inclui dados de

equilíbrio e cinético. Eles apresentaram as isotérmicas de adsorção para propano/propileno utilizando peneiras moleculares dos zeólitos (Zeolite Molecular Sieve - ZMS) 13X, 4A e 5A, e também para alumina activada, sílica gel e carvão activado proveniente de coco. Apresentaram ainda as curvas de ruptura da mistura e dos componentes sozinhos para as etapas de adsorção e regeneração para ZMS 13X, ZMS 4A e ZMS 5A, as quais foram superiores em relação aos outros adsorventes. Com a combinação dos resultados de adsorção e cinética eles puderam concluir que as peneiras moleculares dos zeólitos 13X e 5A podem ser utilizados para a separação propano/propileno, contanto que quantidades significativas de azoto como diluente sejam utilizadas.

Da Silva e Rodrigues apresentaram um processo de VSA (Vacuum Swing Adsorption) utilizando como adsorvente zeólito 13X (2001a) e zeólito 4A (2001b) para a separação da mistura propano/propileno. O processo dá-se em 5 etapas, projectado para uma mistura equimolar de propano/propileno diluído a 50% com azoto. O trabalho experimental foi comparado com simulações numéricas realizadas com o pacote computacional SAXS (Da Silva e Rodrigues, 1999a), onde é feita uma análise de diferentes parâmetros operacionais do processo. O processo de 5 etapas foi projectado tendo como base os experimentos de ruptura e despressurização, com o objectivo de produzir propileno com alta pureza. A temperatura de operação é de 150°C, com a pressão de 5 bar para as etapas de pressurização, alimentação e purga, 0,5 bar para a etapa de despressurização à pressão intermédia, e 0,1 bar para a etapa de despressurização à baixa pressão. Os dados de equilíbrio e cinética do propileno e propano foram obtidos para os zeólitos 13X e 4A através das técnicas gravimétrica e ZLC (*Zero Length Column*), respectivamente (Da Silva e Rodrigues, 1999b). A eficiência do processo foi medida em termos de pureza de propileno, recuperação e produtividade. Eles obtiveram pureza da ordem dos 97-98% com a utilização do zeólito 13X, recuperação entre 20-40% e produtividade de 0,1 – 1,7 mol/kg.h. Com a utilização do zeólito 4A a pureza foi da ordem dos 95-96%, com recuperação de 10-50% e produtividade entre os 0,372-1,93 mol/kg.h.

2.3.3 – Efeito estérico

Outra possibilidade interessante para a separação da fase gasosa de olefinas C_3 de suas respectivas parafinas é a utilização de adsorventes baseados na separação pela diferença do tamanho (efeito estérico). O efeito estérico baseia-se nas propriedades das peneiras moleculares de certos materiais com uma microestrutura cristalina bem definida. Neste caso, apenas moléculas pequenas ou correctamente moldadas (propileno, com diâmetro molecular menor do que 3.8Å – Padin et al., 2000a) podem difundir para dentro dos adsorventes, enquanto que as moléculas maiores (propano, com diâmetro molecular de 4.9Å – Breck, 1974) são impedidas de entrar na estrutura interna do poro do adsorvente.

Um exemplo de um adsorvente estérico é o $AlPO_4-14$, o qual pertence a classe dos aluminofosfatos ($AlPO_4-n$) com várias estruturas cristalinas. Apesar da estrutura ser globalmente neutra, as moléculas do adsorbato podem reagir com um campo eléctrico local não-nulo presente na superfície proveniente da diferença existente entre as electronegatividades dos átomos de Al e P. A característica mais importante deste material para esta aplicação é a abertura dos poros, cujo diâmetro mede aproximadamente 3.8Å . Como resultado, este material tem sido mostrado como satisfatório para efectuar a separação propano/propileno (Padin et al., 2000a).

2.3.4 – Separação por π -complexação

A π -complexação é um subgrupo da complexação química onde a mistura entra em contacto com uma segunda fase que contém um agente complexante (King, 1987). O agente complexante é usualmente um membro do bloco d dos metais de transição da tabela periódica dos elementos. A vantagem da complexação química está em que as ligações formadas são mais fortes do que aquelas formadas pelas forças de van der Waals sozinhas, sendo possível alcançar altas selectividades e altas capacidades para o componente a ser ligado. Ao mesmo tempo, as ligações são suficientemente fracas para serem quebradas pelo simples uso de operações de engenharia, tais como o aumento da temperatura ou a diminuição da pressão. Um número de adsorventes π -complexantes tem sido propostos para adsorção selectiva de olefinas: $CuCl/\gamma-Al_2O_3$ em mono camada (Yang e Kikkinides, 1995), $CuCl$ em mono camada (Cheng e Yang, 1995), e resinas permutadoras de Ag^+ (Yang e Kikkinides, 1995; Wu et al., 1997). Mais recentemente, $AgNO_3$ em mono camada

disperso em SiO₂ foi proposto como um adsorvente altamente efectivo para a separação de olefinas de parafinas (Rege et al., 1998).

Yang e Kikkinides (1995) apresentaram novos adsorventes para a separação propano/propileno, e sintetizaram-os pela dispersão efectiva dos catiões Ag(I) e Cu(I) em substratos com superfícies hidrocarbonicofóbicas. Estes catiões ligam as moléculas de olefina através de uma ligação do tipo π -complexante, a qual é uma ligação química fraca. Eles consideraram em seu estudo as separações etano/etileno e propano/propileno. As resinas permutadoras de catiões e CuCl/ γ -Al₂O₃ são os substratos efectivos. As taxas de adsorção são controladas pela difusão nos poros e são rápidas. A selectividade da olefina, capacidade e taxas são muito maiores do que todas as suas tentativas anteriores, e são satisfatórios para aplicações em processos cíclicos de adsorção. Os dados de equilíbrio estão correlacionados com uma equação da isotérmica que leva em conta adsorção química e π -complexação com balanço de energia heterogéneo, utilizando apenas dois parâmetros de ajuste.

Rege et al., 1998, prepararam por dispersão térmica AgNO₃ disperso em sílica gel. Este adsorvente apresentou propriedades de adsorção superiores para a separação de olefinas/parafinas através da adsorção selectiva de olefinas através de π -complexação. Este adsorvente, junto com a resina trocadora de iões Ag⁺, foi sujeito a estudos de simulação para a separação de olefinas/parafinas através de um ciclo de PSA de 4 etapas semelhante ao apresentado por Kikkinides et al. (1993), mostrado na Figura 2.6. Separações cinéticas utilizando zeólito 4A e peneira molecular de carbono também foram estudados, com a utilização misturas equimolares de etano/etileno e propano/propileno, pela comparação directa em termos de pureza do produto, recuperação e produtividade. Eles encontraram que o adsorvente AgNO₃/SiO₂ em mono camada mostrou resultados de separação superiores para propano/propileno a 70°C, obtendo mais do que 99% de pureza do produto, valores de recuperação da ordem de 50% e produtividade de até 0.292x10⁻³ kg de produto/h.kg de adsorvente. Eles observaram, também, multiplicidade de estados estacionários dentro de certas regiões de velocidade de alimentação e purga. Dentro destas regiões, dois estados cíclicos foram atingidos partindo de diferentes condições iniciais do leito, enquanto que todas as outras condições foram idênticas.

Padin et al., 2000a, determinaram a viabilidade de utilizar adsorventes baseados na cinética ou no efeito estérico para a separação propano-propileno da fase gasosa de uma mistura 50/50. Eles mediram as isotérmicas e as curvas de uptake para os zeólitos NaA (4A), NaLiA e $\text{AlPO}_4\text{-14}$. Todos os adsorventes foram capazes de adsorver selectivamente propileno sobre propano. As simulações de PSA foram utilizadas para comparar estes adsorventes com os adsorventes π -complexantes, tais como $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$. Os melhores adsorventes foram $\text{AlPO}_4\text{-14}$ e $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$. Nos dois casos, mais de 99% de pureza de propileno foram obtidos com altas recuperações e produtividade.

Rege e Yang (2002) mediram as isotérmicas de adsorção a alta pressão para C_3H_6 e C_3H_8 com o adsorvente $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$. O desempenho do adsorvente $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$ foi comparado com o do adsorvente $\text{AlPO}_4\text{-14}$, simulando um ciclo de PSA de quatro etapas com dois graus diferentes de alimentação, 50/50 e 15/85. Estes dois tipos de adsorventes, um adsorvente para a π -complexação ($\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$), e um adsorvente baseado na exclusão do tamanho ($\text{AlPO}_4\text{-14}$), foram anteriormente propostos como sendo materiais altamente efectivos para separação de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ através de um ciclo de PSA. A etapa de adsorção foi levada a cabo a 7 atm, enquanto a etapa de dessorção foi realizada a ou 1 ou 0.2 atm.

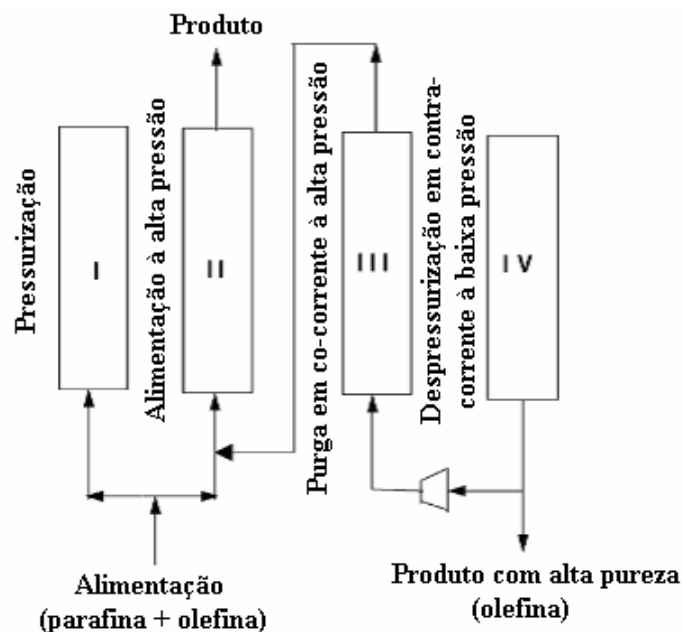


Figura 2.6 – Esquema do ciclo de PSA de 4 etapas utilizado por Rege et al., 1998

Eles encontraram que embora ambos os adsorventes apresentassem mais de 99% de pureza de produto, com recuperação razoavelmente alta, o desempenho de $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$ foi melhor do que o do adsorvente $\text{AlPO}_4\text{-14}$. A vantagem de executar-se a adsorção a uma pressão superatmosférica é que a olefina pode ser obtida a uma pressão mais alta do que aquela possível com um ciclo de PSA em vácuo. Há vantagens distintas em executar um ciclo de modulação da pressão (adsorção a 7 atm seguidos por dessorção a 1 atm) comparando-se com um ciclo de modulação do vácuo (adsorção a 1 atm, dessorção a 0.2 atm). Um ciclo de modulação da pressão tem uma maior capacidade de funcionamento do que um ciclo de modulação do vácuo, o que conduz a um maior processamento de produto e recuperação mais alta, e o mais importante é que o produto rico em propileno está disponível a uma pressão mais alta do que 1,0 atm, o que é desejável. Para a separação de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ que usa $\text{AlPO}_4\text{-14}$ como adsorvente, foi observada multiplicidade de estados estacionários cíclicos sob certas condições operacionais. Eles observaram dois estados estacionários estáveis e um instável dentro destas regiões para condições de ciclo idênticas, os quais dependem da temperatura inicial ou da concentração de adsorbato no leito de PSA ao início. Eles identificaram a temperatura inicial exacta do leito e a concentração na qual havia uma alteração nos estados estacionários estáveis.

Através destes trabalhos apresentados, muitos deles fazendo previsões apenas por simulações, pode-se verificar que os adsorventes π -complexantes poderiam ser candidatos satisfatórios para separação propano/propileno, porém, eles apresentam as seguintes desvantagens: a) a resina deve ser previamente activada através de troca iónica e deve ser condicionada antes do uso, além de ter o custo mais elevado quando comparado com os zeólitos disponíveis comercialmente; b) a capacidade de adsorção da resina depende da composição da solução usada na activação; c) as resinas são instáveis a temperatura mais altas do que 120°C ; d) para o sistema propano/propileno a baixa temperatura ($30 - 100^\circ\text{C}$), a resistência a transferência de massa encontrada é comparável a do zeólito 4A (Da Silva, 1999).

2.4 Reactores adsorptivos com modulação da pressão (PSAR)

Nos anos 80 foi proposta por Vaporciyan e Kadlek (1987) uma extensão do processo de PSA. Trata-se do processo que combina reacção química e separação adsorptiva dos produtos da reacção em um única operação em conjunto com a regeneração de adsorvente usando os princípios de adsorção com modulação da pressão, o então denominado reactor com modulação da pressão (*Pressure Swing Reactor - PSR*) ou reactor adsorptivo com modulação da pressão (*Pressure Swing Adsorptive Reactor - PSAR*). A combinação da acção de um catalisador com um adsorvente, similar a absorção com reacção química, oferece possibilidades adicionais para a melhoria da separação. A adsorção de algum dos componentes em uma mistura reactiva pode aumentar grandemente o rendimento e a conversão em um reactor catalítico.

O princípio de funcionamento de um reactor adsorptivo é ilustrado pela Figura 2.7, onde ocorre a combinação de reacção e separação em uma única operação unitária. Nesse processo ocorre o melhoramento do rendimento da reacção através da manipulação adsorptiva dos perfis de concentração, visto que o equilíbrio termodinâmico de uma reacção reversível é deslocado pela adsorção selectiva de um dos produtos da reacção. Se um adsorvente que selectivamente retém o produto é combinado com um catalisador, a conversão pode ser quase completa. Podemos verificar que em um determinado momento, o reactor terá de ser regenerado, pois corre-se o risco de começarmos a obter o produto presumivelmente adsorvido em virtude da saturação do adsorvente.

Nesta altura opta-se por fazer a regeneração do reactor adsorptivo, e pode-se lançar mão dos princípios de regeneração utilizados no processo de adsorção com modulação da pressão. Assim, tem-se um reactor adsorptivo com modulação da pressão, onde ocorre reacção, adsorção e regeneração.

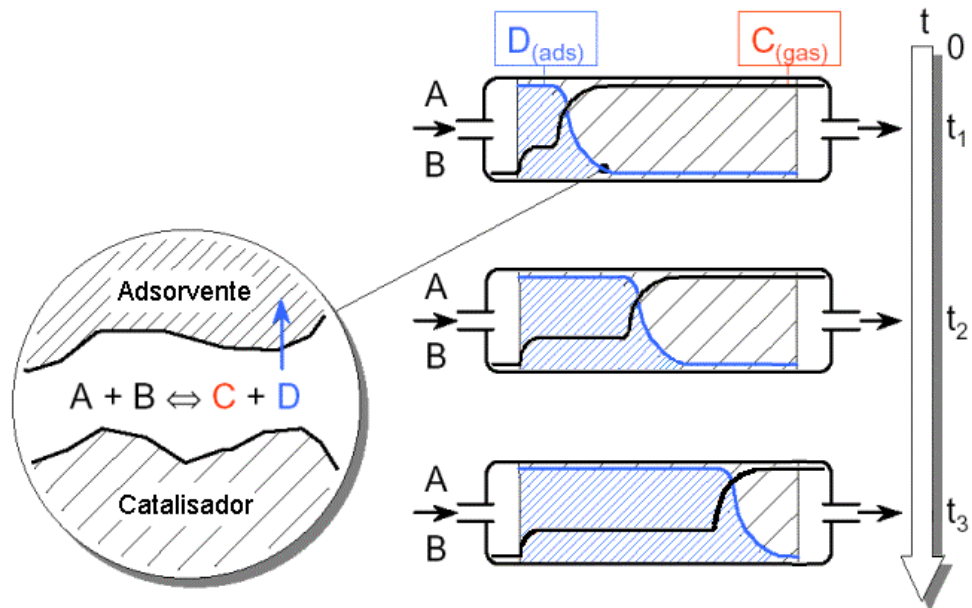


Figura 2.7 – Reactor Adsorptivo (Agar, 2000)

Modelagem matemática

Existem muitos modelos para PSA. Modelos simples (velocidade, pressão e temperatura constante, equilíbrio linear, concentração de rastro) são úteis para compreender o processo de PSA ou algumas etapas do ciclo. Na maioria dos casos de separações estes modelos falham e são necessários modelos muito completos para se chegar perto da realidade experimental. Em geral, muito poucos modelos foram comparados com experiências embora um grande número de experimentos estejam disponíveis. Uma razão óbvia para a atenção excessiva dada a modelos simples é o grande tempo de computador necessário para correr os modelos mais complexos, sendo que actualmente esse não é o factor limitante. A falta de descrição adequada de alguns fenómenos de equilíbrio e de transporte, ou simplesmente os valores dos parâmetros para os modelos, tem provavelmente reduzido mais fortemente a velocidade do progresso nesta área. A medida dos parâmetros nos modelos requerem um esforço significativo, pois muitos destes parâmetros não podem ser calculados ou previstos facilmente. São necessários avanços adicionais no estudo do equilíbrio gás-sólido e transporte intra e interpartícula.

Experimentos mais detalhados, não apenas com o registo do desempenho global, mas com as medidas da pressão, da temperatura, do caudal e da concentração como função do tempo e do espaço tem de ser comparados com vários modelos. Tem de ser feito trabalho adicional no estudo dos fenómenos de transporte básicos em equipamentos de adsorção e adsorventes. Esta parece uma tarefa mais útil do que tentar e aperfeiçoar os métodos numéricos para resolver equações. Como o poder computacional rapidamente aumenta, os meios para resolver o problema numérico, até mesmo por força bruta, serão cada vez maiores. A recente tendência para simuladores com propósito gerais, capazes de aceitar as equações do modelo de um modo unificado, e cuidado automaticamente do trabalho numérico, parecem estar na direcção certa.

Muitas publicações apareceram preenchendo algumas falhas nos modelos de PSA, principalmente modelos que incluem efeitos de diferença de pressão, efeitos de calor, transferência de massa, difusão nos microporos, misturas multicomponentes, equilíbrio não linear, ... Estes artigos frequentemente tratam separadamente cada um dos efeitos, mas já são publicados artigos com modelos que incluem a maioria destes efeitos na descrição do sistema de PSA.

A solução numérica dos modelos normalmente é executada pelo método das características, diferenças finitas e colocação ortogonal. Muitos modelos tem sido apresentados para a simulação de ciclos de PSA completos, ao contrário do que ocorria há poucos anos (Baron, 1989), onde poucos modelos eram desenvolvidos para ciclos completos e algumas etapas na operação, como a pressurização, eram frequentemente pobremente simuladas. Muitos modelos também fixavam o valor dos caudais em vez de fixarem os parâmetros das válvulas e usarem correlações para gradientes de pressão, o que é mais difícil, mas certamente mais realístico.

Trabalhos teóricos

Apresenta-se na Tabela 2.3 uma colectânea de trabalhos teóricos publicados sobre o tema dos reactores adsorptivos com modulação da pressão.

Tabela 2.3 – Modelos teóricos publicados sobre o processo PSR

Autores	Etapas do Processo	Reacções	Hipóteses chave
Vaporciyan e Kadlec, 1987	Alimentação, espera e exaustão	Reacção reversível geral com reagentes e produtos multicomponentes	Equilíbrio local de adsorção e reacção, isotérmicas de adsorção lineares, isotérmico, lei de Darcy para o caudal através do leito empacotado.
Vaporciyan e Kadlec, 1989	As mesmas de cima	As mesmas de cima	As mesmas de cima, excepto reacção finita
Lee e Kadlec, 1989	As mesmas de cima	$A \Leftrightarrow B$, $2A \Leftrightarrow B + C$ $B \Leftrightarrow A \Leftrightarrow C$	As mesmas de cima, mas catalisador e adsorvente distribuídos no reactor
Alpay et al., 1993	Alimentação e exaustão	$A \Leftrightarrow B + 3C$	Isotérmicas de adsorção lineares e não-lineares, reactor não isotérmico, equilíbrio de adsorção local, taxa de reacção finita, lei de Darcy para o caudal através do leito empacotado.
Chatsiriwech et al., 1993	Pressurização de alimentação, retirada de produto (inerte), exaustão, purga dos produtos	$2A \Leftrightarrow B + C$ Reagente diluído no inerte como alimentação	As mesmas de cima, excepto isotérmico e isotérmicas de adsorção linear
Alpay et al., 1994	As mesmas de cima	$aA \Leftrightarrow bB + cC$ Reagente diluído no inerte como alimentação	As mesmas de cima
Lu et al., 1993, 1994	Alimentação, espera e purga	$A \Leftrightarrow B + C$	Equilíbrio de adsorção não-linear, equilíbrio de adsorção local, isotérmico, relação de Ergun para queda de pressão.

Vaporciyan e Kadlec (1987) apresentam a primeira publicação para a então nova operação unitária que utiliza um ciclo com modulação de pressão com alimentação rápida em um leito empacotado com catalisador e adsorvente para efectuar reacção e separação. Este sistema híbrido combina características de um ciclo de um processo para adsorção com modulação da pressão em estado cíclico com um reactor catalítico com caudal forçado. A sequência de alimentação para um reactor de separação periódica foram os mesmos de um processo para adsorção com modulação da pressão rápido (RPSA) com uma coluna. Eles consideraram neste trabalho apenas o caso de reacções extremamente rápidas, e formularam e resolveram um modelo de equilíbrio para operação isotérmica para diferentes constantes de equilíbrio e estequiometrias de reacção. A capacidade e o comportamento da separação para um PSR limitado pelo equilíbrio pode ser da mesma ordem de magnitude de um PSA operado separadamente. Para reacções envolvendo um único reagente ou um único produto, o componente principal em uma corrente de saída depende da estequiometria da reacção e da fracção da alimentação do ciclo do processo. Um dos objectivos que eles tinham neste trabalho era obter um melhor entendimento do comportamento e do mecanismo do processo para várias estequiometrias de reacções dentro de uma região de operação limitada: processo isotérmico e operação em equilíbrio para composição da alimentação constante.

O reactor de separação periódica foi construído e operado como um equipamento de adsorção com modulação da pressão de uma coluna, como mostrado na Figura 2.8. A coluna, contendo uma mistura de catalisador e adsorvente, recebe como alimentação os reagentes gasosos, que são bombeados para dentro da coluna sob alta pressão por uma fracção do tempo de operação do ciclo. O esquema de manipulação da pressão pode ser visualizado na Figura 2.9.

Para uma reacção em fase gasosa apresentando comportamento ideal, a termodinâmica prevê os efeitos da pressão total e a mudança do número de moles que se pode obter na reacção devido a conversão de equilíbrio. A conversão de equilíbrio aumenta com o aumento da pressão total para reacções que tem uma diminuição do número de moles. Por exemplo, considerando-se uma reacção em fase gasosa catalisada por um sólido em equilíbrio em um reactor fechado que tem controlo da temperatura, de acordo com a seguinte reacção química: $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$, levada a cabo a 298K, e com a pressão inicial do tanque sendo de 3 bar. Uma válvula é aberta e o conteúdo é despressurizado com um determinado caudal. Este caudal de saída é tão lento que o conteúdo permanece isotérmico, e o equilíbrio físico e químico é mantido em todo o tempo. Uma série desses tanques conectados, com caudal controlado, representa uma versão de um reactor de separação periódica.

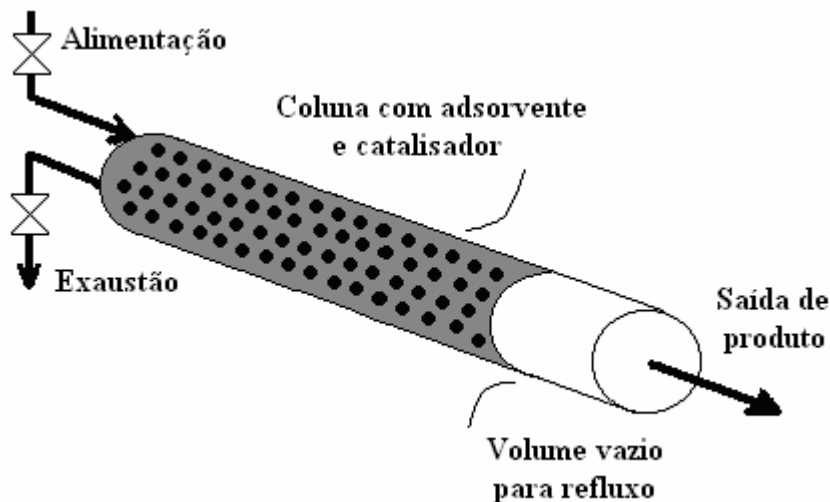


Figura 2.8 – Reactor de Separação Periódica

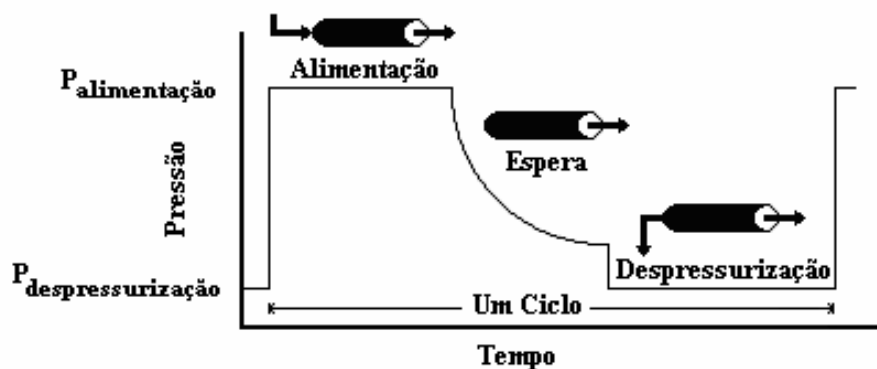


Figura 2.9 – Características da forma da onda de pressão dentro do reator

Chatsiriwech et al. (1993) levaram a cabo investigações teóricas sobre reactores adsorptivos com modulação da pressão (PSR). Os cálculos indicam melhora na conversão do reagente quando comparada com a operação em estado estacionário para o reator pistão. Para algumas reacções reversíveis, melhoramentos substanciais sobre produção em equilíbrio foram calculados. Por exemplo, para a reacção de desidrogenação do tipo $2A \rightleftharpoons B + C$, e onde B é a única espécie adsorvida, mais do que 50% de aumento sobre a produção de equilíbrio do produto B foi alcançada. Igual melhoramento da reacção pode ser atribuído a limitação da reacção de retorno, a qual resulta da separação das espécies de produtos B e C. Para uma dada conversão de reagente, um significado prático de um PSR é a mais baixa temperatura de operação em relação a um reator convencional. Isto poderia levar a uma economia na energia requerida pelo reator, e limitar a taxa e o grau de desactivação do catalisador por coque, por exemplo. Além disso, existe um grande alcance para a melhora da selectividade e produtividade para o caso de reacções consecutivas.

Um diagrama esquemático de como um reator, o qual é referido como um reator com modulação da pressão (ou PSR), é mostrado na Figura 2.10. As etapas convencionais para separação por adsorção com modulação da pressão foram empregadas. As três etapas de pressurização, extracção de produtos, e despressurização constituem um ciclo simples. Para que fosse obtido um caudal contínuo de gases de saída, dois leitos foram acoplados e operados conforme o esquema mostrado na Figura 2.11. Outras etapas podem ser incorporadas na configuração simples para melhorar a recuperação de produtos ou para a regeneração do leito. Por último, eles consideraram uma etapa de purga em contracorrente.

Um diagrama esquemático para a etapa de purga, e a sequência para o ciclo de purga de dois leitos, são mostrados também na Figura 2.11. Vantagens importantes do sistema PSR incluem uma operação relativamente simples, para a qual a tecnologia PSA está bem estabelecida, e a retirada contínua de produtos. Um sistema PSR pode ser, então, viável para aplicações em escala industrial.

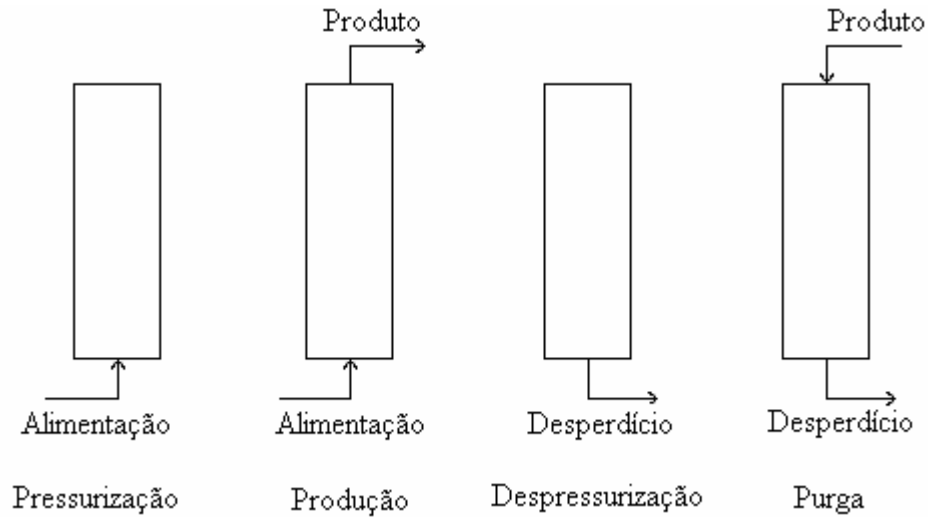
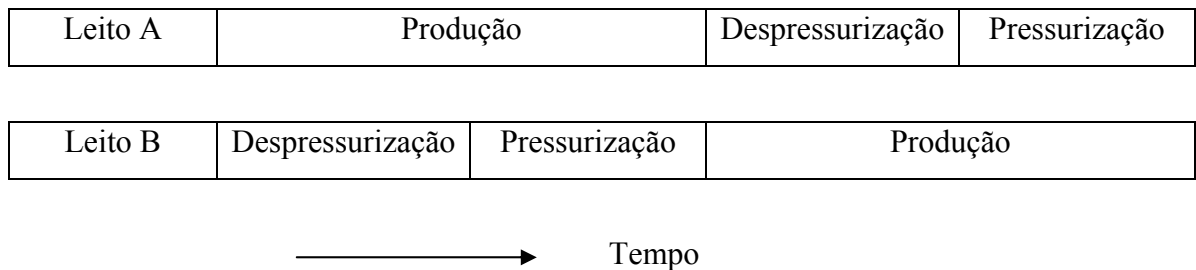


Figura 2.10 – Diagrama esquemático de um PSR

Ciclo simples



Ciclo com purga

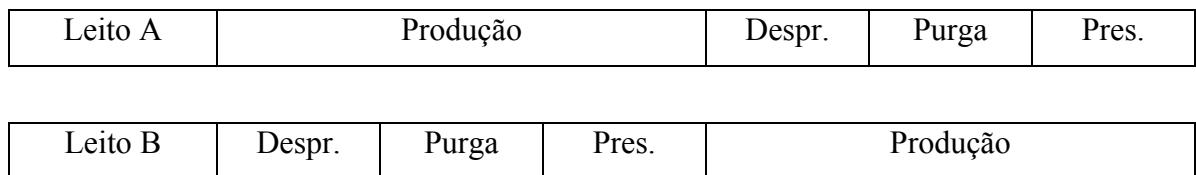


Figura 2.11 – Sequência de etapas para um processo de duas colunas empregando ciclo simples e ciclo com purga.

O valor dos valores utilizados para as condições de projecto e operação são apresentados na Tabela 2.4. Os efeitos das variações nas condições de operação em relação ao caso de base em estado cíclico no funcionamento da unidade foi indicado.

Tabela 2.4 – Condições de operação e projecto para o processo PSR

Variável	Valor
Diâmetro do leito, m	0.1
Comprimento do leito, m	1.0
Temperatura, K	473
Pressão do gás da alimentação, bar	10.0

Alpay et al. (1994) apresentam três tipos de esquemas de reacções reversíveis: isomerização, dissociação e desidrogenação. Para cada esquema a fracção molar do reagente na alimentação foi ajustada como 0,05.

A reacção de isomerização foi descrita por um único reagente produzindo um único produto ($A \Leftrightarrow B$), e as reacções de dissociação por dois produtos distintos ($2A \Leftrightarrow B + C$). Estes esquemas de reacção conservam os moles totais de espécies reagentes na fase bulk do gás, e então tem a pressão independente das conversões de equilíbrio. Para o esquema da reacção de desidrogenação, no qual geralmente há um aumento nos moles das espécies das reacções, as produções de equilíbrio são inversamente dependentes da pressão total de operação. Isto adiciona uma futura complexidade no estudo de PSR, mas se torna inviável sob certas circunstâncias. Dois esquemas de reacção foram estudados neste trabalho: $A \Leftrightarrow B + H_2$ (típica para a reacção de desidrogenação de etano ou propano a etileno ou propileno, respectivamente) e $A \Leftrightarrow B + 3H_2$, utilizada na reacção de desidrogenação de metilciclohexano, escolhida como reacção de teste para os estudos experimentais de um PSR.

Em todas as reacções estudadas, considerou-se que o reagente A é adsorvido e C não é adsorvido, com vista a separação entre B e C e/ou B e A. Para os esquemas de reacção descritos anteriormente, o caso de base para as condições de projecto e operação são sumariados na Tabela 2.5. Os efeitos das variações nas condições de operação em relação ao caso de base em estado cíclico no funcionamento da unidade foi indicado.

Tabela 2.5 – Condições de operação e projecto para o processo PSR

Variável	Valor
Diâmetro do leito, m	0.1
Comprimento do leito, m	1.0
Temperatura, K	473
Pressão do gás da alimentação, bar	10.0

As conversões de equilíbrio para as reacções de desidrogenação variam muito dentro de uma dada faixa de pressões de operação, especialmente quando a produção estequiométrica de hidrogénio aumenta. Sob operação de modulação da pressão, as conversões diminuem rapidamente com o aumento da pressão de operação, contrariando subsequentemente os efeitos benéficos da separação adsorptiva. Logo, é útil estudar a operação de um PSR para uma reacção de desidrogenação a qual, por exemplo, produz apenas um mole de hidrogénio, como no caso da desidrogenação de etano a etileno. Infelizmente, a desidrogenação de etano requer temperaturas muito altas (>800K) o que faz com que a deposição de coque se torne elevada. Além disso, adsorventes selectivos para etileno a estas altas temperaturas podem não estar disponíveis para permitir a verificação dos resultados. Como um caso de teste, então, uma reacção de desidrogenação mais fácil, metilciclohexano em tolueno, foi escolhida. Para essa reacção, os cálculos termodinâmicos indicam conversões suficientes à temperaturas da ordem dos 473K. Para a reacção de desidrogenação $A \Leftrightarrow B + H_2$, entretanto, os parâmetros de reacção foram escolhidos para dar uma conversão de equilíbrio similar a 473K. Isto permitiu um modo de testar os efeitos da dependência da pressão da conversão de equilíbrio para reacções de conversão de equilíbrio similares a temperaturas de operação particulares.

Alpay et al. (1993) mostra como a adsorção com modulação de pressão constitui um processo importante para a separação de gases; cuja configuração mais simples é o processo RPSA, ciclo rápido de um só ciclo. Como ilustrado na Figura 2.12, o ciclo básico de RPSA consiste de duas etapas: pressurização do gás da alimentação e pressurização em contracorrente. Um leito único de partículas pequenas, tipicamente 200-700 μ m de diâmetro é empregado, e as etapas de pressurização e despressurização rápida são aplicados, tipicamente 0.1-0.5Hz. A combinação de um ciclo rápido com partículas pequenas leva para uma variação cíclica e acentuada dos gradientes de pressão dentro do leito.

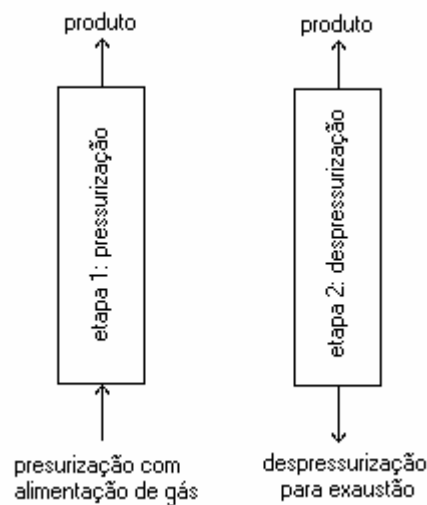


Figura 2.12 – Diagrama esquemático do processo RPSA básico

Nesse trabalho, os autores apresentaram um modelo geral para a simulação de adsorção e reação não-isotérmica em um processo RPSA. O modelo permite a simulação do processo básico em duas etapas e o processo em três etapas modificado proposto por Jones e Keller (1981). Como um estudo comparativo, vários métodos de discretização foram utilizados na solução numérica do modelo. Isso incluiu discretização espacial usando aproximações polinomiais, aproximações polinomiais de baixa ordem em uma malha de elementos finitos e células em série. Adicionalmente, um método global, baseado em aproximações polinomiais de baixa ordem para derivadas no tempo e no espaço, foram empregados. Como um primeiro caso de teste, o programa foi utilizado para a separação de

ar sobre zeólito 5A como adsorvente. Em adição, um segundo caso de teste, adsorção acoplada com a reacção reversível $A \Leftrightarrow B + 3C$, foi realizado.

As reacções de desidrogenação industrialmente importantes incluem a desidrogenação de etano a etileno, e desidrogenação de metilciclohexano a tolueno. Para evitar limitações de equilíbrio, essas reacções são levadas a cabo a altas temperaturas, se bem que isso seja à custa de desactivação do catalisador devido a deposição de coque. Reactores adsorptivos cíclicos, entretanto, permitem temperaturas de operação inferiores, ainda mantendo alta produção de produtos. Os cálculos para esses esquemas de reacção mencionados são comparados com os resultados de Chatsiriwech et al. (1993), os quais foram obtidos usando o método das características. Na Tabela 2.6 apresenta-se o sumário das condições de operação para quatro casos estudados neste artigo.

Tabela 2.6 – Sumário das condições de operação (Alpay et al., 1993)

Variável	(a)	(b)	(c)	(d)
Diâmetro do leito, m	0.05	0.05	0.05	0.1
Comprimento do leito, m	1.0	4.0	1.0	1.0
Temperatura, K	290	300	290	473
Pressão do gás da alimentação, bar	1.84	2.00	2.12	10.0

Lu et al. (1993) apresentaram o esquema de operação de um reactor adsorptivo com modulação de pressão, ilustrado pela análise da reacção de desidrogenação de etano em catalisador de zeólito-cádmio. Um modelo de equilíbrio levando em conta reacção e adsorção não-lineares foi derivado e usado para simular o processo. Uma melhor conversão do reagente sobre o limite de equilíbrio da operação em leito fixo foi observado. Esta melhoria é dependente do método de empacotamento do reactor, da razão das pressões de operação e cinética de reacção. O processo de reactor PSA que foi modelado neste trabalho é similar ao utilizado no processo PSAR, um processo de uma coluna em três etapas, como mostrado na Figura 2.13. O esquema de reacção utilizado apresentava três espécies químicas A, B e C, com a seguinte reacção $A \Leftrightarrow B + nC$, sendo que A e B foram adsorvidos e C não é adsorvido.

O leito de reacção é empacotado com catalisador através do leito ou com camadas alternadas de catalisador e adsorvente. Deve-se enfatizar que o catalisador a que se referiu neste artigo é o material activo suportado em adsorvente, ou seja, o catalisador tem o mesmo comportamento do adsorvente. O esquema de operação utilizado foi composto pelas seguintes etapas: (1) Alimentação do leito reactor com espécies A puras pelo lado da alimentação, e abertura do leito pelo lado oposto à baixa pressão. Um gradiente de pressão dentro do leito foi criado devido ao uso de partículas de tamanho muito pequeno e devido taxa de alimentação muito alta. (2) O lado da alimentação do leito é fechado e o outro lado do leito é mantido aberto por um determinado tempo. As espécies adsorventes A e B permaneceram dentro do leito perto do final da alimentação do leito e as espécies não-adsorvidas saíram da coluna através do lado aberto do leito. (3) Reversão da etapa 2, abrindo-se o lado da alimentação do leito à baixa pressão e fechando o outro lado do leito. As espécies A e B que estavam dentro do leito foram empurradas para fora da coluna. Então o processo entrou em ciclo. O reagente A foi consumido para gerar B e C continuamente, e B e C enriquecidos foram obtidos um de cada lado do reactor. Deve existir uma relação entre a alta conversão de espécies A e a alta produtividade de espécies B e C para a optimização do processo, a qual deve estar baseada na boa compreensão da dinâmica do processo.

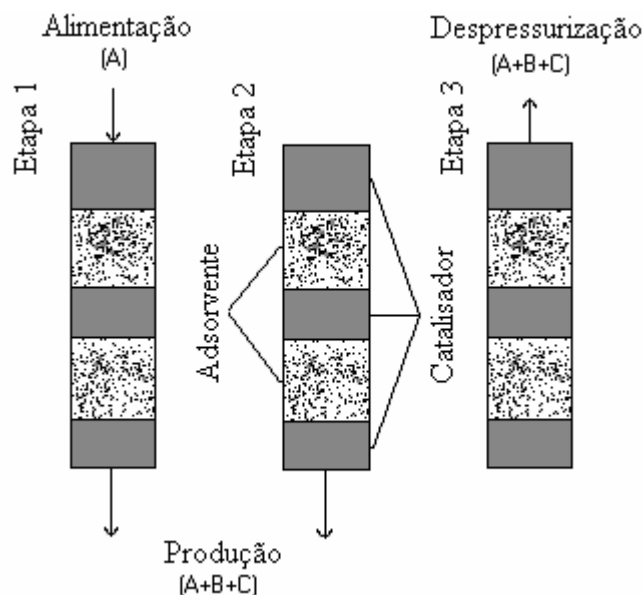


Figura 2.13 – Esquema do processo do reactor PSA

Lu et al. (1994) analisaram um reactor adsorptivo com modulação de pressão de uma coluna com três etapas (alimentação, espera e purga). Eles derivaram para esse processo um modelo de equilíbrio que levou em conta o balanço de massa das espécies, balanço de massa global, balanço de momento, taxa de reacção, e isotérmica de equilíbrio de adsorção não-linear multicomponente. Os resultados das simulações mostraram que uma conversão de 10-20% maior do que a conversão da reacção de equilíbrio em um reactor de leito fixo pode ser obtida com o reactor PSA para uma reacção reversível $A \rightleftharpoons B + C$, como a desidrogenação de etano a etileno e hidrogénio em cádmio-zeólito, onde eles assumiram que apenas o produto B era adsorvido. Quando eles assumiram que o reagente e o produto eram adsorvidos, uma taxa de conversão 10% maior do que a da reacção de equilíbrio limita foi observada para reagente puro alimentado.

O processo do reactor PSA que foi modelado nesse trabalho é similar ao utilizado no processo de separação RPSA (Lu et al., 1993), um processo com uma coluna e três etapas, mostrado na Figura 2.14. O processo continha três espécies, A, B, e C se a alimentação é o reagente A puro, ou quatro espécies A, B, C, e I se a alimentação fosse uma mistura de A e I (assumindo-se que I não adsorve).

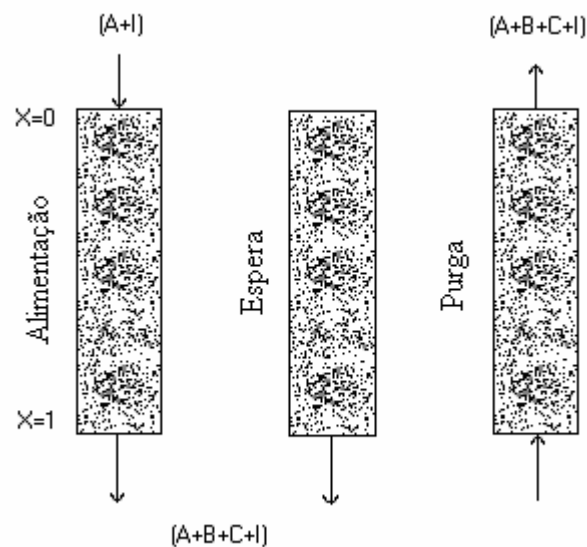


Figura 2.14 – Esquema de operação do reactor PSA

A reacção química $A \xrightleftharpoons{K} B + C$, tal como a desidrogenação de etano (A) a etileno (B) e hidrogénio (C), foi considerada nesse trabalho. Usualmente, B é mais adsorvido do que A (Schweich e Villermaux, 1982a,b,c), e C não é adsorvido. Se A não é adsorvido, a equação da isotérmica de Langmuir se reduz a um único componente. Neste artigo, o catalisador/adsorvente referido é material activo suportado em adsorvente, isto é, o catalisador/adsorvente tem o mesmo comportamento da adsorção como o adsorvente. Etano puro, ou uma mistura de etano e inerte I foi utilizada para alimentar o reactor PSA. À baixa pressão, ou seja, pressão atmosférica, a reacção de volta é favorável porque a desidrogenação catalítica é uma reacção com aumento no número de moles, assim que o fim da produção e blowdown se dão a baixa pressão. O seguinte esquema de operação para uma coluna em três etapas para o processo de PSAR foi considerado: Etapa 1 – Alimentação – É introduzida a corrente de alimentação, e o leito está aberto do outro lado à baixa pressão. Etapa 2 – Espera – Fechando o lado da alimentação do leito e mantendo o outro lado do leito aberto por um período de tempo. Etapa 3 – Purga – Abre-se o lado da alimentação do leito à baixa pressão e introduz-se uma corrente do produto obtido nas etapas 1 e 2 no outro lado do leito. Então, as espécies remanescentes dentro do leito serão empurradas para fora do leito. Então o processo entra em ciclo. O reagente A foi consumido para originar B e C continuamente, e B e C enriquecidos são obtidos um de cada lado do reactor. O esquema de operação utilizado considera uma etapa de purga em vez de uma etapa de exaustão (Vaporciyan e Kadlec, 1987, 1989).

Trabalhos experimentais

Semelhantemente ao que se fez com relação aos trabalhos teóricos, apresenta-se na Tabela 2.7 os trabalhos experimentais apresentados para o sistema de reacção com adsorção com modulação da pressão.

Tabela 2.7 – Estudos Experimentais para Sistemas PSR

Autores	Etapas do Processo	Reacção	Adsorvente	Produtos
Vaporciyan e Kadlec, 1989	Alimentação, Espera, Exaustão	$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$	5A para CO_2	CO_2 distribuído no efluente da reacção e no gás de dessorção
Han e Harrison, 1994	Apenas alimentação	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ alimentação (mistura de CO_2 , CO , H_2 e H_2O) diluída com H_2	Dolomite para CO_2	H_2 diluído em N_2 obtido durante a etapa de alimentação.

Vaporciyan e Kadlec (1989) mostraram, experimental e teoricamente, os benefícios que se pode obter através da imposição de uma descontinuidade em uma operação contínua. O processo cíclico de separação, adsorção com modulação de pressão (PSA) é combinado com um reactor. O ciclo do processo é similar ao do PSA, mas os componentes são simultaneamente reagidos e separados.

A coluna contém uma mistura de catalisador e adsorvente. Produtos de alta pureza foram encontrados para RPSA (Turnock e Kadlec, 1971), e após um período de partida consistindo de muitos ciclos, é alcançado o estado cíclico do processo, com variação periódica da pressão e da composição existentes no leito. Eles observaram que a conversão química e a eficiência da separação dependem da maneira pela qual a pressão e a concentração dos reagentes são controladas na alimentação.

Durante a etapa de alimentação de um ciclo, devem ser empregadas várias gamas de concentração. Dois limites são: introdução por etapas, um reagente após o outro, e introdução como uma mistura de composição constante. O primeiro método criaria um reactor de separação periódica (PSR), no qual a concentração do reagente e a taxa de caudal do ciclo estão sendo impostas. A concentração do ciclo não é totalmente ausente no segundo esquema devido a separação dos diferentes reagentes ser feita por adsorventes.

O objectivo deles neste estudo foi melhor compreender o mecanismo e o comportamento de processos periódicos para várias reacções dentro de uma região específica de operação: isotérmico, operação com a taxa da reacção limitada para composições de alimentação constantes. Eles fizeram experimentos e estudos de modelagem. A selecção da reacção de oxidação do monóxido de carbono foi feita mais pela disponibilidade dos equipamentos analíticos, adsorvente, conhecimento do catalisador e experiência operacional em reactor transiente (Vaporciyan et al., 1988), do que pelo potencial de melhoramento da performance do processo. Os experimentos permitiram a verificação do modelo, enquanto as simulações permitiram a investigação de uma gama de reacções para um possível melhoramento da performance do processo.

Os resultados experimentais para o PSR foram obtidos em um tubo de aço carbono com 157.5 cm de comprimento e 2.1 cm de diâmetro interno, empacotado com partículas de catalisador de platina e peneira molecular de 5A. O efeito da modulação da pressão no factor de efectividade do partícula foi investigado para a cinética de várias reacções (Hamer e Cormack, 1978) e são significativos sob certas condições. Para eliminar esses efeitos, foi utilizado um catalisador do tipo casca de ovo. O catalisador era composto de platina 0.5% depositado sobre um suporte de alumina de baixa densidade.

O leito do PSR foi preparado empacotando primeiro com partículas de catalisador (229.6g) e depois introduzindo a peneira molecular 5A (143.1g). O uso de partículas de adsorvente de diâmetro $297\mu\text{m} - 500\mu\text{m}$ e a vibração fizeram com que os interstícios vazios entre os catalisadores de maior tamanho ficassem completamente preenchidos e que o atrito das partículas adsorventes não seriam um problema.

O esquema do processo é mostrado na Figura 2.15. Devido a reacção ser exotérmica, eles utilizaram azoto como inerte. A mistura reagente de alimentação foi produzida pela mistura de três fontes diferentes: azoto, CO, e ar seco. As concentrações de azoto na alimentação nunca foram inferior a 90% em base molar. A mistura foi feita à pressão regulada.

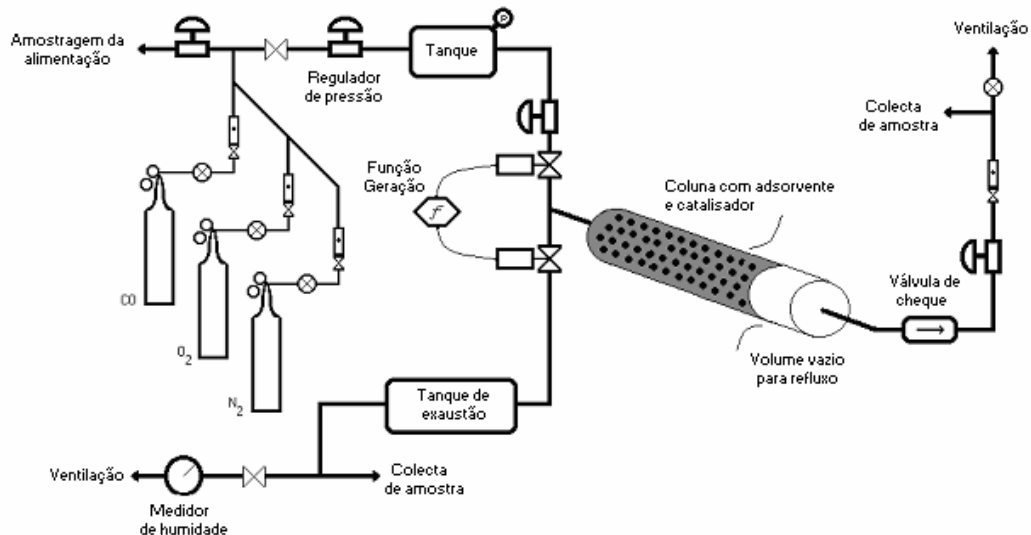


Figura 2.15– Sistema experimental do Reactor de Separação Periódica
(Vaporciyan et al., 1988)

Carvill et al. (1996) apresentam um processo para realizar em simultâneo reacção e separação de produtos desejados em uma única operação unitária com vista à produção de CO a partir de CO₂ e H₂ (reverse water-gas shift). Eles usam uma coluna empacotada com uma mistura de um catalisador e um adsorvente que selectivamente remove um subproduto da zona de reacção. O adsorvente é periodicamente regenerado utilizando os princípios de adsorção com modulação da pressão. As etapas do processo permitem produção directa do produto desejado à alta pureza e à pressão de reacção. Alta conversão dos reagentes a produtos em uma reacção endotérmica controlada pelo equilíbrio pode ser alcançada enquanto operando a reacção à uma substancialmente baixa temperatura do que seria necessária por um reactor pistão empacotado apenas com catalisador.

Os conceitos baseados no princípio de Le Chatelier de que (1) a conversão de reagentes em produtos, e (2) a taxa da reacção de volta em uma reacção limitada pelo equilíbrio pode ser aumentada pela selectividade removendo algum dos produtos da região de reacção são bem conhecidos. Numerosas aplicações deste conceito usando leito fixo, leito móvel em contracorrente contínuo, e reactores cromatográficos em leito móvel em contracorrente simulado tem sido publicados (Magee, 1963; Chu e Tsang, 1971; Cho et al., 1980, Petroulas et al., 1985; Fish et al., 1986; Tonkovich e Carr, 1994a,b; Kruglov, 1994). Muitos artigos tem sido publicados sob a categoria geral de reactores de membrana, onde os produtos da reacção são removidos da região de reacção através de permeabilidade selectiva através das paredes do reactor, agindo como uma membrana (Sun e Khang, 1988; Wu et al., 1990; Uemiya et al., 1991; Tsotsis et al., 1992; Itoh et al., 1993; Adris et al., 1994). A terceira categoria de aplicação deste conceito é o uso de uma mistura de um adsorvente e um catalisador em um reactor químico. A selectividade do adsorvente remove algum dos produtos da reacção da zona de reacção (fisi- ou quimissorção). O adsorvente é então (1) periodicamente regenerado no local através da utilização dos princípios de adsorção com modulação de pressão (Vaporciyan e Kadlec, 1987, 1989; Alpay et al., 1993, 1994; Han e Harrison, 1994; Chatsiriwech et al., 1993; Lu et al., 1994), ou (2) continuamente regenerado pela remoção do adsorvente do reactor e usando os princípios de adsorção com modulação da temperatura (Brun-Tsekhovoi et al., 1986), até que possa ser reutilizado.

Referências

- Adris, A. M., C. J. Lim, and J. R. Grace, "The Fluidized Bed Membrane Reactor System: A Pilot Scale Experimental Study," *Chem. Eng. Sci.*, 49, 5833 (1994).
- Agar, D. W., "Adsorptive enhancement of concentration and temperature profiles in fixed bed reactors," *Advances in reactive separations – I*, October 12, University of Dortmund, Germany (2000).
- Alpay, E., D. Chatsiriwech, L. S. Kershenbaum, N. F. Kirkby, "Combined Reaction and Separation in Pressure Swing Processes," *Chem. Eng. Sci.*, 49, 5845 (1994).
- Alpay, E., C. N. Kenney, D. M. Scott, "Simulation of Rapid Pressure Swing Adsorption and Reaction Processes," *Chem. Eng. Sci.*, 48, 3173 (1993).
- Benaïssa, H., J. L. Ginoux and P. Ozil, "Adsorption of Propane and Propylene on Microporous Adsorbents", vol. 8, *Gas Sep. and Technology*, Vansant E. F. and Dewolfs R., Elsevier, Netherlands (1990).
- Baron, G. V., "Pressure Swing Adsorption: Latest Developments, Economic Aspects and Modelling," *Gas Sep. Techn.*, ed. E. F. Vansant and R. Dewolfs, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1989).
- Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use," J. Wiley, New York (1974).
- Brun-Tsekhovoi, A. R., A. N. Zadorin, Ya. R. Katsobashvili, and S. S. Kourdyumov, "The Process of Catalytic Steam-Reforming of Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide Acceptor," *Hydrogen Energy Process VII. Proc. World Hydrogen Energy Conf.*, Vol. 2, Pergamon Pres, New York, p.885 (1986) (Citado em *AIChE J.*, 42, 2765 (1996))

Carvill, B.T., J.R., Hufton, M. Anand, and S. Sircar, "Sorption-Enhanced Reaction Process", *AIChE J.*, 42, 2765 (1996).

Cefic Petrochemistry Programme, <http://www.petrochemistry.net> (2002).

Chatsiriwech, D., E. Alpay, L. S., Kershenbaum, and N: F: Kirkby, "The Enhancement of Catalytic Reaction by Pressure Swing Adsorption," Published in *Proceedings of CHEMPOR '93, International Chem. Eng. Conf.*, Porto, Portugal (Apr. 4-6, 1993).

Cheng, L. S. and R. T. Yang, "Monolayer Cuprous Chloride Dispersed on Pillared Clays for Olefin-Paraffin Separations by π -Complexation," *Adsorption*, 1, 61 (1995).

Cho, B. K., R. Aris, and R. W. Carr, "A Continuous Chromatographic Reactor," *Chem. Eng. Sci.*, 35, 74 (1980).

Chu, C., and L. C. Tsang, "Behavior of Chromatographic Reactor," *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 10, 47 (1971).

Da Silva, F. A., "Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane/Propylene Separation", Ph.D. Thesis, Faculty of Engineering of Porto University (1999).

Da Silva, J.A. Silva, A.E. Rodrigues, A general package for the simulation of cyclic adsorption processes, *Adsorption*, 5, 229 (1999a).

Da Silva, F. A. and A. E. Rodrigues, "Adsorption equilibria and kinetics for propylene and propane over 13X and 4A zeolite pellets", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2051 (1999b).

Da Silva, Francisco A. and Rodrigues, A. E., "Propylene/Propane separation by Vacuum Swing Adsorption using 13X zeolite," *AIChE J.*, 47, 341 (2001a).

Da Silva, F. A. and A. E. Rodrigues, "Vacuum Swing Adsorption for propylene/propane separation with 4A zeolite", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5758 (2001b).

Eldridge, R. B., “Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review”, *Ind Eng. Chem. Res.*, 32, 2208 (1993).

Fish, B., R. W. Carr, and R. Aris, “The Continuous Countercurrent Moving Bed Chromatographic Reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, 41, 661 (1986).

Ghosh, T. K.; Lin, H. -D.; Hines, A. L., “Hybrid Separation-Distillation Process for Separation Propane and Propylene”, *Ind Eng. Chem. Res.*, 32, 2390 (1993).

Hamer, J. W., and D. E. Cormack, “Influence of Oscillating External Pressure on Gas-Phase Reactions in Porous Catalysts,” *Chem. Eng. Sci.*, 33, 935 (1978).

Han, C., and D. P. Harrison, “Simultaneous Shift Reaction and Carbon Dioxide Separation for the Direct Production of Hydrogen,” *Chem. Eng. Sci.*, 49, 5875 (1994).

Itoh, N., W. C. Xu, and A. M. Sathe, “Capability of Permeate Hydrogen through Palladium-based Membranes for Acetylene Hydrogenation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2614 (1993).

Järvelin, H.; Fair, J. R., “Adsorptive Separation of Propylene-Propane Mixtures”, *Ind Eng. Chem. Res.*, 32, 2201 (1993).

Jones, R. L., and G. E. Keller, “Pressure Swing Parametric Pumping – A New Adsorption Process,” *J. Separ. Proc. Technol.*, 2, 17 (1981).

Kikkinides, E. S., R. T. Yang, and S. H. Cho, “Concentration and Recovery of CO₂ from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2714 (1993).

Kruglov, A. V. , “Methanol Synthesis in a Simulated Countercurrent Moving Bed Adsorptive Catalytic Reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, 49, 4699 (1994).

- Kumar, R., Golden, T. C., White, T. R. and Rokicki, A., "Novel Adsorption Distillation Hybrid Scheme for Propane/Propylene Separation", *Sep. Sci. and Tech.*, 27, 2157, (1992).
- Lu, Z. P., J. M. Loureiro, and A. E. Rodrigues, "Simulation of Pressure Swing Adsorption Reactors," Published in *Proceedings of CHEMPOR'93, International Chem. Eng. Conf.*, Porto, Portugal (Apr. 4-6, 1993a).
- Lu, Z. P., J. M. Loureiro, M. D. LeVan, and A. E. Rodrigues, "Pressure Swing Adsorption Reactors: Simulation of Three-Step One-Bed Process," *AIChE J.*, 40, 1118 (1994).
- Lu, Z.P., J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues and M.D. LeVan, "Simulation of a Three-Step One-Column Pressure Swing Adsorption Process", *AIChE. J.*, 39, 1483 (1993).
- Magee, E. M., "The Course of a Reaction in a Chromatographic Column," *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 2, 32 (1963).
- Padin, J., Rege, S. U., Yang, R. T., Cheng, L. S., "Molecular sieve sorbents for kinetic separation of propane/propylene", *Chem. Eng. Sci.*, 55, 4525 (2000a).
- Padin, J., Yang, R. T., "New sorbents for olefin/paraffin separations by adsorption via π -complexation: synthesis and effects of substrates, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 2607 (2000b).
- Petroulas, T., R. Aris, and R. W. Carr, "Analysis and Performance of a Countercurrent Moving Bed Chromatographic Reactor," *Chem. Eng. Sci.*, 40, 2233 (1985).
- Ramachandran, R., Dao, L. H., Brook, B., "Method of Producing Unsaturated Hydrocarbons and Separating the Same from Saturated Hydrocarbons," U.S. Patent 5,365,011 (1994).
- Rege, S. U., Padin, J., Yang, R. T., "Olefin/Paraffin Separations by Adsorption: π -Complexation vs. Kinetic Separation" *AIChE, J.*, 44, 799 (1998).

- Rege, S. U., Yang, R. T., "Propane/Propylene separation by pressure swing adsorption: sorbent comparison and multiplicity of cyclic steady states," *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1139 (2002).
- Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, New York (1984).
- Ruthven, D. M., S. Farooq and K. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, Inc., USA (1994).
- Schweich, D., and J. Villermaux, "The Preparative Chromatographic Reactor Revised," *Chem. Eng. J.*, 24, 99 (1982a).
- Schweich, D., and J. Villermaux, "Model for Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexane in a Chromatographic Reactor: Comparison of Theory and Experience," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21, 47 (1982b).
- Schweich, D., and J. Villermaux, "Evidence for a Transient Promoting Catalytic Effect in a Chromatographic Reactor," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21, 55 (1982c).
- Sun, Y. M., and S. J. Khang, "Catalytic Membrane for Simultaneous Chemical Reaction and Separation Applied to a Dehydrogenation Reaction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1136 (1988).
- Tondeur, D. and P. C. Wankat, "Gas Purification by Pressure Swing Adsorption," *Sep. Purif. Meth.*, 14, 157 (1985).
- Tonkovich, A. L. Y., and R. W. Carr, "A Simulated Counter current Moving Bed Chromatographic Reactor for the Oxidative Coupling of Methane: Experimental Results," *Chem. Eng. Sci.*, 49, 4647 (1994a).

- Tonkovich, A. L. Y., and R. W. Carr, "Modelling of the Simulated Counter current Moving Bed Chromatographic Reactor for the Oxidative Coupling of Methane," *Chem. Eng. Sci.*, 49, 4657 (1994b).
- Tsotis, T. T., A. M. Champagnie, S. P. Vasileiadis, Z. D. Zraka, and R. G. Minet, "Packed Bed Catalytic Membrane Reactor," *Chem. Eng. Sci.*, 47, 2903 (1992).
- Turnock, P. H., and R. H. Kadlec, "Separation of Nitrogen and Methane via Periodic Adsorption," *AIChE J.*, 17, 335 (1971).
- Uemia, S., N. Sato, H. Ando, and E. Kikuchi, "The Water Gas Shift Reaction Assisted by a Palladium Membrane Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 585 (1991).
- Vaporciyan, G. G., and R. H. Kadlec, "Equilibrium-Limited Periodic Separation Reactors," *AIChE J.*, 33, 1334 (1987).
- Vaporciyan, G. G., and R. H. Kadlec, "Periodic Separation Reactors: Experiments and Theory," *AIChE J.*, 35, 831 (1989).
- Vaporciyan, G. G., A. Annapragada, and E. Gualari, "Rate Enhancements and Quasi-Periodic Dynamics Suring Forced Concentration Cycling of CO and O₂ over Supported Pt-SnO₂," *Chem. Eng. Sci.*, 43, 2957 (1988).
- Wu, J. C. S., T. E. Gerdes, J. L. Pszczolowski, R. Bhave, and P. K. T. Liu, "Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene Using Commercial Ceramic Membranes as Reactors," *Sep. Sci. Tech.*, 25, 1489 (1990).
- Yang, R. T., Kikkinides, E. S., "New Sorbents for Olefin/Paraffin Separations by Adsorption via π -Complexation," *AIChE J.*, 41, 509 (1995).
- Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, USA (1987).

Capítulo 3

Aplicações com gPROMS

Neste capítulo, são ilustrados alguns aspectos do sistema de modelagem realizado com gPROMS, o qual foi utilizado como uma ferramenta para a resolução de equações diferenciais parciais, utilizando um exemplo simples para a simulação do processo de Adsorção com Modulação da Pressão Rápido (RPSA) com o uso de uma coluna de adsorção para a separação do oxigénio do ar. Porém, processos químicos são frequentemente plantas complexas compostas de um número grande de unidades elementares, daí que foi utilizado um sistema mais sofisticado que foi baseado no esquema proposto por Zhang et al. (1998) com o objectivo de incorporar outros equipamentos além da coluna, tais como válvulas e tanques para ilustrar essa funcionalidade do gPROMS.

3.1 - O que é gPROMS?

gPROMS, é um pacote computacional avançado de uso geral para a modelagem, simulação e optimização de processos, desenvolvido durante a década de 90 (Barton, 1992), por CPSE - *Center for Process Systems Engineering*, no Imperial College, Londres. Ele permite aos projectistas de processos e ao pessoal de operações quantificar o projecto de processos e a operação de um processo como não era possível anteriormente, conduzindo a aumentos reais na economia do capital financeiro e em custos operacionais. Além de ser amplamente reconhecido como o melhor pacote de simulação em sua classe, foi projectado para ser um ambiente de simulação que pode se feita em seu próprio direito, e uma ferramenta de simulação que pode ser embutida em aplicações para serem comercializadas, ou pode ser combinada com outra aplicação para prover uma ferramenta para o entendimento de projectos e de operações.

gPROMS já foi avaliado e usado extensivamente por várias principais companhias produtoras de substâncias químicas, de alimentos, de produtos pessoais, e por indústrias contratantes. Uma grande variedade de aplicações foi completada com sucesso, indo desde a modelagem de processos completos descontínuos e os seus respectivos procedimentos operacionais, até ferramentas de apoio de decisão para aplicações em tempo real. Também está sendo utilizado para a pesquisa e ensino em muitos departamentos universitários em todo o mundo.

São distinguidos dois tipos fundamentais de entidade de modelagem: MODEL, ou seja, o modelo que descreve as leis da física, da química ou da biologia que governam o comportamento intrínseco de um sistema, enquanto que TASK (tarefa) descreve as acções externas e perturbações impostas no modelo. Um terceiro tipo de entidade, PROCESS, é o processo formado por uma tarefa (TASK) que faz a condução de um modelo (MODEL) com um pouco de informação adicional, como as condições iniciais e as condições de fronteira. Como resultado, uma simulação é definida como a execução de um processo.

Resumidamente, um modelo de gPROMS inclui duas partes:

- O modelo físico e químico, escrito como um conjunto de equações na linguagem de modelagem gPROMS. Estas relações são tipicamente uma cópia directa das equações para a unidade como elas apareceriam em papel.
- As tarefas, que são os procedimentos operacionais e acções de controlo impostas no modelo, escrito na linguagem com procedimento de alto nível em gPROMS. Um modelo escrito em gPROMS pode incorporar facilmente cálculos provenientes de pacotes computacionais externos, tais como pacotes de propriedades físicas ou o modelo do usuário, e gPROMS pode trocar dados com aplicações externas através de uma variedade de modos.

gPROMS permite a escolha do método numérico para resolver a equação diferencial parcial ou o sistema de equações diferenciais parciais. A Tabela 3.1 lista os métodos numéricos disponíveis actualmente e a ordem de aproximação para cada método.

Tabela 3.1 - Métodos numéricos para sistemas distribuídos em gPROMS (Fonte: Manual de utilização do gPROMS, 1998)

Método numérico	Ordem
Método de diferenças finitas centradas	2, 4, 6
Método de diferenças finitas para trás	1, 2
Método de diferenças finitas para frente	1, 2
Método de diferenças finitas Upwind-parcial	2
Método da colocação ortogonal em elementos finitos	2, 3, 4

O usuário especifica o integrador a ser usado para a solução das Equações Diferenciais Algébricas (DAE). DASOLV é o integrador por defeito, e está baseado na formulação de diferenciação para trás (BDF) com tamanho do passo variável/ordem variável. Esse método provou ser eficiente para uma gama extensiva de problemas. Porém, os solvers de BDF perdem a estabilidade com certos tipos de problemas (altamente oscilatório) e eles não são muito eficientes para problemas com descontinuidades frequentes. Um integrador de Equações Diferenciais Algébricas alternativo (SRADAU) também está disponível. Ele provou ser eficiente para a solução de problemas que surgem da discretização de Equações Diferenciais Parciais Algébricas com condições fortemente advectivas e modelos com descontinuidades frequentes.

O usuário pode especificar também o solver para a solução de equações algébricas lineares LASolver (MA28 ou MA48). MA48 é o solver pré-definido. Além de mudar o solver, vários parâmetros podem ser fixados pelo usuário.

Abaixo apresenta-se a especificação dos parâmetros internos usados por MA28 junto com os valores predefinidos. A explicação destes parâmetros é apresentada a seguir.

```
[ "PrintLevel" := -1,
  "PivotStabilityFactor" := 0.1,
  "ExpansionFactor" := 4,
  "MaxStructures" := 6,
  "MaxStructuresMemory" := 100000 ];
```

PrintLevel - Um número inteiro na gama [-1,6].

Controla a quantidade de informação gerada pelo solver de álgebra linear. Um valor de -1 resulta em nenhuma informação, e +6 na máxima informação que é emitida.

PivotStabilityFactor - Um número real na gama [0,1].

Controla o equilíbrio entre minimizar a criação de não-zero elementos novos durante a factorização da matriz (*PivotStabilityFactor* = 0) e estabilidade numérica (*PivotStabilityFactor* = 1).

ExpansionFactor – Um número inteiro de valor 1 ou maior.

A quantidade de espaço que o gPROMS aloca para a factorização da matriz ao começo de uma computação é determinada por:

ExpansionFactor x (número de elementos não zero na matriz)

gPROMS ampliará este armazenamento automaticamente em uma fase posterior durante a computação se a distribuição original for insuficiente. Porém, se a quantidade de armazenamento precisasse de uma computação particular conhecida a priori, normalmente será mais eficiente reservar esse valor desde o começo especificando um valor apropriado para o ExpansionFactor.

MaxStructures - Um número inteiro de valor 0 ou maior.

Uma simulação dinâmica tipicamente envolve a factorização de várias matrizes de várias estruturas diferentes. A implementação de MA28 em gPROMS permite a opção de armazenar informação em uma ou mais estruturas encontradas durante a simulação para a possível reutilização em uma fase posterior da simulação se é requerida novamente a factorização de uma matriz com uma dessas estruturas. Isto pode melhorar a eficiência do controlo das discontinuidades à custa de exigências de memória significativamente mais altas. O parâmetro *MaxStructures* é um limite superior no número de estruturas distintas que podem ser armazenadas durante qualquer uma simulação.

MaxStructureMemory - Um número inteiro de valor 0 ou maior.

Este é uma fronteira superior do número de variáveis locais inteiras que podem ser usadas como parte do esquema de armazenamento da estrutura descrita acima.

Agora apresenta-se a especificação dos parâmetros internos usados por MA48 junto com os valores predefinidos, bem como a sua explicação.

```
[ "PrintLevel" := -1,  
  "PivotStabilityFactor" := 0.1,  
  "ExpansionFactor" := 4,  
  "FullSwitchFactor" := 0.5,  
  "PivotSearchDepth" := 3,  
  "BLASLevel" := 3,  
  "MinBlock" := 1 ] ;
```

PrintLevel – Igual a MA28.

PivotStabilityFactor – Igual a MA28.

ExpansionFactor – Igual a MA28.

FullSwitchFactor – Um número real na gama [0,1].

O solver linear MA48 tem uma opção de trocar uma matriz de álgebra linear cheia em qualquer fase durante o processo de factorização da matriz se a proporção de elementos não-zero que permanecem a ser factorizados na matriz exceder um limite especificado. Isso pode ser ajustado pelo parâmetro *FullSwitchFactor*.

PivotSearchDepth - Um número inteiro de valor 0 ou maior.

Controla o número de colunas dentro qual a procura de um elemento pivô apropriado durante uma factorização. Geralmente, um número mais alto resultará numa selecção de pivô numericamente mais estável, às custas do tempo de computação mais alto. Se o *PivotSearchDepth* é fixado como zero, MA48 usará uma técnica especial para encontrar o melhor pivô.

BLASLevel – Um número inteiro de valor 1, 2 ou 3.

MA48 faz uso do Sistema de Álgebra Linear Básico (BLAS) para as operações de vector e de matriz. BLAS é organizado em três níveis diferentes, em ordem crescente de sofisticação dos serviços oferecidos. O parâmetro *BLASLevel* especifica o nível a ser usado por MA48.

MinBlock - Um número inteiro de valor 1 ou maior.

MA48 faz para uso da triangularização do bloco como meio de apressar a factorização e solução de sistemas lineares. Este parâmetro especifica o tamanho mínimo do bloco a ser considerado neste contexto.

3.2 – Separação do O₂ do Ar através de RPSA

A adsorção com modulação da pressão (PSA) tornou-se uma operação industrial importante para separação de misturas gasosas. Os processos de PSA incluem o processo com múltiplos leitos comercialmente estabelecido, o processo de ciclo rápido (RPSA) com um único leito, e bombagem paramétrica da pressão (Yang, 1987; Ruthven et al., 1994). O processo de RPSA é o mais simples em operação, e ainda oferece produtividade do adsorvente relativamente alta para algumas separações (Jones e Keller, 1981; Pritchard e Simpson, 1986).

O processo de RPSA baseia-se no aumento da produtividade através do aumento da taxa de alimentação e da diminuição do tempo de ciclo. A primeira publicação para um RPSA foi apresentada por Turnock e Kadlek (1971) para separar nitrogénio de metano. Jones e Keller (1981) apresentaram um RPSA operado com um tempo de ciclo com menos de 1 minuto, visto que os processos de PSA convencionais passam de 10 minutos ou mais. Esta redução no tempo de processo favorece a produtividade do sistema à custa de uma mais baixa pureza no produto. Neste sentido, o RPSA está direccionado aos casos onde a produtividade alta a uma gama de pureza intermediária é requerida.

Com o objectivo de um primeiro contacto com gPROMS, fez-se a simulação da separação do oxigénio do ar utilizando o processo de adsorção com modulação da pressão rápido. Essa separação é simulada segundo o esquema operacional proposto por Pritchard e Simpson (1986).

O RPSA simulado é um processo com três etapas mostrado esquematicamente na Figura 3.1. O leito, empacotado com zeólito 5A, mede 0.61 cm de comprimento e tem 38 mm de diâmetro. O tamanho médio das partículas do adsorvente utilizado era de 200 μ m, com densidade de 817kg/m³. A porosidade do leito era de 0,32.

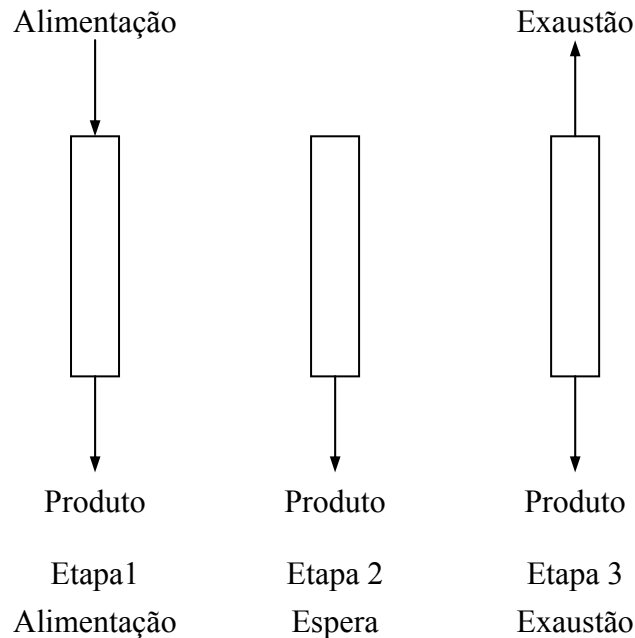


Figura 3.1 – RPSA de 3 etapas para separação de O₂ do ar

3.2.1 Modelagem Matemática

O modelo matemático utilizado para descrever a coluna se baseia nas seguintes suposições:

- i) O leito opera isotermicamente;
- ii) Não ocorre variação radial de concentração no leito;
- iii) A fase fluida obedece a lei dos gases ideais;
- iv) Ocorre dispersão axial do fluido no leito;
- v) A queda de pressão no leito é descrita pela lei de Darcy; e
- vi) A taxa de transferência de massa é descrita por uma modelo de força motriz linear.

Este modelo de coluna (Nilchan e Pantelides, 1998) é uma versão simplificada do modelo mais sofisticado apresentado por Lu et al (1993).

Balanco de Massa: O balanço de massa para o componente i no leito de adsorvente é:

$$\varepsilon_t \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + \varepsilon_b D_{ax} \frac{P}{RT} \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (3.1)$$

onde u é a velocidade superficial do gás, C_i é a concentração da fase gasosa do componente i , y_i é a fracção molar do componente i , D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial, P é a pressão, R é a constante universal do gás ideal, T é a temperatura, ρ_b é a densidade do leito, q_i é a concentração da fase sólida (em moles de adsorvente por kg de sólido), e ε_t é a porosidade total do leito $\varepsilon_t = \varepsilon_b + \varepsilon_p(1 - \varepsilon_b)$, onde ε_b representa porosidade do leito e ε_p a porosidade da partícula.

Taxa de Adsorção: A taxa de adsorção é aproximada por um modelo de força motriz linear (Glueckauf, 1947):

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(m_i p_i - q_i) \quad (3.2)$$

com:

$$k_i = \frac{15}{r_p^2} \frac{(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p D_p}{\rho_b m_i RT \tau_p} \quad (3.3)$$

onde m_i é o declive da isotérmica linear, r_p é o raio da partícula e τ_p é o factor de tortuosidade da partícula, e o coeficiente de difusão D_p é determinado por (Ruthven, 1984):

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \quad (3.4)$$

onde D_k e D_m são os coeficientes de difusão de Knudsen e molecular respectivamente. D_m é proporcional ao inverso da pressão P de acordo com a teoria cinética de Chapman-Enskog (Bird et al., 1960), enquanto D_k não depende da pressão P .

Lei do Gás Ideal

$$P = RT \sum_{i=1}^c C_i \quad (3.5)$$

Equação de Darcy para pressão

$$u = \frac{d_p^2}{180\mu} \frac{\varepsilon_b^3}{(1 - \varepsilon_b)^2} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (3.6)$$

3.2.2 Resultados

Os resultados obtidos através da simulação do processo de separação de oxigénio do ar através de um RPSA de três etapas proposto por Pritchard e Simpson (1986) com os dados apresentados na Tabela 3.2, estão apresentados a seguir.

Tabela 3.2 – Dados para a simulação do RPSA (Pritchard e Simpson, 1986)

Descrição	Valor
Diâmetro da partícula, μm	200
Comprimento do leito, m	0.61
Tempo de ciclo, s	5.5
Pressão da alimentação, bar	1.68
Diâmetro do poro, Å	1200
Coefficiente de dispersão axial, m^2/s	3×10^{-3}
Porosidade do adsorvente	0.55
Porosidade do leito	0.35
Densidade do leito, kg/m^3	817
Factor de tortuosidade da partícula	2
Declive da isotérmica de Adsorção [N ₂ , O ₂], $\text{m}^2\text{mol}/\text{N kg}$	$[3.08 \times 10^{-6}, 1.43 \times 10^{-6}]$
Difusividade nos poros, D_p [N ₂ , O ₂], m^2/s	$[5.54 \times 10^{-6}, 4.30 \times 10^{-6}]$
Caudal de retirada do produto, l/min	0.25
Viscosidade do Gás, $\text{N s}/\text{m}^2$	1.8×10^{-5}
Temperatura de alimentação do gás, K	300

O sistema de equações diferenciais parciais foi resolvido utilizando-se gPROMS com o método da colocação ortogonal em elementos finitos, com polinómio de 3ª ordem. Foram utilizados 20 elementos para a dimensão espacial. Utilizou-se o integrador de Equações Diferenciais Algébricas SRADAU e o MA28 LAsolver para a solução de equações algébricas lineares.

A Figura 3.2 apresenta o perfil de pressão no topo do leito. Pode-se observar uma boa previsão dos dados experimentais através da simulação para cada uma das etapas deste ciclo. A Figura 3.3 apresenta o perfil de pressão no fundo da coluna, e neste caso observa-se também uma boa previsão do simulador. A Figura 3.4 apresenta os dados experimentais obtidos por Pritchard e Simpson (1986) para pureza % de oxigénio em função da pressão de alimentação. Os dados indicam que maiores concentrações de oxigénio no produto podem ser obtidas com o uso de maiores pressões de alimentação. Observa-se que com o aumento da pressão da alimentação há uma diferença entre os resultados experimentais e as simulações, o que pode ser explicado pela utilização de um modelo isotérmico, que utiliza uma força motriz linear para a transferência de massa no interior das partículas, e pela utilização da Equação de Darcy para pressão.

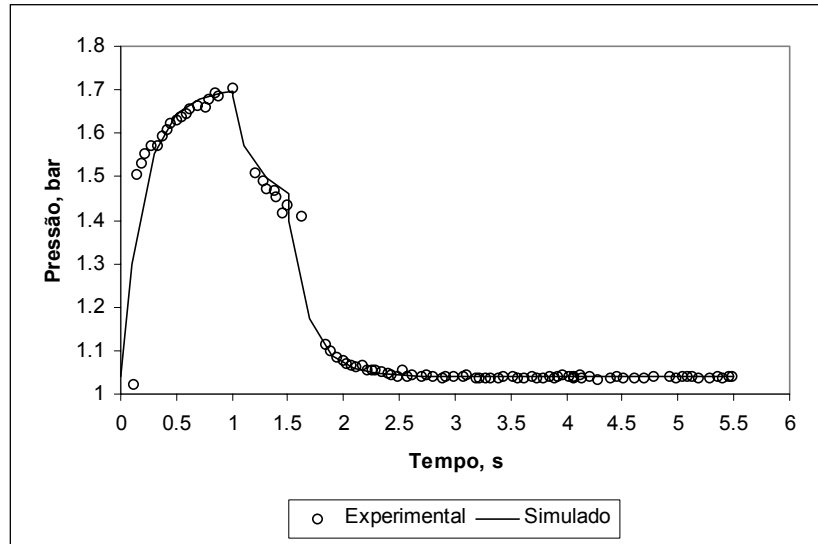


Figura 3.2 – Perfil da pressão no topo do leito
(Resultados experimentais de Pritchard e Simpson, 1986)

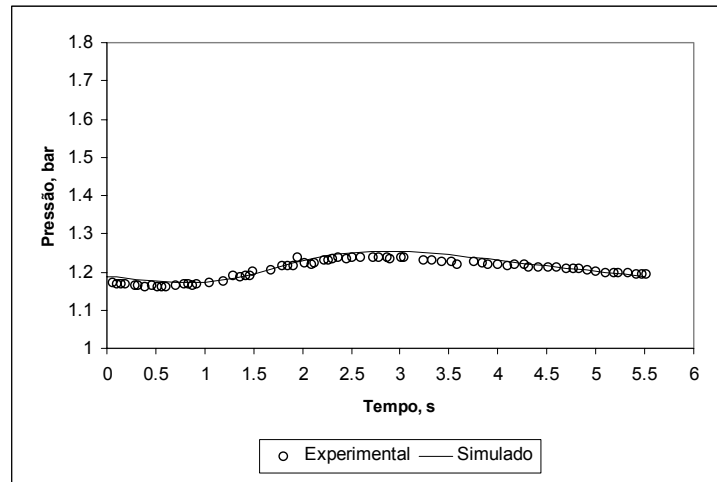


Figura 3.3 – Perfil da pressão no fundo do leito
(Resultados experimentais de Pritchard e Simpson, 1986)

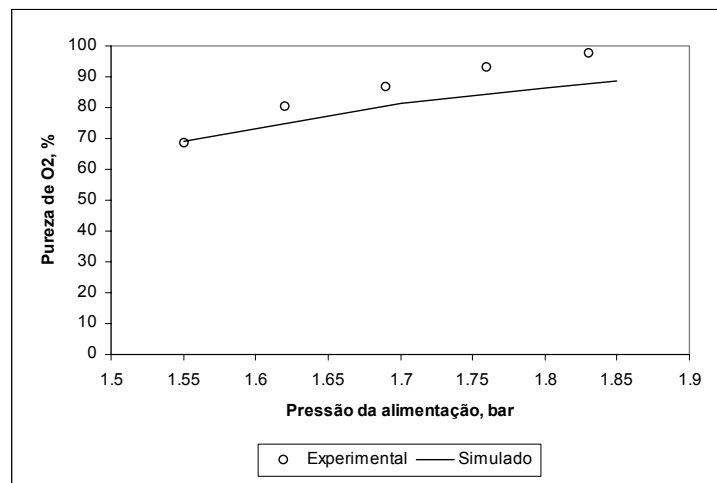


Figura 3.4 – Pureza de oxigênio em função da pressão de alimentação
(Resultados experimentais de Pritchard e Simpson, 1986)

3.3 – Separação da mistura CO₂/N₂ através de RPSA

Com o objectivo de implementar o conceito de correntes utilizado em gPROMS, decidiu-se utilizar um sistema em que, além da coluna de adsorção, fossem utilizados outros equipamentos, a saber, válvulas e tanques. Baseado no trabalho experimental apresentado por Zhang et al. (1998), para a separação da mistura gás carbónico/azoto utilizando o processo de adsorção com modulação da pressão rápido, mostrado esquematicamente na Figura 3.5, foi construído um modelo matemático para este processo de RPSA, o qual inclui a modelagem matemática para a coluna, para as válvulas e para os reservatórios.

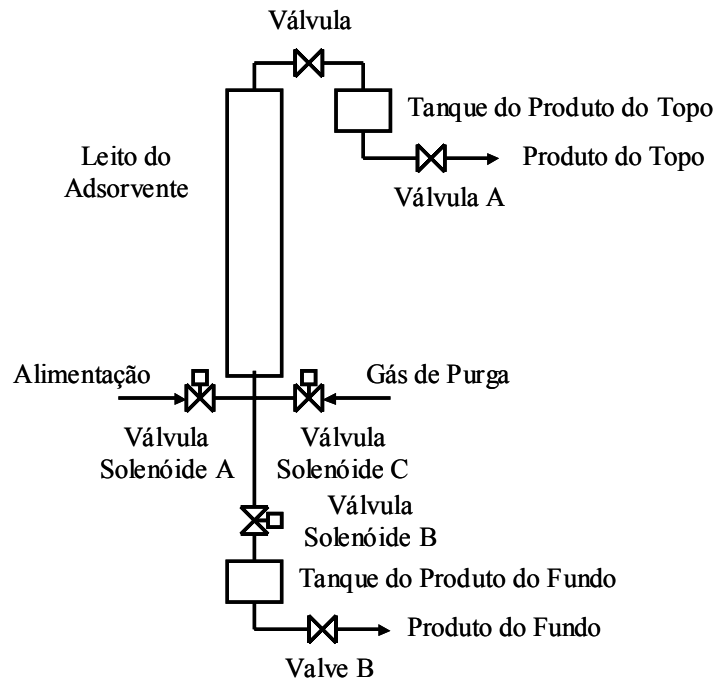


Figura 3.5 – Diagrama esquemático para o RPSA proposto por Zhang et al. (1998)

Zhang et al. (1998) apresentaram dados experimentais de um novo processo de RPSA com um leito para separar uma mistura de N_2 - CO_2 para aumentar o rendimento do componente mais fortemente de adsorvido, CO_2 , como produto. O leito de adsorvente contém sílica gel macroporosa como adsorvente. O CO_2 é mais fortemente adsorvido do que o N_2 , enquanto a mistura de gasosa passa pelo leito. Um produto rico em N_2 pode ser obtido no topo do leito, e um produto rico em CO_2 pode ser colectado do fundo quando o leito for despressurizado e dessorvido. Os caudais dos tanques do topo e do fundo são controlados através de duas válvulas A e B, respectivamente. A alimentação é composta por 81% de N_2 e de 19% de CO_2 , e a sua pressão é controlada em 10bar. A temperatura de operação é $30^\circ C$. O ciclo é composto de três etapas:

1. Adsorção – As válvulas solenóide B e C estão fechadas e a válvula solenóide A está aberta, e assim o gás de alimentação entra no leito. Nesta etapa acontece adsorção selectiva.
2. Purga – As válvulas solenóide A e B estão fechadas e a válvula solenóide C está aberta, e um gás contendo a mesma composição do produto de fundo entra para o leito.
3. Dessorção – As válvulas solenóide A e C estão fechadas e a válvula solenóide B está aberta, e o gás sai da coluna em direcção ao tanque do produto do fundo. Ocorre despressurização e dessorção.

As etapas de Adsorção, Purga e Dessorção são melhor observadas nas Figuras 3.6 a, b, c, respectivamente.

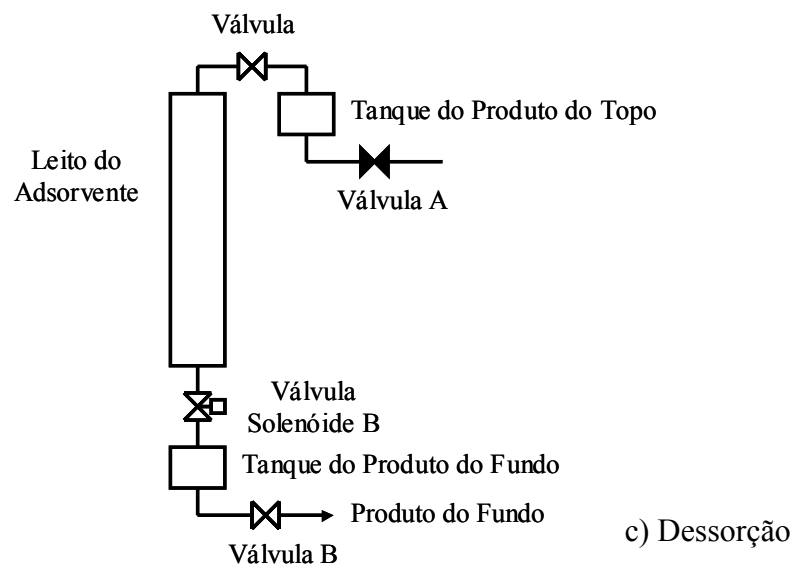
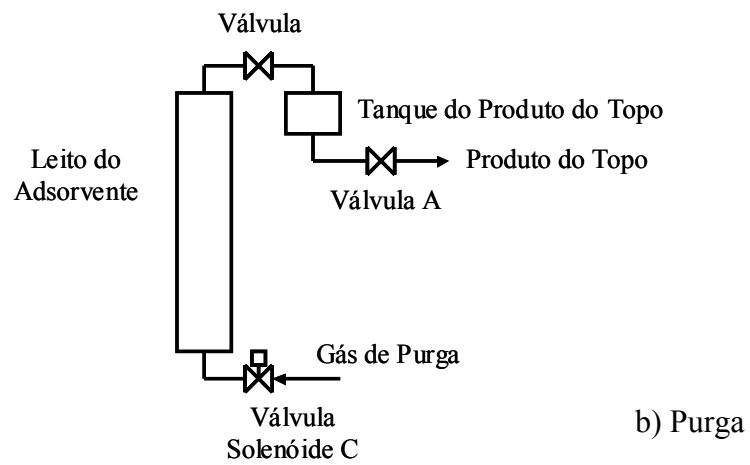
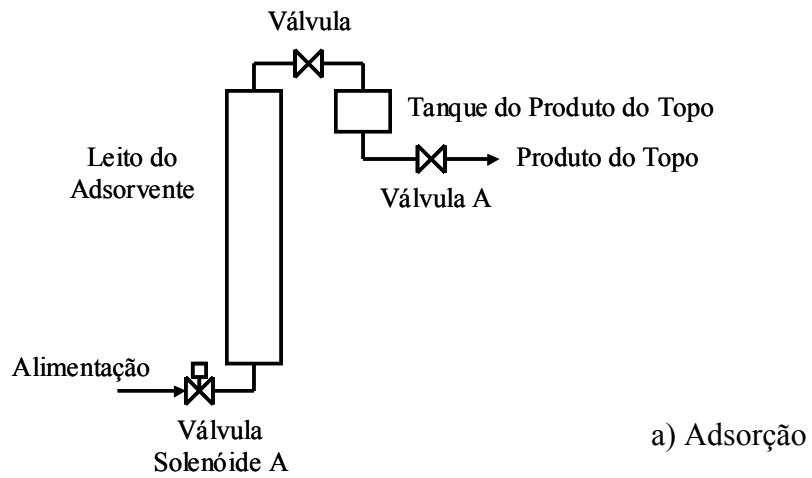


Figura 3.6 – Etapas do ciclo proposto por Zhang et al. (1998)

3.3.1 Modelagem Matemática

3.3.1.1 Equações para a Coluna

Utilizamos um modelo simples para a simulação do processo de RPSA para a separação da mistura N₂/CO₂, o qual está apresentado na Tabela 3.5. As condições de fronteira para a coluna são mostradas na Tabela 3.6. Neste sistema a coluna é conectada aos reservatórios do produto do topo e do fundo; assim, o balanço de massa para os reservatórios e equações de válvula devem ser incluídos no modelo matemático completo.

Tabela 3.5 – Equações para a coluna

Balanço de Massa	$\varepsilon_t \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ax} \frac{P}{RT} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t}$
Taxa de Adsorção	$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (m_i p_i - q_i)$
Isotérmica de equilíbrio	$q_i^* = m_i p_i$
Parâmetro de Transferência de Massa	$k_i = \frac{15}{r_p^2} \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\rho_b m_i RT} \frac{\varepsilon_p D_p}{\tau_p}$
Lei do Gás Ideal	$P = RT \sum_{i=1}^c C_i$
Equação de Darcy para pressão	$u = \frac{d_p^2}{180\mu} \frac{\varepsilon_b^3}{(1 - \varepsilon_b)^2} \frac{\partial P}{\partial z}$

Tabela 3.6 – Condições de fronteira para a coluna no processo de RPSA

<i>Etapa de Adsorção</i>	<i>Etapa de Purga</i>	<i>Etapa de Dessorção</i>
<i>Z=0</i>		
$P = P_{feed}$	$P = P_{purga}$	$P = P_{T_{fundo}}$
$u \left[C_i - y_{alim i} \frac{P_{alim}}{RT_{alim}} \right] = \varepsilon_b D_{ax} C \frac{\partial y_i}{\partial z}$	$u \left[C_i - y_{purga i} \frac{P_{purga}}{RT_{purga}} \right] = \varepsilon_b D_{ax} C \frac{\partial y_i}{\partial z}$	$\left[C_i - y_{T_{topo} i} \frac{P_{T_{topo}}}{RT_{T_{topo}}} \right] = \varepsilon_b D_{ax} C \frac{\partial y_i}{\partial z}$
<i>Z=L</i>		
$P = P_{T_{topo}}$	$P = P_{T_{topo}}$	$P = P_{T_{topo}}$
$\frac{\partial y_i}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial y_i}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial y_i}{\partial z} = 0$

3.3.1.2. Equações dos Reservatórios

Balço de Massa Global

$$V_T \frac{\partial C_T}{\partial t} = Q_{T_{Top}} C - Q_{T_{Bot}} C_T \quad (3.7)$$

Balço de Massa para o Componente

$$V_T \frac{\partial C_{Ti}}{\partial t} = Q_{T_{Top}} C_i - Q_{T_{Bot}} C_{Ti} \quad (3.8)$$

onde o V_T é o volume do tanque, C_{Ti} é a concentração do componente i no tanque, $Q_{T_{Top}}$ é o caudal no tanque do topo, e $Q_{T_{Bot}}$ é o caudal no tanque do fundo.

3.3.1.3. Equações das Válvulas

As equações das válvulas foram definidas em função da direcção do fluxo. Por exemplo, durante a etapa de alimentação, o fluxo se dá da esquerda para a direita, como mostrado na Figura 1.

$$Q_{Válvula} = C_v \sqrt{P_{Esquerda} - P_{Direita}} \quad (9)$$

As outras situações são mostradas na Figura 3.7.

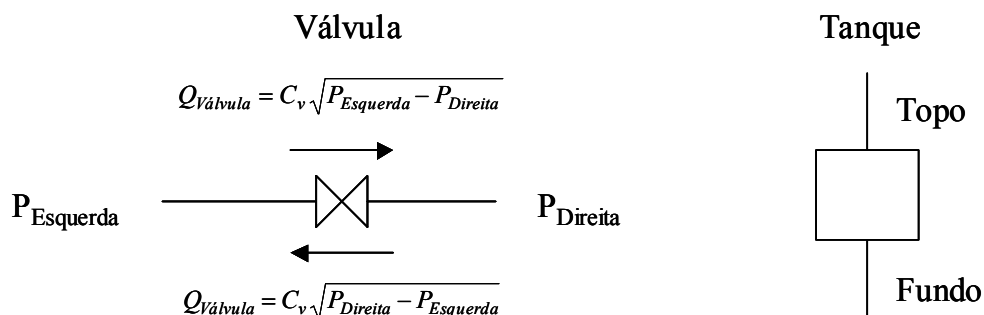


Figura 3.7 – Convenções para o sentido dos caudais nas válvulas e nos reservatórios.

3.3.2. Resultados

Para a resolução do sistema de equações diferenciais parciais utilizou-se gPROMS com o método da colocação ortogonal em elementos finitos, com polinómio de 3ª ordem, com 20 elementos para a dimensão espacial. As equações diferenciais algébricas foram integradas com SRADAU e as equações algébricas lineares foram resolvidas com o LAsolver MA28.

São mostradas as condições de operação usadas nas simulações apresentadas nesta secção na Tabela 3.4 (Zhang et al., 1998), e os parâmetros complementares são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 – Parâmetros da instalação de RPSA (Zhang, 1998)

Item	Valor
Comprimento do leito, m	1.60
Diâmetro do leito, m	0.020
Volume do tanque do produto do fundo, m ³	0.00294
Massa de adsorvente em cada leito, Kg	0.235
Porosidade do leito	0.356
Composição da alimentação	81% N ₂ , 19%CO ₂
Pressão da alimentação, bar	10
Temperatura de operação, °C	30
Densidade do leito, kg/m ³	738
Diâmetro médio da partícula, µm	200

Seguindo-se a operação descrita anteriormente, a pressão no tanque dos produtos do topo é mantida alta ao final da etapa de dessorção. No início da etapa de adsorção seguinte, a pressurização do topo e do fundo ocorrerão por causa do gás de refluxo no tanque do topo e da corrente de alimentação no fundo do leito. A corrente de alimentação passa então para dentro do leito em direcção ao tanque do topo, sendo acompanhada com adsorção selectiva, e um gás rico em N₂ é colectado no tanque do topo assim como o produto da etapa de adsorção. Então a etapa de adsorção termina e a etapa de fluxo do fundo inicia.

O gás do fluxo do fundo contém os mesmos componentes que o produto do fundo, isto é, CO₂ enriquecido. O gás do fluxo do fundo fluindo através do leito empurra o gás rico em N₂ que está nos vazios do leito em direcção ao topo do leito, e o N₂ adsorvido será substituído por CO₂ no gás do fluxo do fundo porque o CO₂ está sendo adsorvido mais fortemente do que o N₂. Desse modo, a pureza do CO₂ dessorvido deve ser a mais alta tanto quanto possível.

Na etapa de dessorção, ocorre despressurização e o gás dessorvido e o gás no vazio do leito flui na direcção inversa para dentro do tanque do fundo como produto rico em CO₂. Uma pequena quantidade do produto do topo é admitido no topo da coluna para purgar o gás dessorvido dos vazios do leito ao final da dessorção, assim o leito é despressurizado à baixa pressão através de uma rápida despressurização.

Tabela 3.5 – Parâmetros para a simulação de RPSA

Item	Valor
Número de Peclet	140
Coefficiente de dispersão axial, m ² /s	1x10 ⁻³
Tempo espacial, s	17.90
Diâmetro dos poros, m	1x10 ⁻⁶
Porosidade do adsorvente	0.486
Factor de tortuosidade da partícula	2
Declive da isotérmica de adsorção de N ₂ , m ² mol/N.kg	5.65x10 ⁻⁷
Declive da isotérmica de adsorção de CO ₂ , mol/kg.bar	1.89x10 ⁻⁶
Difusividade nos poros, D _p [N ₂ ,CO ₂], m ² /s	[5.54x10 ⁻⁶ ,4.00x10 ⁻⁶]
Viscosidade do gás, N.s/m ²	1.8x10 ⁻⁵

A Tabela 3.6 apresenta os resultados experimentais para as condições de operação correspondentes. Observa-se na Tabela 3.6 que a pressão no tanque do topo é variável.

A recuperação do CO₂ é calculada por:

$$\text{Rec\%} = \frac{(Q_{\text{Fundo}} - Q_{\text{Purga}})y_{\text{CO}_2 \text{ Fundo}}}{(Q_{\text{Fundo}} - Q_{\text{Purga}})y_{\text{CO}_2 \text{ Fundo}} + Q_{\text{Topo}}y_{\text{CO}_2 \text{ Topo}}} * 100$$

O numerador desta equação é a quantidade de CO₂ que é colectada como produto no reservatório do fundo menos a quantidade de CO₂ que é introduzida na etapa de purga. O denominador é composto pela quantidade de CO₂ colectado no reservatório do fundo, menos a quantidade que é usada para a etapa de purga e mais a quantidade que é colectada no reservatório do topo.

Tabela 3.6 – Sumário dos dados experimentais (Zhang et al., 1998).

Ítem	
Pressão da alimentação, bar	10
Tempo de ciclo, s	10.5
Pressão no tanque do topo, bar	3.2 ~ 5
Pressão no tanque do fundo, bar	1.0
Pureza do CO ₂ no produto do fundo, %	89.5
Recuperação do CO ₂ , %	70
Produtividade, kg CO ₂ 100%/kg adsorvente*dia	1.95

O primeiro passo para este estudo de simulação foi a curva de ruptura com um só componente de azoto e de gás carbónico. Elas são mostradas nas Figuras 3.8, 3.9 e 3.10, respectivamente, que foram geradas pelo simulador. Elas foram obtidos como o diagrama esquemático mostrado na Figura 3.6a, tendo em consideração apenas o tanque da alimentação, a coluna e o reservatório do topo. Para a ruptura de N₂, mostrada na Figura 3.8, o leito e o tanque do topo só continham CO₂. Então o gás de alimentação contendo 81% de N₂ e 19% de CO₂ foi passado na coluna a 10 bar e 303K. Pode ser observado o efeito da menor pressão no tanque do topo naquela figura em relação a pressão da coluna. Para a ruptura de CO₂, mostrada na Figura 3.9, o leito e o tanque de topo só continham N₂. Então o gás de alimentação contendo 81% de N₂ e 19% de CO₂ foi introduzido na coluna a 10 bar e 303.15K. Pode ser observado também que a pressão no tanque do topo naquela figura é inferior à pressão no topo da coluna devido a existência de uma válvula para a conexão do topo da coluna com o reservatório do topo. Para a curva de ruptura multicomponente contendo N₂ e CO₂, apresentada na Figura 3.10, foi introduzido na coluna o gás de alimentação contendo 81% de N₂ e 19% de CO₂ a 10 bar e

303.15K. Os resultados obtidos permitem observar também que a pressão no tanque do topo naquela figura é inferior a pressão da coluna.

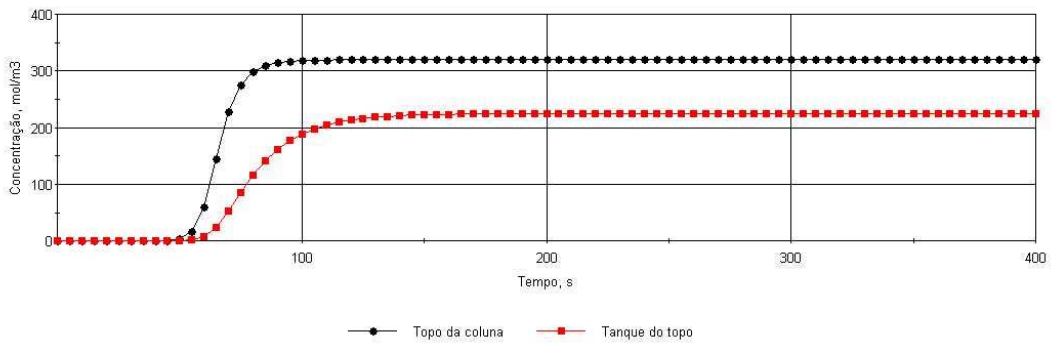


Figura 3.8 – Curva de ruptura para N₂

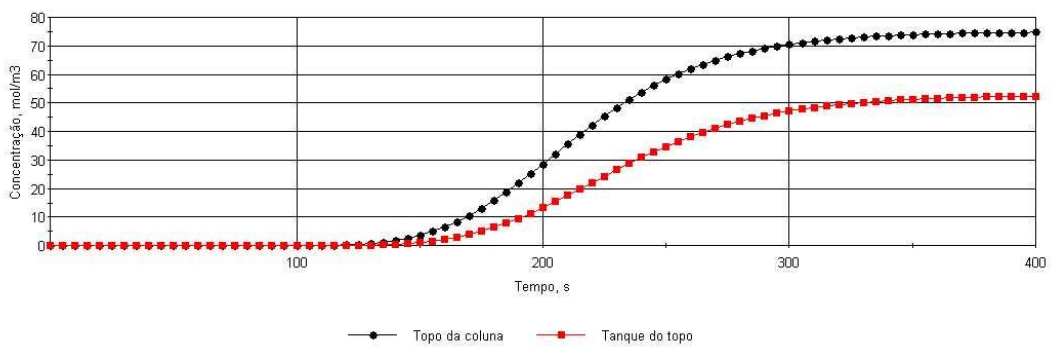


Figura 3.9 – Curva de ruptura para CO₂

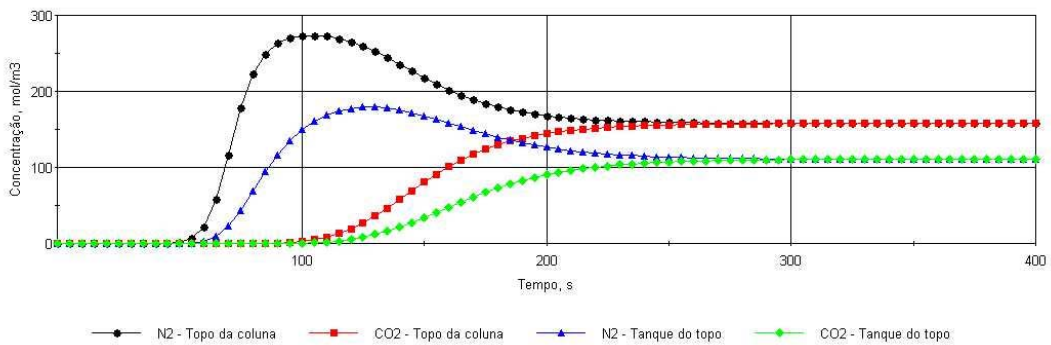


Figura 3.10 – Curva de ruptura para N₂ e CO₂

Os resultados para o transiente da concentração de N_2 durante o primeiro ciclo é mostrada na Figura 3.11. Os círculos representam o N_2 no fundo da coluna, os quadrados representam o N_2 no topo da coluna. A linha corresponde à concentração de N_2 no reservatório do topo. Pode-se observar que a concentração de N_2 é alta na etapa de adsorção, e na etapa de purga a concentração de N_2 na alimentação é baixa porque esta corrente é rica em CO_2 . Na etapa de dessorção, a concentração de N_2 deve ser baixa, porque ele é o componente menos adsorvido, e pretende-se colectar um produto rico em CO_2 , e não há interesse de N_2 no produto do fundo. O transiente da concentração de N_2 é mostrada na Figura 3.13, e com mais detalhes nas Figuras 3.15a,b,c,d. O comportamento observado na Figura 3.13 é o do componente menos adsorvido em uma curva de ruptura bicomponente.

A Figura 3.12 mostra os detalhes do primeiro ciclo para o CO_2 . Os círculos representam o CO_2 no fundo da coluna, os quadrados representam o CO_2 no topo da coluna e a linha corresponde à concentração de CO_2 no reservatório do topo. Pode-se observar na etapa de adsorção que a concentração de CO_2 é baixa, e na etapa de purga a concentração de CO_2 é alta porque esta corrente é rica em CO_2 . Na etapa de dessorção é colectado o CO_2 no fundo da coluna porque há interesse em colectar um produto rico em CO_2 no fundo da coluna. A Figura 3.14 mostra o transiente da concentração de CO_2 . São mostrados os resultados para a concentração de CO_2 como função do tempo com mais detalhes nas Figuras 3.15e,f,g,h. Observa-se aqui também o comportamento observado em uma curva de ruptura para o componente mais adsorvido em uma mistura bicomponente. Isso poderia ser evitado com a utilização de uma caudal inferior, pois não é o objectivo deste experimento a colecta de um produto rico em gás carbónico no topo da coluna.

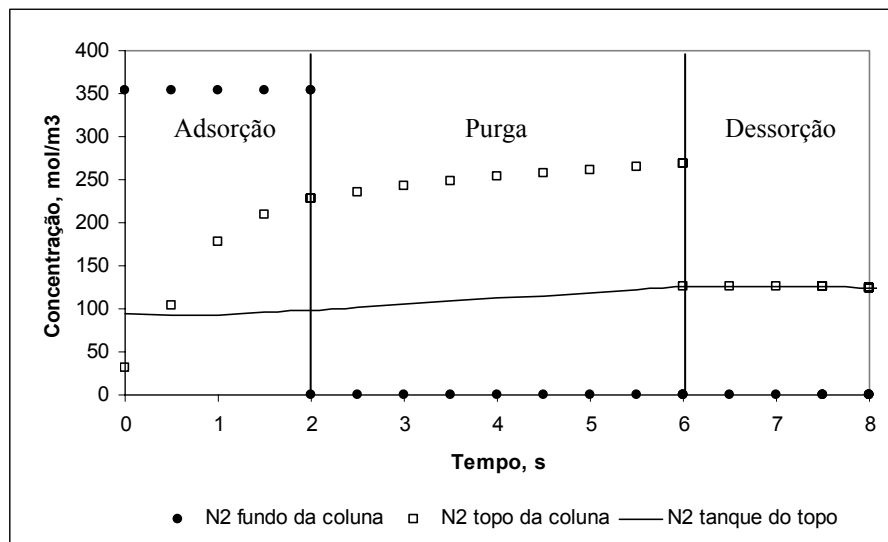


Figura 3.11 – Concentração de N₂ durante o primeiro ciclo

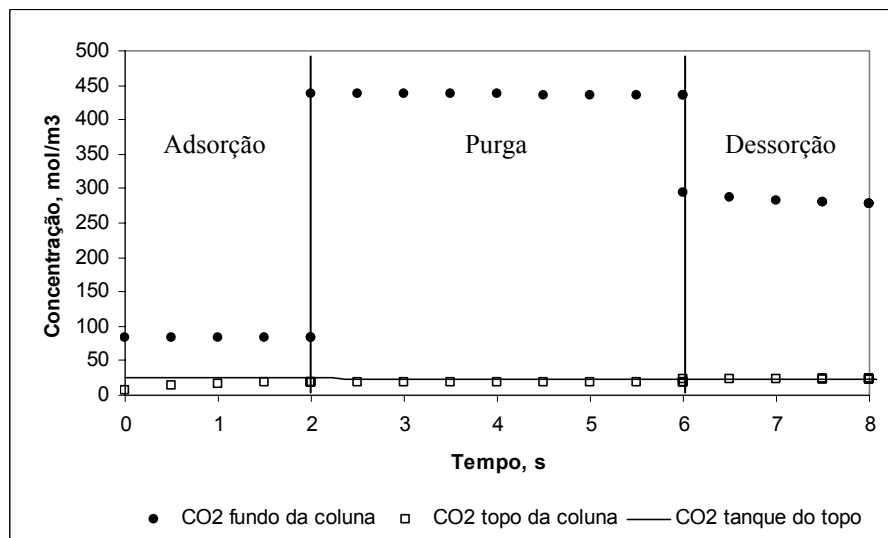
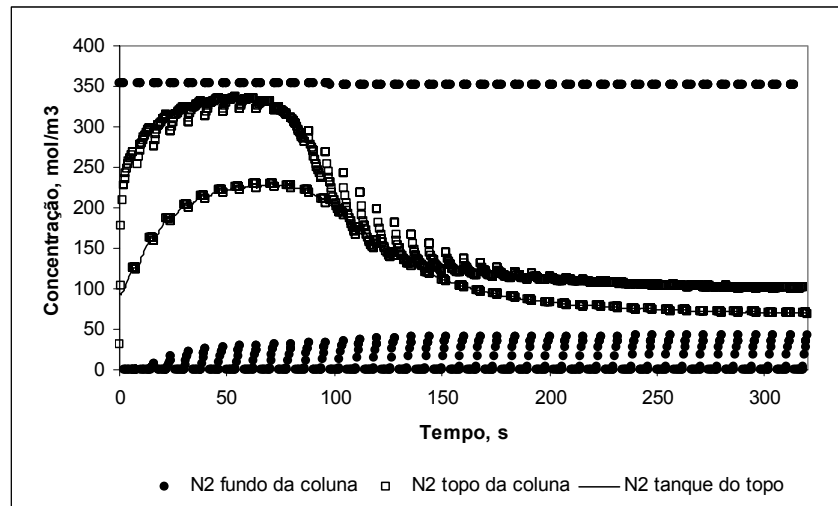
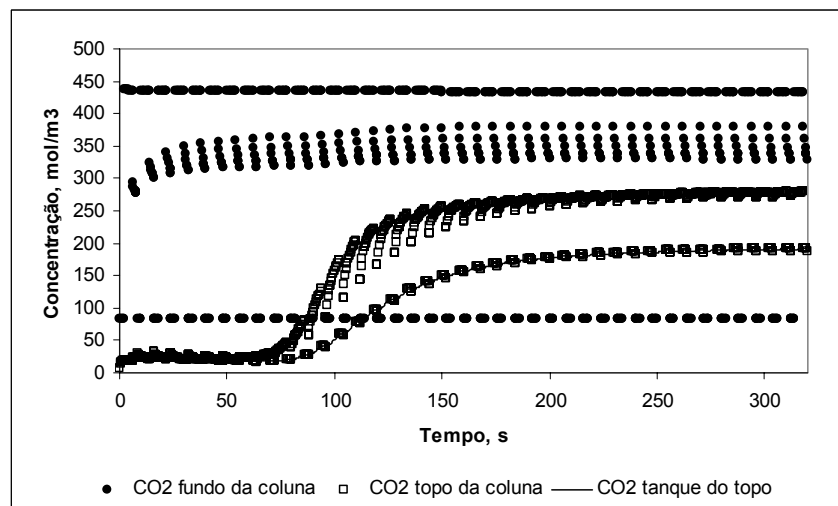


Figura 3.12 – Concentração de CO₂ durante o primeiro ciclo

Figura 3.13 – Transiente da concentração de N₂Figura 3.14 – Transiente da concentração de CO₂

A Figura 3.16 apresenta os perfis de concentração de N₂ e CO₂ para os ciclos 1, 2, 10 e 20. Na Figura 3.16a pode-se ver o perfil de concentração de azoto durante o primeiro ciclo, na Figura 3.16b pode-se ver o perfil de concentração de azoto durante o segundo ciclo, as Figuras 3.16c e 3.16d mostram os perfis de concentração de azoto para o décimo e vigésimo, respectivamente. A Figura 3.16e mostra o perfil de concentração para o gás carbónico para o primeiro ciclo e a Figura 3.16f mostra o perfil de concentração para o gás carbónico durante o segundo ciclo. As Figuras 3.16g e 3.16h mostram o perfil de concentração de CO₂ para o décimo e vigésimo ciclos, respectivamente.

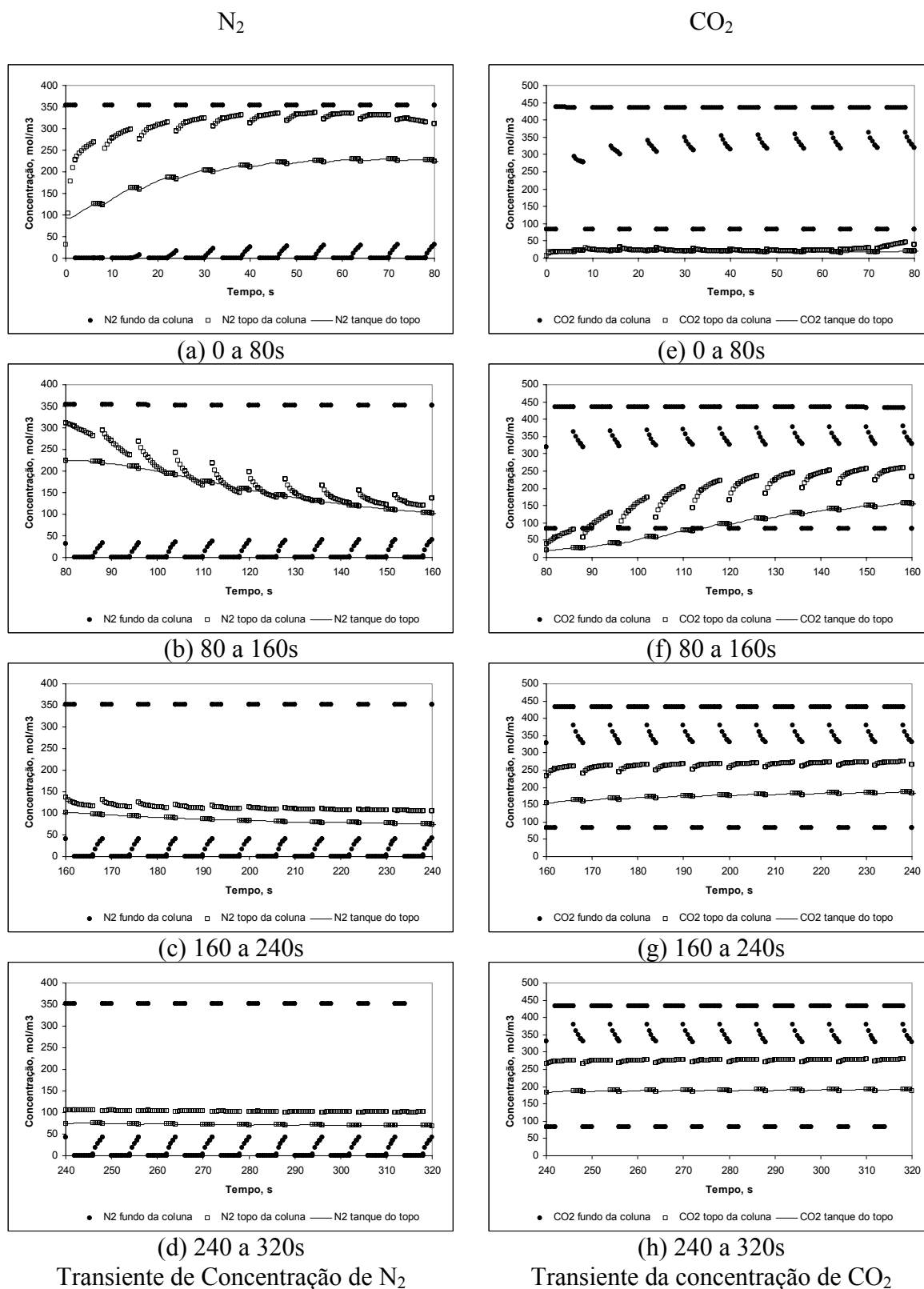


Figura 3.15 – Transiente de concentração de N_2 e CO_2

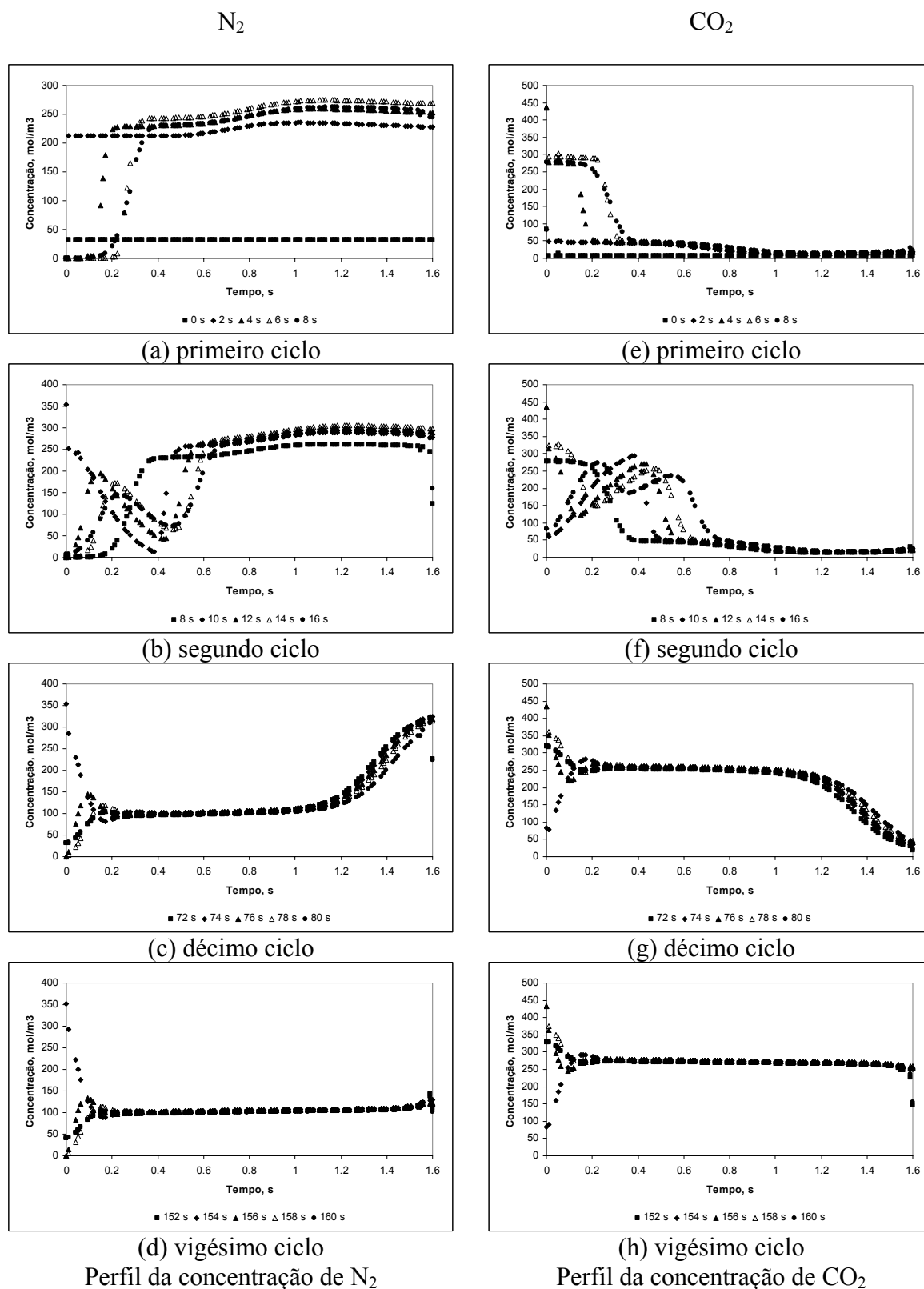


Figura 3.16 – Perfil da concentração de N_2 e CO_2

São mostrados os transientes de pressão durante o primeiro ciclo na Figura 3.16, e são mostrados os transientes de pressão até o 30º ciclo na Figura 3.17. As Figuras 3.18a,b,c,d apresentam os transientes de pressão em maiores detalhes. É mostrado o fluxo de gás no topo de coluna na Figura 3.19, e o gás flui no fundo de coluna é mostrado na Figura 3.20. A Recuperação de CO_2 é 48% e pureza de CO_2 é 93.5%.

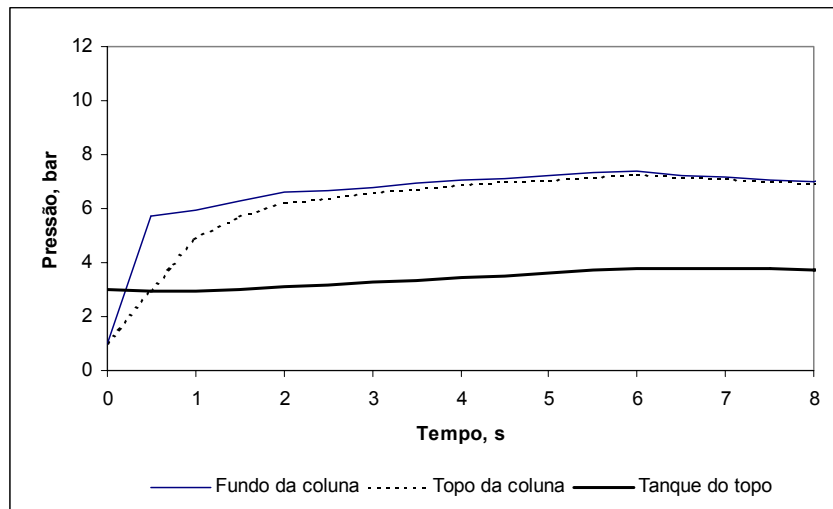


Figura 3.17 – Transiente da pressão para o primeiro ciclo

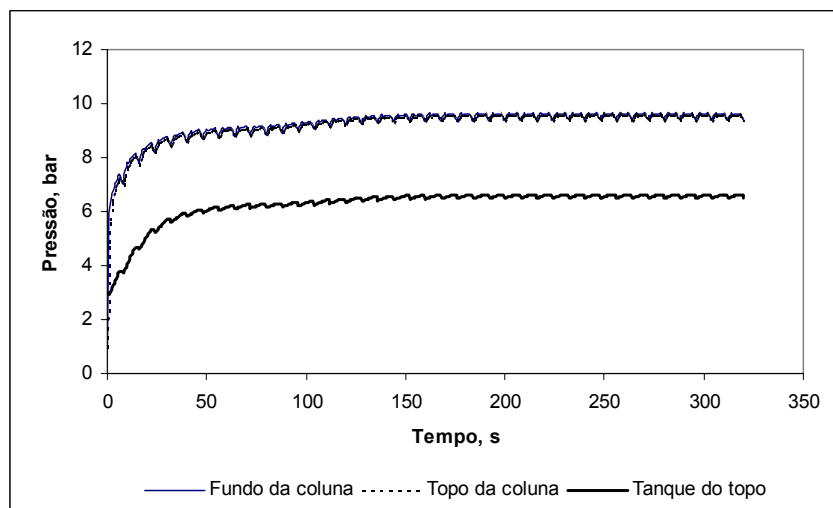
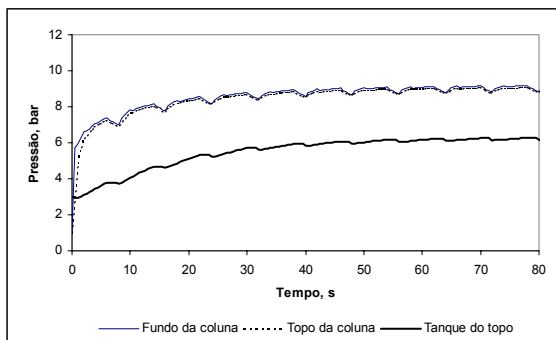
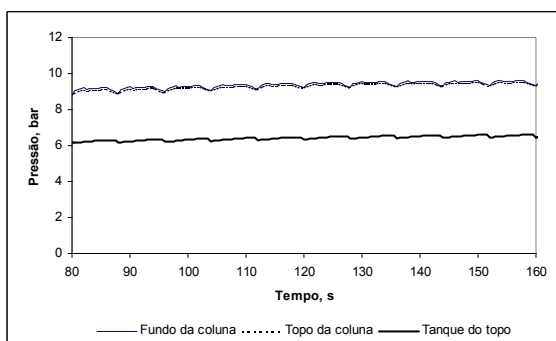


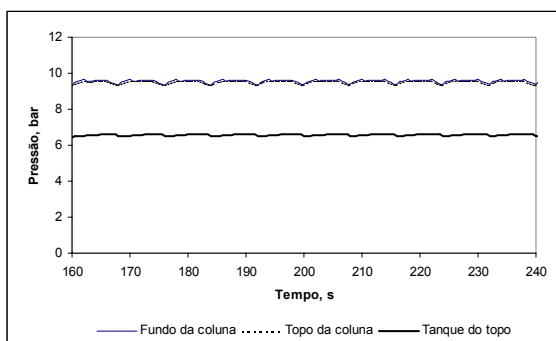
Figura 3.18 – Transiente da pressão



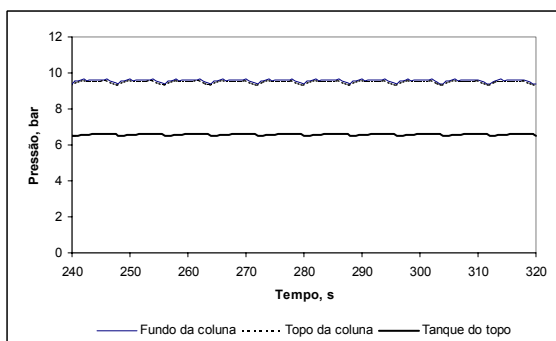
(a) 0 a 80s



(b) 80 a 160s



(c) 160 a 240s



(d) 240 a 320s

Figura 3.19 – Transiente da pressão

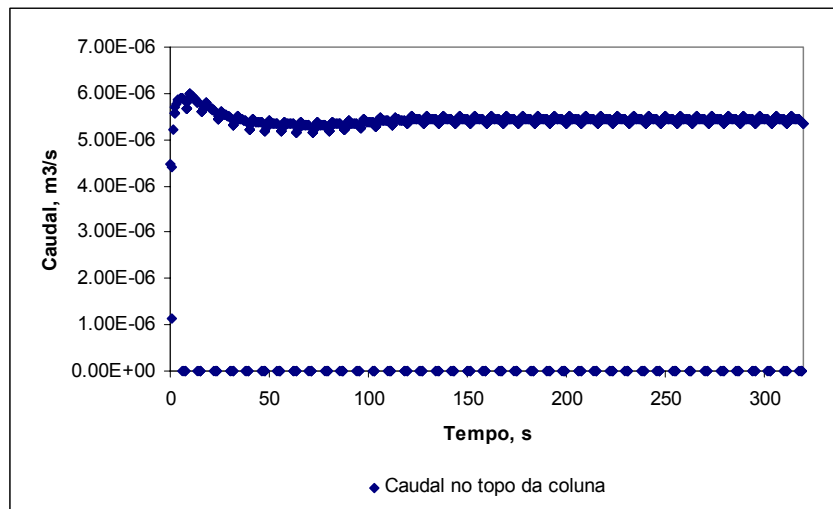


Figura 3.20 – Caudal de gás no topo da coluna

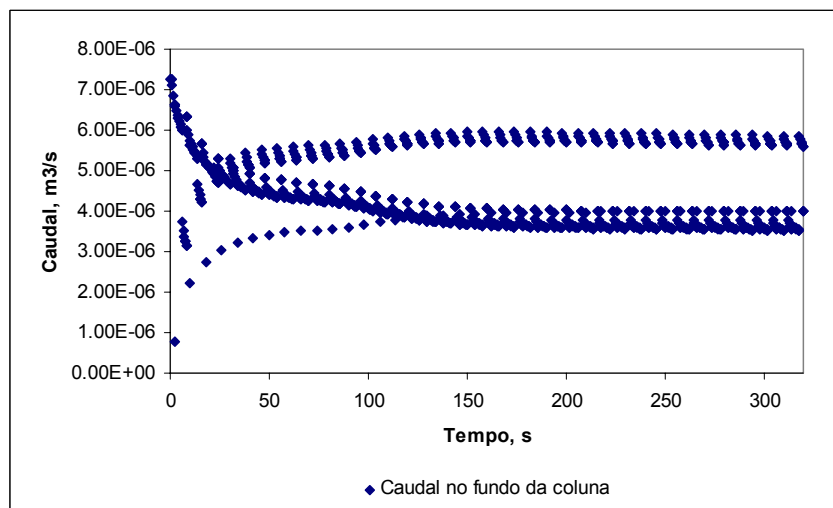


Figura 3.21 – Caudal de gás no fundo da coluna

Conclusões

Neste capítulo apresentou-se o pacote computacional gPROMS para a solução das equações diferenciais parciais. Pode verificar-se a versatilidade do gPROMS que apresenta uma estrutura de programação simples composta por diversos módulos (descrição do modelo, das condições de fronteira e das condições iniciais, tarefas a serem executadas, e execução do projecto global envolvendo um ou mais equipamentos). gPROMS apresenta uma linguagem de programação simples e não apresentou problemas na solução de equações algébricas acopladas a equações diferenciais parciais, o que muitas vezes é uma dificuldade em outras linguagens de programação. Esta situação foi testada no exemplo da separação de O₂ a partir do ar por RPSA.

A conectividade de equipamentos tais como colunas, reservatórios e válvulas, como ilustrado no processo de separação da mistura CO₂/N₂ é de fácil implementação através do fluxo das variáveis entre os equipamentos.

gPROMS é uma ferramenta útil para a resolução de problemas onde existe a necessidade da resolução de equações diferenciais parciais, e pode-se facilmente estender a solução para uma coordenada além da axial, por exemplo a coordenada radial.

Notação

C_i	é a concentração da fase gasosa do componente i , mol/m ³
C_T	é a concentração total no tanque, mol/m ³
C_{Ti}	é a concentração do componente i no tanque, mol/m ³
C_v	é o coeficiente da válvula
D_{ax}	é o coeficiente de dispersão axial, m ² /s
D_k	é o coeficiente de difusão de Knudsen, m ² /s
D_m	é o coeficiente de difusão de molecular, m ² /s
D_p	é a difusividade nos poros, m ² /s
k_i	é coeficiente de transferência de massa, s ⁻¹
m_i	é o declive da isotérmica linear, m ² mol/N kg
P	é a pressão, Pa
P_{alim}	é a pressão da alimentação, Pa
$P_{Direita}$	é a pressão à direita da válvula, Pa
$P_{Esquerda}$	é a pressão à esquerda da válvula, Pa
P_{feed}	é a pressão na etapa de alimentação, Pa
p_i	é a pressão parcial do componente i , Pa
P_{purga}	é a pressão na etapa de purga, Pa
$P_{T_{fundo}}$	é a pressão no tanque do fundo, Pa
$P_{T_{topo}}$	é a pressão no tanque do topo, Pa
q_i	é a concentração da fase sólida para o componente i , mol de adsorvente/kg de sólido
q_i^*	é a concentração da fase sólida em equilíbrio para o componente i , mol de adsorvente/kg de sólido
Q_{Fundo}	é o caudal volumétrico no produto do fundo da coluna, m ³ /s
Q_{Purga}	é o caudal volumétrico na etapa de purga, m ³ /s
$Q_{T_{Bot}}$	é o caudal volumétrico no fundo do tanque, m ³ /s
Q_{Topo}	é o caudal volumétrico no produto do topo da coluna, m ³ /s

$Q_{T_{Top}}$	é o caudal volumétrico no topo do tanque, m^3/s
$Q_{Válvula}$	é o caudal volumétrico na válvula, m^3/s
Rec%	é a recuperação de CO_2 , %
R	é a constante universal do gás ideal, $J/mol.K$
r_p	é o raio da partícula, m
t	é o tempo, s
T	é a temperatura, K
T_{alim}	é a temperatura da etapa de alimentação, K
T_{purga}	é a temperatura da etapa de purga, K
$T_{T_{topo}}$	é a temperatura no tanque do topo, K
u	é a velocidade superficial do gás, m/s
V_T	é o volume do tanque, m^3
y_{alim_i}	é a fracção molar do componente i na alimentação
$y_{CO_2_{Fundo}}$	é a fracção molar de CO_2 no produto do fundo
$y_{CO_2_{Topo}}$	é a fracção molar de CO_2 no produto do topo
y_i	é a fracção molar do componente i
y_{purga_i}	é a fracção molar do componente i na etapa de purga
$y_{T_{topo}_i}$	é a fracção molar do componente i no tanque do topo
z	é a coordenada axial, m

Letras gregas

ρ_b	é a densidade do leito
ε_t	é a porosidade total do leito
ε_b	é a porosidade do leito
ε_p	é a porosidade da partícula
τ_p	é o factor de tortuosidade da partícula
μ	é a viscosidade do gás, $N.s/m^2$

Referências

- Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley International Edition, Singapore (1960).
- Barton, P. I., “The modelling and simulation of combined discrete/continuous processes,” PhD. Thesis, University of London (1992).
- Glueckauf, E. J. I. Coates, “Theory of Chromatography. Part IV. The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatograms and on the Effectiveness of Separation”, *Journal of Chemical Society*, 1315 (1947).
- gPROMS Introductory User’s Guide, Release 1.0 – 1 June 1998 – Process System Enterprise.
- Jones, R. L. and G. E. Keller, “Pressure-Swing Parametric Pumping - A New Adsorption Process,” *J. Sep. Proc. Technol.*, 2, 17 (1981).
- Lu, Z.P., J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues and M.D. LeVan, “Simulation of a Three-Step One-Column Pressure Swing Adsorption Process”, *AIChE. J.*, 39, 1483 (1993).
- Nilchan, S., C. C. Pantelides, “On the Optimization of Periodic Adsorption Processes”, *Adsorption*, 4, 113 (1998).
- Pritchard, C. L., G. K. Simpson, “Design of an Oxygen Concentrator Using the Rapid Pressure-Swing Adsorption Principle”, *Chem. Eng. Res. Dev*, 64, 467 (1986).
- Ruthven, D. M., S. Farooq and K. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, Inc., USA (1994).
- Turnock, P. H., and R. H. Kadlec, “Separation of Nitrogen and Methane via Periodic Adsorption,” *AIChE J.*, 17, 335 (1971).

Zhang, Z., J. Guan, and Z. Ye, "Separation of a Nitrogen-Carbon Dioxide Mixture by Rapid Pressure Swing Adsorption", *Adsorption*, 4, 173 (1998).

Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, USA (1987).

Capítulo 4

Adsorção em leito fixo

Neste capítulo, faz-se a descrição do modelo matemático utilizado para as simulações dos experimentos de adsorção de propano e propileno em leito fixo. O modelo matemático foi testado através da comparação com os experimentos de adsorção em leito fixo. Estes experimentos são importantes para a determinação das condições operatórias ótimas em um ciclo de adsorção com modulação da pressão, pois uma correcta modelagem matemática reduzirá o esforço experimental para a implementação de um ciclo em condições optimizadas.

Iremos apresentar também a análise da influência de diversos parâmetros, tais como a pressão de alimentação, composição da alimentação e da temperatura de operação.

4.1 – Modelo matemático para adsorção de propano e propileno em leito fixo

Uma coluna de adsorção real é dividida em três fases principais, como mostrado no Esquema 4.1 (Da Silva, 1999). A fase gás contém a mistura de alimentação a ser separada. São escritas as equações para o balanço de massa do componente, para o balanço de massa global, para o balanço de quantidade de movimento e para o balanço de energia para esta fase. Nesta fase há troca de massa e de energia com a fase sólida, e há troca de energia com a parede da coluna.

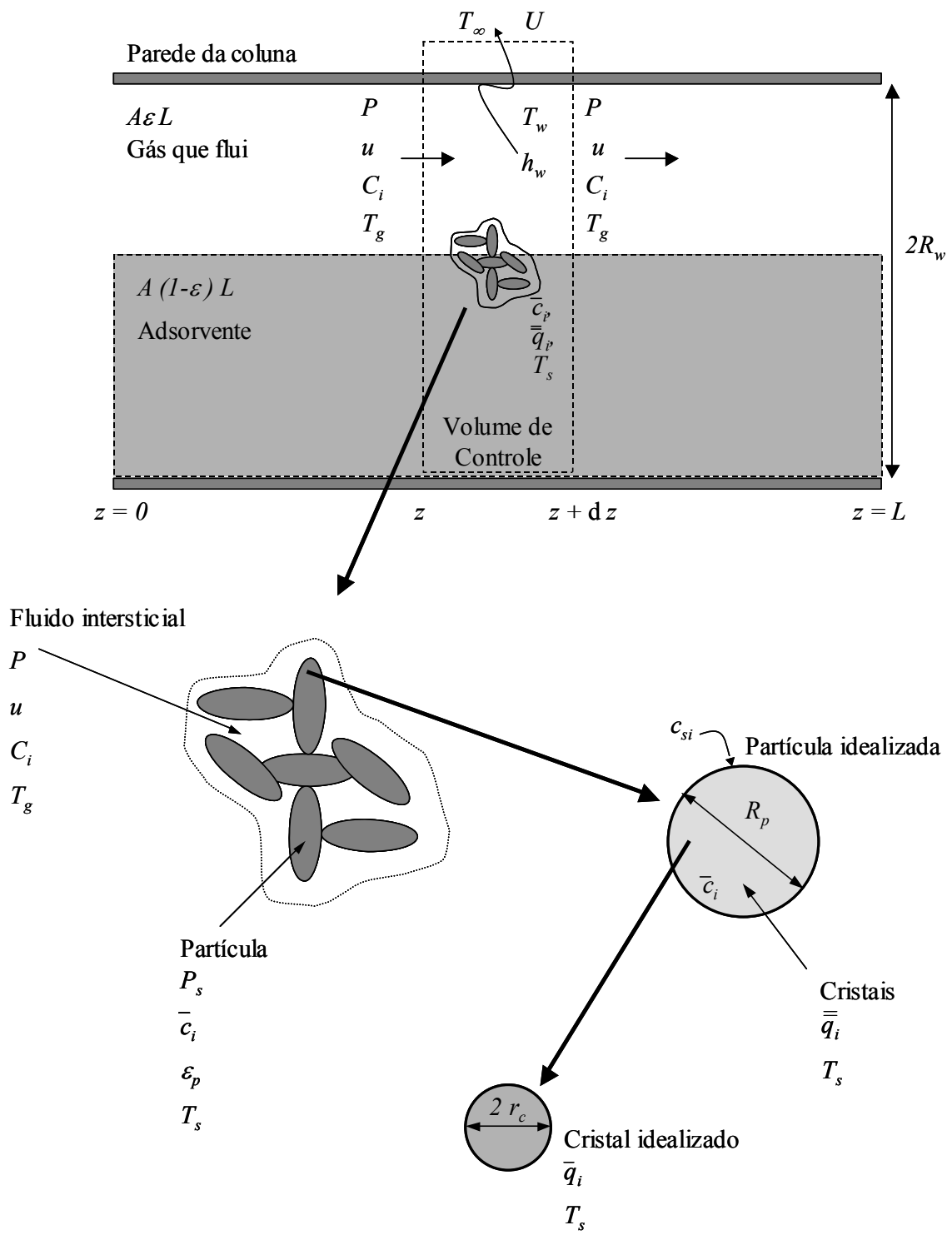
Na fase sólida, a mistura de gás que vem da fase gás externa interage com a superfície sólida de acordo com as equações governantes para transferência de massa entre a interface gás-sólido e gás-cristal dentro da partícula e de acordo também com o equilíbrio

termodinâmico. O sólido tem uma estrutura bidispersa do ponto de vista do balanço de massa, mas é uniforme com respeito a temperatura, isto é, o gás dentro da partícula está em equilíbrio térmico com o sólido e não há gradientes térmicos dentro da partícula. Aqui o balanço de massa para cada componente para a fase gás dentro da partícula e para o cristal são incluídos. Também o balanço de energia para a fase gás, para a fase adsorvida e para a fase sólida dentro da partícula são escritos. A fase sólida troca massa e energia com a fase gás.

A parede da coluna é o invólucro do leito fixo, onde há apenas intercâmbio de energia com a fase gás dentro da coluna e com o ambiente externo. Para esta fase é requerido apenas o balanço de energia.

Além disso, algumas restrições gerais são assumidas:

- A fase gás segue a lei do gás ideal em todos os lugares. Para as condições de operação comuns encontradas em leito fixo, as misturas de hidrocarbonetos até C4 e gases leves seguem de perto a lei do gás ideal (factor de compressibilidade em torno de 1.0);
- Os gradientes de massa, velocidade e térmicos são desprezáveis na direcção radial, assim são consideradas equações de balanço macroscópicas dimensionais que seguem a coordenada axial da coluna;
- A área da secção transversal é constante;
- A porosidade é uniforme na coluna;
- Ocorre dispersão axial do fluido no leito; e
- A taxa de transferência de massa é descrita por um modelo de força motriz linear.



Esquema 4.1 – Idealização do modelo de adsorção em leito fixo (Da Silva, 1999)

4.1.2 Equações para o balanço de massa

4.1.2.1 Balanço de massa para o componente

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon D_{zmi} C \frac{\partial Y_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial (u C_i)}{\partial z} - N_i \quad (4.1)$$

onde ε representa porosidade do leito, C_i é a concentração do componente i na fase gasosa, t é o tempo, z é a coordenada axial do leito, D_{zmi} é o coeficiente de dispersão axial para massa para o componente i , C é a concentração molar total do gás, Y_i é a fracção molar do componente i , u é a velocidade superficial do gás na direcção axial, N_i é a taxa de transferência molar da espécie i por unidade de volume do leito que é transferida entre a fase gás e a fase sólida e n é o número de componentes. A forma de N_i é dada pelo mecanismo de transferência de massa entre a fase gás e a fase sólida, a qual será mostrada mais adiante.

4.1.2.2 Balanço de massa global

O balanço de massa global pode ser obtido através da aplicação do somatório de todos os componentes da mistura ($i = 1, \dots, n$) na Equação 4.1

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} (u C) - \sum_{i=1}^n N_i \quad (4.2)$$

4.1.2.3 Balanço de massa para o componente i dentro da partícula

O balanço de massa para cada componente dentro da partícula é

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\bar{D}_{pi}}{R^\kappa} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^\kappa \frac{\partial c_i}{\partial R} \right) - \frac{\rho_p w_c}{\varepsilon_p} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}, \quad i=1, \dots, n \quad (4.3)$$

onde é assumido que não há convecção dentro da partícula e que a difusão dos poros pode ser estimada como função da concentração molar média, da temperatura e da pressão na

partícula sozinha. O termo κ é um parâmetro geométrico ($\kappa = 0$, partículas cúbicas; $\kappa = 1$, partículas cilíndricas e $\kappa = 2$, partículas esféricas), ρ_p é a densidade da partícula ($\rho_p = (1 - \varepsilon_p) \rho_s$, onde ρ_s é a densidade do sólido, constituída pelos cristais do adsorvente e pelo binder), ε_p é a porosidade da partícula, w_c é a porcentagem em peso de cristais na partícula, R é coordenada radial na partícula, c_i é a concentração molar dentro dos poros, y_i é a fracção molar na fase de gás dentro dos poros, D_{pi} é a difusão dos poros para o componente i , e \bar{q}_i é a concentração média da fase adsorvida (mole por unidade de massa do cristal), definida como

$$\bar{q}_i = \frac{3}{r_c^3} \int_0^{r_c} q_i r^2 dr \tag{4.4}$$

onde as partículas do cristal tem a geometria esférica.

$$\bar{D}_{pi} = \bar{D}_{pi}(\bar{c}_i, T_s, P_s) \tag{4.5}$$

$$\bar{c}_i = \frac{\kappa + 1}{R_p^{\kappa+1}} \int_0^{R_p} c_i R^\kappa dR \tag{4.6}$$

onde \bar{D}_{pi} é uma difusão de poro média para o componente i e \bar{c}_i é a concentração volumétrica molar média para o componente i .

A pressão dentro da partícula é calculada pela lei do gás ideal

$$P_s = c \mathfrak{R} T_s, \quad c = \sum_{i=1}^n c_i \tag{4.7}$$

onde P_s é a pressão do gás dentro da partícula, c é a concentração total de gás dentro da partícula, incluindo todos os componentes, \mathfrak{R} é a constante do gás ideal e T_s é a temperatura na partícula. Assume-se que a pressão, a temperatura e a concentração total de gás dentro da partícula são uniformes.

Para simplificar novamente o modelo, introduz-se uma segunda força motriz linear ao nível da partícula (Yang, 1987; Cen e Yang, 1989), que tem implicitamente a suposição de uma distribuição de concentração radial parabólica na partícula. Além disso, foi introduzida a suposição de concentração radial parabólica mais a condição de simetria no meio da partícula e igualdade de condição de fluxo na interface entre a partícula e o gás do *bulk*:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial R} \right|_{R=0} = 0 \quad (4.8)$$

$$-\varepsilon \bar{D}_{pi} \left. \frac{\partial c_i}{\partial R} \right|_{R=\bar{R}_p} = K_{mi} (C_i - c_{si}) \quad (4.9)$$

onde $c_{si} = c_i|_{R=\bar{R}_p}$ é a concentração molar do componente i na superfície da partícula e K_{mi}

é o coeficiente de transferência de massa externo para o mesmo componente, $\bar{R}_p = \frac{3V_p}{S_p}$ é

o raio hidráulico da partícula, V_p é o volume da partícula e S_p é a área superficial externa da partícula. Assim, a Equação 4.3 fica:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \frac{15\bar{D}_{pi}}{R_p^2} (c_{si} - \bar{c}_i) - \frac{\rho_p w_c}{\varepsilon_p} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}, \quad i=1, \dots, n \quad (4.10)$$

onde

$$\bar{q}_i = \frac{\kappa + 1}{R_p^{\kappa+1}} \int_0^{\bar{R}_p} \bar{q}_i R^\kappa dR \quad (4.11)$$

é uma segunda concentração média da fase adsorvida sobre a partícula. A Equação 4.10 só é válida quando o processo de operação obedecer a restrição $\bar{D}_{pi}t / \bar{R}_p^2 > 1.0$

Adicionalmente, a transferência de massa entre a fase gás externa e o gás intraparticular da partícula é juntada pela condição de fronteira dada pela Equação 4.9, sendo possível obter a seguinte expressão analítica para a concentração de gás da superfície:

$$c_{si} = \frac{Bi_{mi}c_i + \bar{c}_i}{Bi_{mi} + 1} \quad (4.12)$$

onde $Bi_{mi} = \frac{R_p K_{mi}}{5\varepsilon_p D_{pi}}$ é o número de Biot para massa para o componente i . A taxa volumétrica de transferência de massa N_i é definida como:

$$N_i = (1 - \varepsilon) a K_{mi} (C_i - \bar{c}_{si}) \quad (4.13)$$

Após as substituições na Equação 4.13, obtém-se:

$$N_i = (1 - \varepsilon) \frac{a K_{mi}}{Bi_{mi} + 1} (C_i - \bar{c}_i) \quad (4.14)$$

4.1.2.4 Balanço de massa para o componente i dentro do cristal

A equação de difusão sólida ao nível do cristal (Ruthven, 1984) é assumida como válida:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{ci} r^2 \frac{\partial q_i}{\partial r} \right), \quad q_i = q_i(r, R, t), \quad i=1, \dots, n \quad (4.15)$$

onde q_i é a concentração da fase adsorvida (mol por quilograma de cristal) para o componente i , D_{ci} é a difusividade do cristal para o componente i e r é a coordenada do cristal. Assumindo que a difusividade do cristal pode ser aproximada aos valores médios do parâmetro sobre a partícula $\bar{D}_{ci} \approx (\bar{D}_{ci}, \bar{q}_i, T_S)$, a Equação 4.15 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\bar{D}_{ci}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_i}{\partial r} \right), \quad \bar{D}_{ci} = \bar{D}_{ci}(\bar{q}_i, T_S), \quad i=1, \dots, n \quad (4.16)$$

Calculando a média sobre o cristal, a seguinte equação LDF é obtida:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{15 \bar{D}_{ci}}{r_c^2} (q_{si} - \bar{q}_i), \quad q_{si} \approx q_{si}^*(c_i, T_S, P_S), \quad i=1, \dots, n \quad (4.17)$$

válida para $\bar{D}_{ci}t/r_c^2 > 1,0$, e onde \bar{q}_i é a concentração média adsorvida no cristal para o componente i (veja a Equação 4.4) e q_{si}^* é a concentração adsorvida na superfície em equilíbrio com concentração da partícula c_i para o componente i . Calculando novamente a média da Equação 4.17 sobre a partícula, pode-se obter o seguinte balanço de massa:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{15 \bar{D}_{ci}}{r_c^2} (q_i^* - \bar{q}_i), \quad \bar{q}_i = \bar{q}_i(t), \quad q_i^* = q_i^*(c_i, T_S, P_S), \quad i=1, \dots, n \quad (4.18)$$

e q_i^* é a concentração adsorvida no equilíbrio como uma função da concentração média de gás dentro dos poros \bar{c}_i e \bar{q}_i é a concentração média adsorvida na partícula para o componente i (veja as Equações 4.6 e 4.11, respectivamente). Na Equação 4.18 está implícita a aproximação $\bar{q}_i^* = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{\bar{R}_p} q_{si}^*(c_i, T_S, P_S) R^2 dR \approx q_i^*(c_i, T_S, P_S)$ que só é exacta quando a concentração de gás na partícula ao longo da coordenada radial c_i , a temperatura da partícula T_s e a pressão P_s são uniformes na partícula.

A Equação 4.10 para o balanço de massa com difusão nos poros acoplada com a equação de difusão no cristal do sólido (4.18) constitui o “modelo de transferência de massa bidisperso” (Cen e Yang, 1989).

4.1.3 Balanço de quantidade de movimento

Aplicando-se o balanço das forças sobre o volume de controlo característico e levando-se o limite quando o tempo e o espaço tendem a zero, as equações para o balanço de quantidade de movimento podem ser expressas como (Bird et al., 1960; Sereno e Rodrigues, 1993):

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} = \frac{\partial(\rho |v|v)}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial z} + F_f \quad (4.19)$$

$$F_f = \frac{150 \mu (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2 d_p^2} v + \frac{1.75 (1 - \varepsilon) \rho}{\varepsilon d_p} |v|v$$

onde v é a velocidade intersticial ($v = u / \varepsilon$), ρ é a densidade do gás, ε é a porosidade do leito, P é a pressão local no leito, μ é a viscosidade do gás, d_p é o diâmetro da partícula, F_f é o factor de fricção de Ergun (Ergun, 1952).

4.1.4 Balanço de Energia

Neste trabalho iremos apresentar a formulação de um balanço de energia para cada fase e então acoplar a cada uma das outras fases através dos termos de transferência de energia no filme. Esse tipo de balanço é denominado “balanço de energia heterogéneo”.

4.1.4.1 Balanço de energia na fase do gás

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho \hat{U})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - \frac{\partial(u \rho \hat{U})}{\partial z} - \frac{\partial(u P)}{\partial z} + \dot{q}_s + \dot{q}_w \quad (4.20)$$

onde

$$\dot{q}_s = -(1 - \varepsilon) a h_f (T_g - T_s) \quad (4.21)$$

$$\dot{q}_w = -\frac{2h_w}{R_w}(T_g - T_w) \quad (4.22)$$

sendo \hat{U} a energia interna total da fase gás em base mássica, λ a condutibilidade térmica axial, T_g a temperatura do gás, h_f é o coeficiente de transferência de calor no filme entre o gás e a fase sólida, T_s é a temperatura da partícula, \dot{q}_s é a transferência de energia entre o gás e as partículas em termos volumétricos, h_w é o coeficiente de transferência de calor da parede entre o gás e a parede da coluna, T_w é a temperatura de parede, \dot{q}_w leva em conta a transferência de energia entre o gás e a parede da coluna.

Substituindo-se 4.21 e 4.22 em 4.20 e expressando-se a energia interna \hat{U} como uma função da temperatura do gás do *bulk*, obtém-se

$$\begin{aligned} \varepsilon C \tilde{C}_v \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - u C \tilde{C}_p \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon R T_g \frac{\partial C}{\partial t} \\ - (1 - \varepsilon) a h_f (T_g - T_s) - \frac{2h_w}{R_w} (T_g - T_w) \end{aligned} \quad (4.23)$$

onde \tilde{C}_v é o calor específico molar a volume constante da mistura e \tilde{C}_p é o calor específico molar a pressão constante da mistura.

4.1.4.2 Balanço de energia na fase sólida

Considerando-se uma partícula como o volume de controlo, é possível escrever o seguinte balanço de energia para a partícula:

$$(1 - \varepsilon) \left[\varepsilon_p \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=1}^n \bar{c}_i \tilde{U}_{gi} \right) + \rho_p w_c \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=1}^n \bar{q}_i \tilde{U}_{si} \right) + \rho_p \frac{\partial \hat{U}_s}{\partial t} \right] = -\dot{q}_s \quad (4.24)$$

onde \tilde{U}_{gi} é a energia interna do gás em base molar para o componente i dentro da partícula, \tilde{U}_{si} é a energia interna em base molar para o componente i dentro da partícula e

\hat{U}_s é a energia interna do sólido. Expressando-se as energias internas em base molar como função da temperatura do sólido, o balanço de energia na fase sólida torna-se:

$$(1 - \varepsilon) \left[\varepsilon_p \sum_{i=1}^n \bar{c}_i \tilde{C}_{vi} + \rho_p w_c \sum_{i=1}^n q_i \tilde{C}_{v,ads_i} + \rho_p \tilde{C}_{ps} \right] \frac{\partial T_s}{\partial t} =$$

$$(1 - \varepsilon) \varepsilon_p R T_s \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} + \rho_b w_c \sum_{i=1}^n (-\Delta H) \frac{\partial q_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) a h_f (T_g - T_s) \quad (4.25)$$

onde \tilde{C}_{vi} é o calor específico molar a volume constante do componente i , $\tilde{C}_{v,ads}$ é o calor específico molar do gás adsorvido e \tilde{C}_{ps} é o calor específico molar a pressão constante do sólido.

4.1.4.3 Balanço de energia na parede

Finalmente, o conjunto de balanços de energia é finalizado com o balanço de energia da parede apresentado (Huang e Fair, 1988; Schork e Fair, 1988):

$$\rho_w \hat{C}_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w h_w (T_g - T_w) - \alpha_{wl} U (T_w - T_\infty) \quad (4.26)$$

onde:

$$\alpha_w = \frac{D_w}{e(D_w + e)} \quad (4.27)$$

$$\alpha_{wl} = \frac{1}{(D_w + e) \ln \left(\frac{D_w + e}{D_w} \right)} \quad (4.28)$$

onde α_w é a relação da área da superfície interna em relação ao volume da parede da coluna, α_{wl} é a relação do logaritmo da área da superfície média da parede da coluna em relação ao volume da parede de coluna, D_w é o diâmetro interno da coluna, e é a espessura de parede, h_w é o coeficiente de convecção de calor entre o gás e a parede, ρ_w e \hat{C}_{pw} são a densidade e o calor específico da parede da coluna, U é o coeficiente global de

transferência de calor externo e T_∞ é a temperatura do exterior. Uma aproximação importante incluída no balanço de energia da parede é a eliminação da energia de condução axial na parede da coluna. Se este efeito não for desprezável, um termo com a forma

$\lambda_w = \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2}$ deve ser somado ao lado direito da Equação 4.35 (Ruthven et al., 1994). As

Equações 4.23, 4.25 e 4.26 constituem o conjunto de equações do balanço de energia do modelo de energia heterogéneo que foi adoptado como modelo de energia básico por muitos autores na literatura (Cooney, 1974; Huang e Fair, 1988; Schork e Fair, 1988; Hwang et al., 1995). Este conjunto de equações em combinação com o modelo bidisperso para o fenómeno de transferência de massa constitui o modelo considerado para o sistema PSA/VSA.

4.1.5 Parâmetros de Transporte

A difusividade dos poros D_{pi} , foi aproximada utilizando a relação de Bosanquet (Satterfield, 1971; Park et al., 1996) que é válida para contra-difusão equimolar mas pode ser usada para outros casos como uma boa aproximação (Suzuki, 1990):

$$\frac{1}{D_{pi}} = \tau \left(\frac{1}{D_{mi}} + \frac{1}{D_{ki}} \right), \quad i = 1, \dots, n \quad (4.29)$$

onde τ é o factor de tortuosidade, D_{mi} é o coeficiente de difusão molecular para o componente i na mistura e D_{ki} é o coeficiente de difusão de Knudsen. A difusividade molecular para o componente de i na mistura é aproximado com (Bird *et al.*, 1960):

$$D_{mi} = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (4.30)$$

onde as difusividades moleculares D_{ij} foram calculadas com a equação de Chapman-Enskog (Bird *et al.*, 1960):

$$D_{ij} = 1.8819 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_{D_{ij}}} \quad (4.31)$$

e

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j), \Omega_{D_{ij}} = \Omega_{D_{ij}} \left(\frac{\kappa T}{\varepsilon_{ij}} \right), \frac{\varepsilon_{ij}}{\kappa} = \frac{\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}}{\kappa} \quad (4.32)$$

Na Equação 4.31, D_{ij} está em m^2/s , T está em K, P está em kPa, M_i e M_j são os pesos moleculares para os componentes i e j . O parâmetro de Leonard-Jones, σ , (diâmetro de colisão molecular) e ε/κ (máxima energia de interacção entre os pares moleculares) estão em Å e em K, respectivamente. O termo $\Omega_{D_{ij}}$ é uma função adimensional da temperatura e do potencial intermolecular entre as moléculas i e j , calculado pela seguinte correlação (Reid et al., 1987):

$$\Omega_{D_{ij}} = \frac{A_1}{\omega^{B_1}} + \frac{A_2}{\exp(B_2 \omega)} + \frac{A_3}{\exp(B_3 \omega)} + \frac{A_4}{\exp(B_4 \omega)}, \omega = \frac{\kappa T}{\varepsilon_{ij}} \quad (4.33)$$

$$A_1 = 1.06036, B_1 = 0.15610, A_2 = 0.19300, B_2 = 0.47635$$

$$A_3 = 1.03587, B_3 = 1.52996, A_4 = 1.76474, B_4 = 3.89411$$

A difusividade de Knudsen, D_{ki} , foi calculada utilizando-se a expressão (Satterfield 1971):

$$D_{ki} = 9.7 \times 10^{-9} r_p \sqrt{\frac{T}{M_i}}, i = 1, \dots, n \quad (4.34)$$

onde r_p é o raio dos poros em Å e D_{ki} está em m^2/s e T está em K.

A difusividade dos cristais, D_{ci} foi determinada utilizando-se as seguintes expressões (Sladek et al., 1974; Yang, 1987; Cen and Yang, 1989)

$$D_{ci} = \frac{D_{oi}}{1 - \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{m_i}} e^{\left(\frac{\Delta E_i}{\mathfrak{R}T}\right)}, i = 1, \dots, n \quad (4.35)$$

$$\Delta E_i = 0.45(-\Delta H_i) \quad (4.36)$$

$$-\Delta H_i = \frac{\mathfrak{R}T^2}{P_i} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{n_i} \quad (4.37)$$

onde $1 - \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{m_i}$ é a correcção de cobertura de adsorção que tem esta forma particular quando a isotérmica de equilíbrio de Langmuir é usada (Yang, 1987). Esta correcção pode produzir divisão por zero quando o sólido estiver completamente coberto $\left(\sum_{i=1}^n \frac{q_i}{m_i} \rightarrow 1\right)$.

Neste caso deveria ser usada outra correlação (Yang, 1987; Kapoor *et al.*, 1989)

$$D_{ci} = \frac{D_{oi}}{1 - \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{m_i} + \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{m_i} e^{\left(\frac{\Delta E_i}{\mathfrak{R}T}\right)}} e^{\left(\frac{\Delta E_i}{\mathfrak{R}T}\right)}, i = 1, \dots, n \quad (4.38)$$

Os parâmetros de dispersão axial, D_{zmi} e λ foram calculados usando-se as correlações de Wakao e Funazkri (1978) recomendadas por Yang (1987)

$$\frac{\varepsilon D_{zmi}}{D_{mi}} = \gamma_1 + \gamma_2 Sc_i Re \quad (4.39)$$

$$\frac{\lambda}{k_g} = \gamma_3 + \gamma_4 Pr Re \quad (4.40)$$

válido para $3 < Re < 10000$. $Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_{mi}}$ é o número de Schmidt para o componente i ,

$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu}$ é o número de Reynolds para a partícula, $Pr = \frac{\hat{C}_{pg}\mu}{k_g}$ é o número de Prandtl,

e $\gamma_1 = 20$, $\gamma_2 = 0.5$, $\gamma_3 = 7$ and $\gamma_4 = 0.5$. O valor de $\gamma_3 = k_e^o/k_g$ representa a relação entre a condutibilidade estática efectiva do sistema gás/sólido e varia entre 1 e 20. O valor relativo de k_s/k_g da relação da condutibilidade térmica entre o sólido e o gás varia de 1 a 10^4 (Wakao, 1976; Wakao e Chen, 1987). O valor seleccionado de $\gamma_3 = 7$ corresponde a k_s/k_g próximo de 40, da correlação de Wakao e Chen (1987) e é um valor representativo que corresponde a um valor de condutibilidade do sólido (k_s) próximo de 1 W/m.K e a uma condutibilidade do gás (k_g) de aproximadamente 2.5×10^2 W/m.K a 1 bar e 300K (Incropera e Witt, 1996), característica dos sistemas adsorção em leito fixo. A densidade do gás em base de massa foi calculada utilizando-se a lei do gás ideal:

$$\rho = \frac{P}{RT} \left(\sum_{i=1}^n y_i M_i \right) \quad (4.41)$$

O calor específico molar a pressão constante \tilde{C}_{pg} da mistura é calculado como

$$\tilde{C}_p = \sum_{i=1}^n y_i \tilde{C}_{pi} \quad (4.42)$$

onde \tilde{C}_{pi} são calculados com os polinómios (Reid et al., 1987)

$$\tilde{C}_{pi} = \sum_{i=1}^3 A_i T^i \quad (4.43)$$

e A_i são constantes empíricas para cada componente, T é a temperatura do gás em K, e \tilde{C}_{pi} está em J/mol.K. O calor específico molar a volume constante da mistura, \tilde{C}_v , e para cada componente, \tilde{C}_{vi} , foram calculados a partir do \tilde{C}_p da mistura e de cada componente \tilde{C}_{pi} , respectivamente, usando as relações de gás ideal

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{vi} &= \tilde{C}_{pi} - \mathfrak{R} \\ \tilde{C}_v &= \tilde{C}_p - \mathfrak{R}\end{aligned}\quad (4.44)$$

Assumiui-se que o calor específico molar do gás adsorvido era igual ao gás dentro da partícula (Sircar, 1985):

$$\tilde{C}_{vi,ads} \approx \tilde{C}_{vi} \quad (4.45)$$

apesar de outros autores terem proposto que a fase adsorvida tem calor específico igual para o líquido às mesmas condições, $\tilde{C}_{vi,ads} \approx \tilde{C}_{vli}$ (Liu e Ritter, 1997; Liu et al., 1999). O calor específico da mistura em base de massa a pressão constante \hat{C}_p é calculado a partir do calor molar específico através de

$$\hat{C}_p = \left(\frac{\tilde{C}_p}{\sum_{i=1}^n y_i M_i} \right) \quad (4.46)$$

A viscosidade, μ , e condutibilidade térmica da mistura de gás, k_g , de são determinados com o seguinte conjunto de equações (Bird et al. 1960)

$$\mu_i = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_\mu}, i = 1, \dots, n \quad (4.47)$$

onde μ_i está em poise, T está em K, σ_i está em Å e Ω_μ é uma função de $\kappa T/\varepsilon$, semelhante a Ω_{Dij} , calculada com a correlação (Reid et al., 1987):

$$\begin{aligned}\Omega_\mu &= \frac{A_1}{\omega^{B_1}} + \frac{A_2}{\exp(B_2 \omega)} + \frac{A_3}{\exp(B_3 \omega)}, \omega = \frac{\kappa T}{\varepsilon_i} \\ A_1 &= 1.16145, B_1 = 0.14874, A_2 = 0.52487, B_2 = 0.77320 \\ A_3 &= 2.16178, B_3 = 2.43787\end{aligned}\quad (4.48)$$

A viscosidade da mistura é calculada então (Bird et al. 1960):

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \Phi_{ij}} \quad (4.49)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^2$$

A condutibilidade térmica do gás para um único componente é calculada com (Bird et al. 1960):

$$k_{gi} = \left(\hat{C}_{pgi} + \frac{5}{4} \frac{\mathfrak{R}}{M_i} \right) \mu_i \quad (4.50)$$

e a condutibilidade térmica da mistura de gases com

$$k_g = \frac{\sum_{i=1}^n y_i k_{gi}}{\sum_{j=1}^n y_j \Phi_{ij}} \quad (4.51)$$

Foram calculadas todas as propriedades na fase gás com a composição da alimentação e então corrigidas para a temperatura e pressão com as seguintes aproximações:

$$\mu \approx \mu_o \sqrt{\frac{T_g}{T_o}}, \quad k_g \approx k_{go} \sqrt{\frac{T_g}{T_o}}, \quad D_{mi} \approx D_{mio} \sqrt{\frac{T_g}{T_o}} \frac{C_o}{C} \quad (4.52)$$

O coeficiente de transferência de massa, K_{mi} , e o coeficiente de calor convectivo, h_f , foram estimados usando as seguintes correlações (Wakao e Funazkri, 1978; Yang, 1987):

$$Sh_i = 2.0 + 1.1 Re^{0.6} Sc_i^{1/3} \quad (4.53)$$

$$Nu = 2.0 + 1.1 Re^{0.6} Pr_i^{1/3} \quad (4.54)$$

onde $Sh_i = K_{m_i} d_p / D_{m_i}$ é que o Sherwood para o único componente i , $Nu = h_f d_p / k_g$ é o número de Nusselt e d_p é o diâmetro de partícula. O coeficiente de transferência de calor global U pode ser computado com a seguinte equação (Incropera e Witt, 1996):

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{e d_{in}}{\lambda_w d_{ln}} + \frac{d_{in}}{d_{ex} h_{ex}} \quad (4.55)$$

onde e é a espessura da parede, d_{in} é o diâmetro interno da coluna, λ_w é a condutibilidade da parede, d_{ex} é o diâmetro externo da coluna, $d_{ln} = \frac{(d_{ex} - d_{in})}{\ln(d_{ex} - d_{in})}$, h_w é o coeficiente de transferência de calor interno e h_{ex} é o coeficiente de calor convectivo externo. O coeficiente de calor convectivo interno h_w entre o gás e a parede da coluna pode ser calculado com a correlação de Wasch e Froment (1972)

$$\frac{h_w d_{in}}{k_g} = 20\gamma_3 + 0.013396 \frac{d_{in}^2}{d_p k_g} Re \quad (4.56)$$

onde, h_w está em W/m.K, $\gamma_3 = k_e^o / k_g$ é igual a 7, d_{in} é o diâmetro de coluna interno (m), k_g é a condutibilidade do gás em W/m.K, d_p é o diâmetro característico da partícula (m) e Re é o número de Reynolds para a partícula.

4.1.6 Isotérmica de Adsorção

Utilizou-se a Equação de Toth estendida como isotérmica de adsorção.

$$q_i^* = \frac{m b_i \bar{c}_i \mathcal{R} T_s}{\left\{ 1 + \sum_{i=1}^n [b_i \bar{c}_i \mathcal{R} T_s]^k \right\}^{1/k}} \quad (4.57)$$

onde m é o coeficiente de saturação, $b_i = b_{oi} e^{\frac{-\Delta H_i}{RT_s}}$ é o parâmetro da afinidade de equilíbrio para o componente i , $-\Delta H_i$ é o calor de adsorção do componente i , e k é o parâmetro de heterogeneidade.

4.1.7 Condições de fronteira para adsorção em leito fixo nas etapas de alimentação e purga.

Sentido ascendente:

$z = 0$ (Condições de entrada)

Fluxo molar

$$u(0) C_i(0) \Big|_{z^+} = u(0) C_i(0) \Big|_{z^-} \quad (4.58)$$

Composição

$$-\frac{\varepsilon D_{zmi}}{u(0)} \frac{\partial Y_i(0)}{\partial z} \Big|_{z^-} + Y_i(0) \Big|_{z^+} - Y_i(0) \Big|_{z^-} = 0 \quad (4.59)$$

Temperatura

$$-\lambda \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big|_{z^+} + u C \tilde{C}_p T_g(0) \Big|_{z^+} - u C \tilde{C}_p T_g(0) \Big|_{z^-} = 0 \quad (4.60)$$

$z = L$ (Condições de saída)

Pressão

$$P(L) = P_{exit} \quad (4.61)$$

Composição

$$\frac{\partial Y_i(L)}{\partial z} \Big|_{z^-} = 0 \quad (4.62)$$

Temperatura

$$\frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \Big|_{z^-} = 0 \quad (4.63)$$

4.2 Secção experimental

Os experimentos de ruptura foram realizados em uma coluna de aço inoxidável situada dentro de um forno com sistema de convecção de calor, que pode ser enchido com azoto ou com outro gás inerte. A temperatura do forno é mantida através de 3 controladores PID e homogeneizada por duas turbinas, que podem ser vistas na Figura 4.1.

A coluna é preenchida com o zeólito 4A fornecido por Rhône-Poulenc, e possui três adaptadores para a conexão de três termopares, que são colocados a 20 cm do fundo da coluna, no meio da coluna e a 20cm do topo da coluna.



Figura 4.1 – Vista interna do forno

Uma mistura de gases contendo o gás a ser injectado mais azoto é alimentada pelo fundo da coluna. O caudal de gás é controlado através dos controladores de fluxo mássico Teladyne (Virginia, USA) modelo HFC-202, e a pressão no sistema é mantida através da leitura da pressão efectuada por um medidor de pressão *Lucas* (Slough, UK) modelo P-4163-0005-0007BA localizado na entrada do sistema, e de um regulador de pressão *Bronkhorst High-Tech* (Ruurlo, Holand) localizado na saída do sistema.

A análise dos gases que saem da coluna é feita em um cromatógrafo de gás (GC) *Chrompack CP9001* (Figura 4.2) com um sistema de amostragem com uma válvula automática, um controlador de fluxo de massa e um computador com sistema de aquisição de dados. A análise da composição da mistura de gases que contém o sistema é feito em linha. O cromatógrafo de gás contém um detector FID (Flame Ionization Detector) com uma coluna capilar de alumina GS-AL P/N 115-3532 com 30m de comprimento e com 0.53mm de diâmetro interno da J&W Scientific (Folsom, E.U.A.) usada para misturas propano/propileno. O sistema de amostragem com uma válvula automática Valco (Houston, E.U.A.) incluindo 12 *loops* com actuador eléctrico e uma válvula de troca (Figuras 4.3 e 4.4) é acoplado ao GC. As amostras são de 10 μ L cada. A válvula com múltiplas portas é movida através de uma interface e a análise cromatográfica é executada com o programa computacional Maestro I versão 2.4.



Figura 4.2 – Sistema de análise de gases

O GC é operado em modo isotérmico e os caudais de hidrogénio (20-30 ml/min), ar (250 ml/min) para a chama, gás de arraste (azoto, 5-10 ml/min) e *make-up* (azoto, 30-40 ml/min) devem ser fixados. A temperatura do forno é fixa a 80°C para o sistema propano/propileno, e o tempo de estabilização do GC é de aproximadamente 20-30 minutos. O método analítico para determinar a mistura de gás baseia-se em um padrão interno acrescentado à mistura desconhecida. Um caudal de um gás de referência não

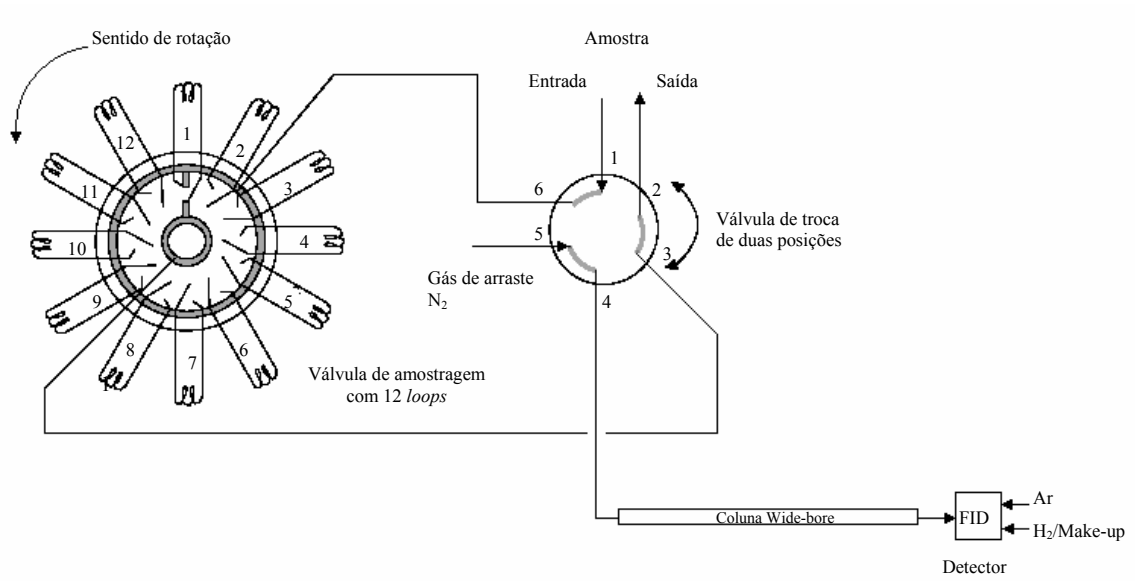


Figura 4.3 – Modo de carregamento dos loops com amostras

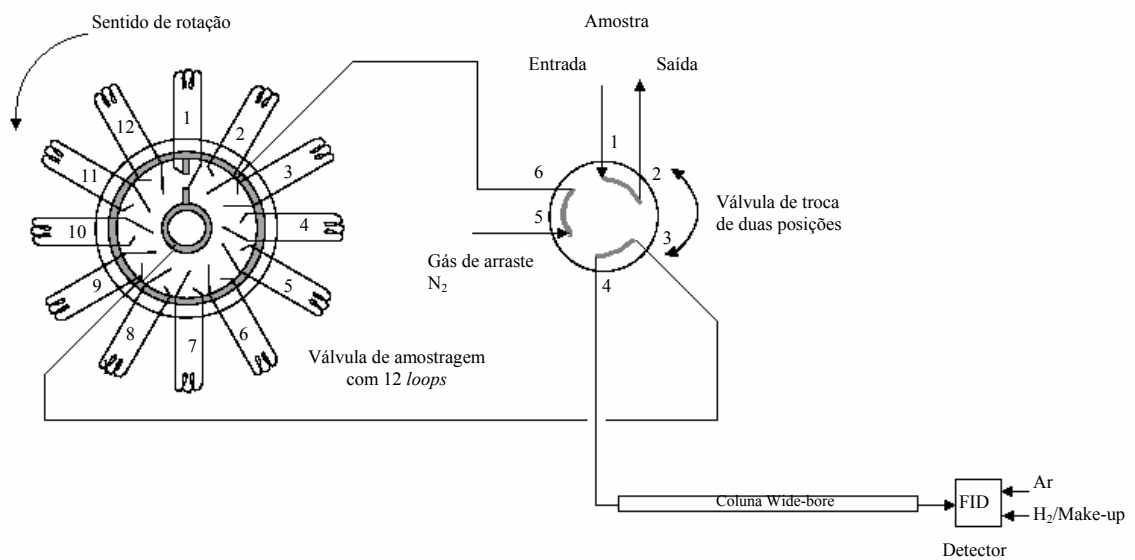


Figura 4.4 – Modo de injeção das amostras

presente no processo principal é continuamente misturado com o caudal de produto que vem da coluna. O etano foi seleccionado como gás de referência para o sistema propano/propileno, porque tem um tempo de retenção mais baixo do que os outros componentes e aparece bem separado do propano, o caso mais crítico. Com este método é possível determinar a composição e o caudal relativo total da mistura de hidrocarbonetos desconhecidos como segue:

- a) O caudal de etano é fixado a 500 mL/min ($T_0 = 0^\circ\text{C}$ e $P_0 = 760$ mmHg, condições padrão) com um controlador de caudal de massa.
- b) O caudal de etano puro é continuamente acrescentado ao caudal de produto principal que sai da coluna e uma quantia pequena ($10 \mu\text{L}$) é apanhada na porta da válvula.
- c) A amostra é então injectada no GC onde um sinal em mV proporcional a massa da amostra carregada é obtido do detector FID. O pacote computacional Maestro armazena e integra a área dos picos e relata as áreas da composição da massa normalizada, as quais são relacionadas à composição real da mistura pelo factor de resposta RF_i de cada componente como segue:

$$\%W_{real,i} = \frac{\%W_{gc,i} / RF_i}{\sum_{i=1}^n \%W_{gc,i} / RF_i} \quad (4.64)$$

- d) Os caudais dos componentes são relacionados à porcentagem média de massa como

$$\%W_{real,i} = \frac{Q_i^o M_i}{\sum_{i=1}^n Q_i^o M_i} \quad (4.65)$$

onde, Q_i e M_i são o caudal volumétrico a condições padrão e o peso molecular do componente i . Sabendo a composição real de massa de etano e sabendo seu caudal volumétrico (500 mL/min condições padrão), fixado com o controlador de caudal de massa, escreve-se a última equação em termos de etano

$$\%W_{real,etano} = \frac{Q_{etano}^o M_{etano}}{\sum_{i=1}^n Q_i^o M_i} = \frac{15000}{\sum_{i=1}^n Q_i^o M_i} \quad (4.66)$$

Aplicando a última relação a outro componente desconhecido da mistura j e dividindo pela Equação 4.66, o termo $\sum_{i=1}^n Q_i^o M_i$ desaparece, obtém-se uma relação para Q_j^o

$$Q_j^o = \frac{15000}{M_i} \frac{\%W_{real,j}}{\%W_{real,etano}} \quad (4.67)$$

e) Finalmente, o caudal molar que sai da coluna para o componente j pode ser calculado convertendo o caudal volumétrico a condições padrão com a lei do gás ideal

$$Caudal\ Molar = Q_j^o \frac{P_o}{\Re T_o} \quad (4.68)$$

4.3 Adsorção de propano e propileno em leito fixo

Nesta secção, iremos apresentar os resultados obtidos para os experimentos de ruptura para o sistema propano/propileno. Inicialmente, iremos fazer a apresentação dos resultados obtidos com os experimentos, e depois estaremos fazendo a discussão dos resultados obtidos.

4.3.1 Resultados experimentais e simulados

Apresenta-se na Tabela 4.1 as características da coluna de adsorção, bem como as propriedades físicas utilizadas para as simulações com a coluna de adsorção com 80 cm de comprimento. O sistema de equações diferenciais parciais foi resolvido utilizando-se gPROMS com o método da colocação ortogonal em elementos finitos (Carey e Finlayson, 1975) com polinómio de 3ª ordem. Foram utilizados de 20 elementos para a dimensão espacial.

Tabela 4.1 – Características do leito de Adsorção, propriedades físicas

Coluna:			
Raio do leito (R_b), m	0.008		
Comprimento do leito (L), m	0.80		
Porosidade do leito (ε)	0.58		
Densidade (ρ_b), kg/m ³	700		
Densidade da parede (ρ_w), kg/m ³	8238		
Calor específico da parede (C_{pw}), J/kg. K	500		
Coefficiente de transferência de calor da parede (h_w), W/m ² .K	60		
Coefficiente global de transferência de calor (U), W/m ² .K	30		
Adsorvente: zeólito 4A			
Raio do cristal (r_c), μ m	1.6		
Raio da partícula (R_p), mm	1.7		
Densidade da partícula (ρ_p), kg/m ³	1700		
Porosidade da partícula (ε_p)	0.34		
Tortuosidade (τ)	2.2		
Calor específico do sólido (C_{ps}), J/kg. K	920		
Equilíbrio:			
Parâmetro de heterogeneidade (k)	0.67		
Coefficiente de saturação (m), mol/kg	2.03		
Parâmetro da afinidade de equilíbrio $b_i = b_{oi} e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}}$			
b_{oi} , KPa ⁻¹	propileno	propano	
	7.4 x 10 ⁻⁶	7.0 x 10 ⁻⁶	
$-\Delta H_i$, KJ/mol	29.9	15.8	
Parâmetros de Referência do Gás			
Temperatura de Referência (T_o), K	423		
Pressão de Referência (P_o), bar	1.01		
Viscosidade do Gás (μ_o), Kg/m.s	1.5 x 10 ⁻⁵		
Condutividade Térmica do Gás (k_{go}), W/m.K	2.9 x 10 ⁻²		
Calor específico do Gás $\tilde{C}_{pg,i} = \sum_{i=0}^3 A_i T^i$			
A_0 , J/mol.K	propileno	propano	azoto
	3.71	-4.22	31.15
A_1 , J/mol.K ²	2.35x10 ⁻¹	3.06x10 ⁻¹	-1.357x10 ⁻²
A_2 , J/mol.K ³	-1.16x10 ⁻⁴	-1.60x10 ⁻⁴	2.68x10 ⁻⁵
A_3 , J/mol.K ⁴	2.21x10 ⁻⁸	3.22x10 ⁻⁸	-1.168x10 ⁻⁸
Difusividade molecular ($D_{m,i,o}$), m ² /s	1.8 x 10 ⁻⁵	1.7 x 10 ⁻⁵	2.2 x 10 ⁻⁵
Difusão no Cristal $D_{ci} = D_{c0i} e^{\frac{-E_i}{RT}}$			
	propileno*	propano#	
D_{c0i} , m ² /s	2.0 x 10 ⁻⁹	2.0 x 10 ⁻¹²	
E_i , KJ/mol	43.3	24.5	

* Da Silva e Rodrigues, 1999

Khodakov e Rees, 1995

As condições operatórias de cada experimento são apresentadas na Tabela 4.2. Os restantes parâmetros e propriedades são os apresentados na Tabela 4.1. A Tabela 4.2 está dividida em 3 secções. A primeira, contém os experimentos de ruptura com propano diluído com azoto, a segunda, contém os experimentos de ruptura com propileno diluído com azoto, e por fim, aparece a secção com os experimentos binários de ruptura com propano e propileno diluídos com azoto.

Com o objectivo de utilizar uma coluna com o dobro da capacidade daquela apresentada anteriormente, construiu-se uma coluna com 90 cm de comprimento e 2.1 cm de diâmetro. As condições operatórias de cada experimento realizado com os parâmetros e propriedades são os apresentados na Tabela 4.3 são apresentadas na Tabela 4.4. A Tabela 4.4 apresenta as condições operatórias para os experimentos de ruptura de binários operando com o sistema 50/50 (% propano/ % propileno) e 15/85, ambos diluídos a 50% com azoto. Os experimentos foram realizados a temperaturas compreendidas entre 383.15K e 473.15K, com pressão de alimentação de 5 bar e com caudal da alimentação de 2.0 SLPM. Foram realizados também experimentos de purga, segundo as condições apresentadas na Tabela 4.4.

4.3.1.1 Efeito da pressão total

Experiências de ruptura foram levadas a cabo entre 1.2 a 5 bar para verificar o efeito da pressão na adsorção.

Apresenta-se na Figura 4.5a a comparação dos experimentos B, C e D, realizados a 433.15K, e que apresentam as pressões de operação de 5.0 bar, 3.0 bar e 1.0 bar, respectivamente. Os três experimentos foram realizados com um caudal de 1.125 SLPM, e com a mesma composição de 33.33% de propano e 66.67% de azoto. Pode-se observar que os experimentos são bem descritos pelas simulações. Como se pode observar, o tempo de retenção é reduzido conforme a pressão de operação é aumentada. Observa-se que conforme aumenta a pressão, maior é o tempo necessário para a saturação da coluna, sendo mais propano adsorvido. Na Figura 4.5b apresenta-se os perfis de temperatura no meio da coluna para os experimentos B, C e D. Observa-se que o experimento com temperatura mais elevada é o que apresenta a maior pressão de operação.

Na Figura 4.6a apresenta-se a comparação dos experimentos E, F e G, realizados a 373.15K, e que apresentam as pressões de operação de 1.2 bar, 3.0 bar e 5.0 bar, respectivamente. Os três experimentos foram realizados com um caudal de 1.125 SLPM, e com a mesma composição de 33.33% de propano e 66.67% de azoto. Pode-se observar também aqui que os experimentos são bem descritos pelas simulações.

Tabela 4.2 – Condições experimentais para a coluna com 80 cm de comprimento

Experimento	Temperatura K	Pressão bar	Caudal SLPM	Composição		
				C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	N ₂
A	433.15	5.0	1.125	0.0000	0.3333	0.6667
B	433.15	5.0	1.125	0.0000	0.3333	0.6667
C	433.15	3.0	1.125	0.0000	0.3333	0.6667
D	433.15	1.2	1.125	0.0000	0.3333	0.6667
E	373.15	1.2	1.125	0.0000	0.3333	0.6667
F	373.15	3.0	1.125	0.0000	0.3333	0.6667
G	373.15	5.0	1.125	0.0000	0.3333	0.6667
H	403.15	5.0	1.35	0.0000	0.0750	0.9250
I	403.15	2.0	1.35	0.0000	0.0750	0.9250
J	403.15	5.0	2.25	0.0000	0.2222	0.7778
K	433.15	5.0	1.35	0.4250	0.0000	0.5750
L	433.15	5.0	2.25	0.2222	0.0000	0.7778
M	403.15	5.0	1.35	0.4250	0.0000	0.5750
N	403.15	5.0	2.25	0.2222	0.0000	0.7778
O	403.15	5.0	2.25	0.2222	0.0000	0.7778
P	403.15	2.0	1.35	0.4250	0.0000	0.5750
Q	403.15	2.0	1.35	0.4250	0.0000	0.5750
R	403.15	5.0	1.35	0.4250	0.0750	0.5000
S	403.15	5.0	2.25	0.2500	0.2500	0.5000
T	433.15	5.0	1.35	0.4250	0.0750	0.5000
U	403.15	2.0	1.35	0.4250	0.0750	0.5000
V	403.15	2.0	1.35	0.4250	0.0750	0.5000

Tabela 4.3 – Características do leito de Adsorção, propriedades físicas

Coluna:			
Raio do leito (R_b), m	0.0105		
Comprimento do leito (L), m	0.90		
Porosidade do leito (ε)	0.58		
Densidade (ρ_b), kg/m ³	700		
Densidade da parede (ρ_w), kg/m ³	8238		
Calor específico da parede (C_{pw}), J/kg. K	500		
Coefficiente de transferência de calor da parede (h_w), W/m ² .K	60		
Coefficiente global de transferência de calor (U), W/m ² .K	30		
Adsorvente: zeólito 4A			
Raio do cristal (r_c), μ m	1.6		
Raio da partícula (R_p), mm	1.7		
Densidade da partícula (ρ_p), kg/m ³	1700		
Porosidade da partícula (ε_p)	0.34		
Tortuosidade (τ)	2.2		
Calor específico do sólido (C_{ps}), J/kg. K	920		
Equilíbrio:			
Parâmetro de Heterogeneidade (k)	0.67		
Coefficiente de saturação (m), mol/kg	2.03		
Parâmetro da afinidade de equilíbrio $b_i = b_{oi} e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}}$			
b_{oi} , KPa ⁻¹	propileno	propano	
	7.4 x 10 ⁻⁶	7.0 x 10 ⁻⁶	
$-\Delta H_i$, KJ/mol	29.9	15.8	
Parâmetros de Referência do Gás			
Temperatura de Referência (T_o), K	423		
Pressão de Referência (P_o), bar	1.01		
Viscosidade do Gás (μ_o), Kg/m.s	1.5 x 10 ⁻⁵		
Condutividade Térmica do Gás (k_{go}), W/m.K	2.9 x 10 ⁻²		
Calor específico do Gás $\tilde{C}_{pg,i} = \sum_{i=0}^3 A_i T^i$			
A_0 , J/mol.K	propileno	propano	azoto
	3.71	-4.22	31.15
A_1 , J/mol.K ²	2.35x10 ⁻¹	3.06x10 ⁻¹	-1.357x10 ⁻²
A_2 , J/mol.K ³	-1.16x10 ⁻⁴	-1.60x10 ⁻⁴	2.68x10 ⁻⁵
A_3 , J/mol.K ⁴	2.21x10 ⁻⁸	3.22x10 ⁻⁸	-1.168x10 ⁻⁸
Difusividade molecular ($D_{m,i,o}$), m ² /s	1.8 x 10 ⁻⁵	1.7 x 10 ⁻⁵	2.2 x 10 ⁻⁵
Difusão no Cristal $D_{ci} = D_{c0i} e^{\frac{-E_i}{RT}}$			
	propileno*	Propano #	
D_{c0i} , m ² /s	2.0 x 10 ⁻⁹	2.0 x 10 ⁻¹²	
E_i , kJ/mol	43.3	24.5	

* Da Silva e Rodrigues, 1999

Khodakov e Rees, 1995

Tabela 4.4 – Experimentos com a coluna de 90 cm

Experimento	Temperatura K	Composição		
		C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	N ₂
1	433.15	0.2500	0.2500	0.5000
2	433.15	0.0000	0.0000	1.0000
3	433.15	0.2500	0.2500	0.5000
4	433.15	0.2500	0.2500	0.5000
5	383.15	0.2500	0.2500	0.5000
6	383.15	0.0000	0.0000	1.0000
7	433.15	0.4250	0.0750	0.5000
8	433.15	0.4250	0.0750	0.5000
9	433.15	0.0000	0.0000	1.0000
10	383.15	0.4250	0.0750	0.5000
11	383.15	0.0000	0.0000	1.0000
12	473.15	0.4250	0.0750	0.5000
13	473.15	0.0000	0.0000	1.0000

Pressão de alimentação = 5.0 bar; Caudal de alimentação = 2.0 SLPM

Na Figura 4.6b apresenta-se os perfis de temperatura no meio da coluna para os experimentos E, F e G. Assim como para os experimentos realizados à temperatura de 403.15K, observa-se que o experimento com temperatura mais elevada é o que apresenta a maior pressão de operação.

Apresenta-se na Figura 4.7 o efeito do aumento da pressão total na curva de ruptura e no historial de Temperatura para propano para os experimentos H e I, operados a 5 bar e a 2 bar, respectivamente, e com alimentação a 403.15K e 1.35 SLPM, com 7.5 % de propano e 92.5 % de azoto. O efeito da pressão pode ser observado na figura da concentração, pois quando tem-se uma pressão mais elevada, 5 bar, a adsorção de propano é maior do que a 2 bar. Quanto maior for a pressão da alimentação, mais propano será adsorvido. Nos historiais de temperatura não se observa diferença, observa-se apenas que as simulações representam bem os dados experimentais.

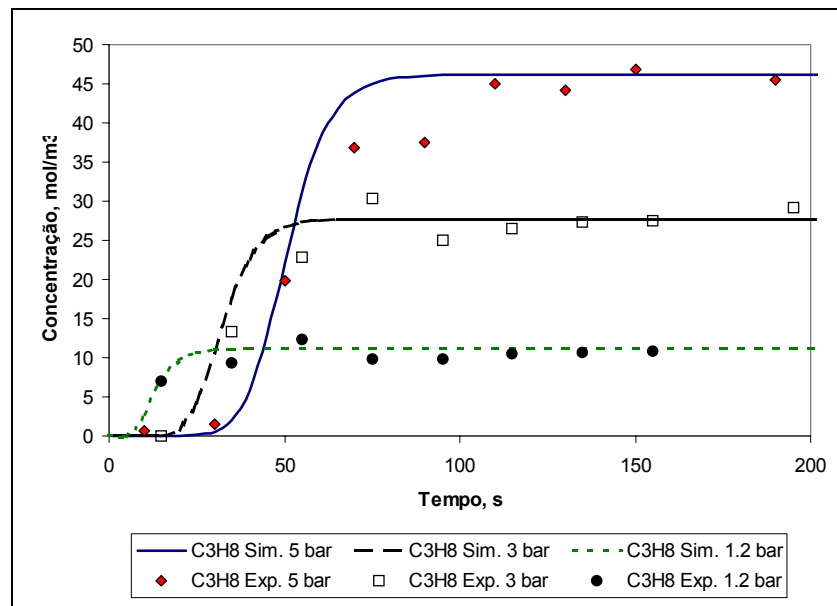


Figura 4.5a – Efeito do aumento da pressão total para propano.

Alimentação a 433.15K e 1.125 SLPM, com 33.33% de propano e 66.67% de azoto.

Experimento B a 5 bar, experimento C a 3 bar e experimento D a 1.2 bar.

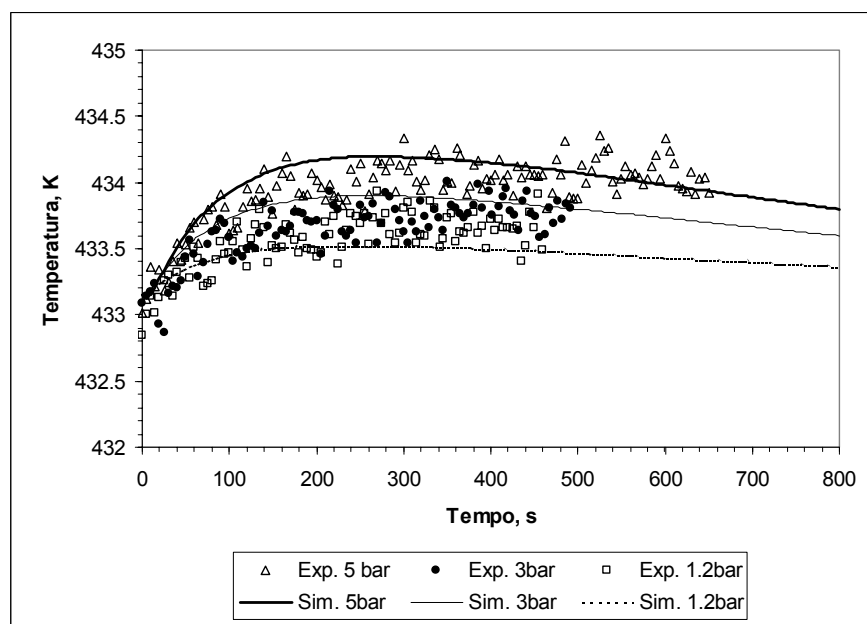


Figura 4.5b – Temperatura no meio da coluna para a análise do efeito do aumento da pressão total de propano.

Alimentação a 433.15K e 1.125 SLPM, com 33.33% de propano e 66.67% de azoto.

Experimento B a 5 bar, experimento C a 3 bar e experimento D a 1.2 bar.

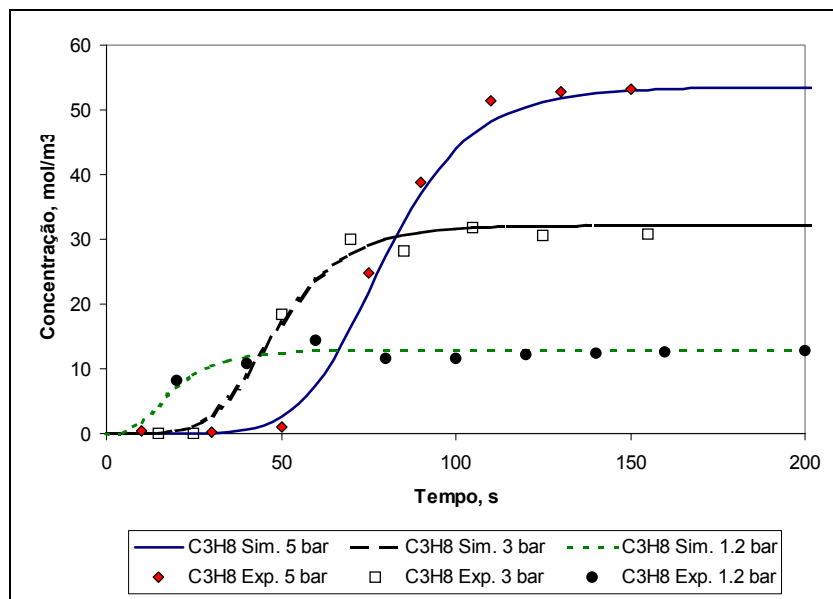


Figura 4.6a – Efeito do aumento da pressão total para propano.

Alimentação a 373.15K e 1.125 SLPM, com 33.33% de propano e 66.67% de azoto.

Experimento E a 1.2 bar, experimento F a 3 bar e experimento G a 5 bar.

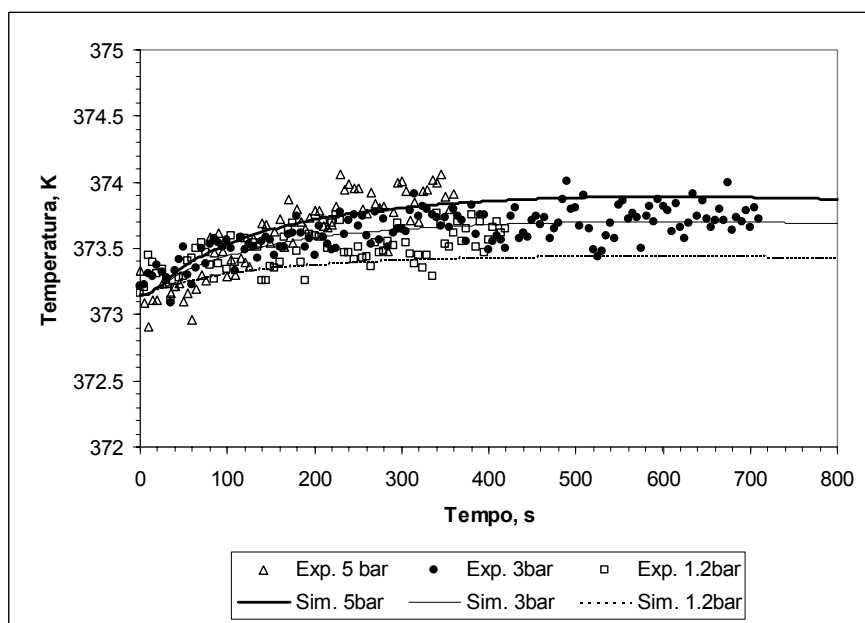


Figura 4.6b – Temperatura no meio da coluna para a análise do efeito do aumento da pressão total de propano.

Alimentação a 373.15K e 1.125 SLPM, com 33.33% de propano e 66.67% de azoto.

Experimento E a 1.2 bar, experimento F a 3 bar e experimento G a 5 bar.

Na Figura 4.8 apresenta-se o efeito do aumento da pressão total na curva de ruptura e no historial de Temperatura para propileno para os experimentos M e P. O gás foi alimentado a 403.15K e 1.35 SLPM, com 42.5 % de propileno e 57.5 % de azoto, sendo o experimento M operado a 5 bar e o experimento P operado a 2 bar. Observa-se na frente de concentração para propileno que quanto maior for a pressão da alimentação, mais propileno será adsorvido. Isso também é observado nos historiais de temperatura, pois para o experimento M, operado a 5 bar, os picos de temperatura são maiores do que os observados no experimento P, operado a 2 bar. A Figura 4.9 compara as curvas de ruptura e os historiais de temperatura no fundo, no meio e no topo da coluna para os Experimentos R e U, onde as pressões de alimentação foram 5.0 bar e 2.0 bar, respectivamente, e a temperatura de alimentação foi 403.15K para os dois experimentos. O caudal de alimentação em ambos os casos foi 1.35 SLPM e a composição da alimentação foi 42.5% de propileno, 7.5% de propano e 50% de azoto. O efeito da alimentação à mais alta pressão é claramente observado pelo aumento da concentração na curva de ruptura, e pelo tamanho do pico. Observa-se também, que para a alimentação a 5.0 bar os picos de temperatura são maiores do que os observados à mais baixa pressão. Quanto maior for a pressão de alimentação, mais propileno é adsorvido.

4.3.1.2 Repetibilidade experimental

Pode ser observada pela comparação dos experimentos A e B para o propano, experimentos N e O, e experimentos P e Q para o propileno, e experimentos U e V para a mistura propano/propileno a repetibilidade destes experimentos. Podemos ainda observar esse efeito para o binário nos experimentos 1, 3 e 4, e nos experimentos 7 e 8. Pode-se observar nas curvas de ruptura que o comportamento se repete em todos os casos comparados, assim como em termos de temperatura.

Na Figura 4.10 apresenta-se o efeito da repetibilidade na curva de ruptura e no historial de Temperatura para os experimentos A e B, com alimentação feita a 5 bar, 433.15K e 1.125 SLPM, com 33.33 % de propano e 66.67 % de azoto. Observa-se, pela comparação destes experimentos, que houve uma repetição do comportamento observado em termos da curva de concentração de propano e nos historiais de temperatura de operação. Observa-se ainda, que os dados experimentais são representados pelas simulações.

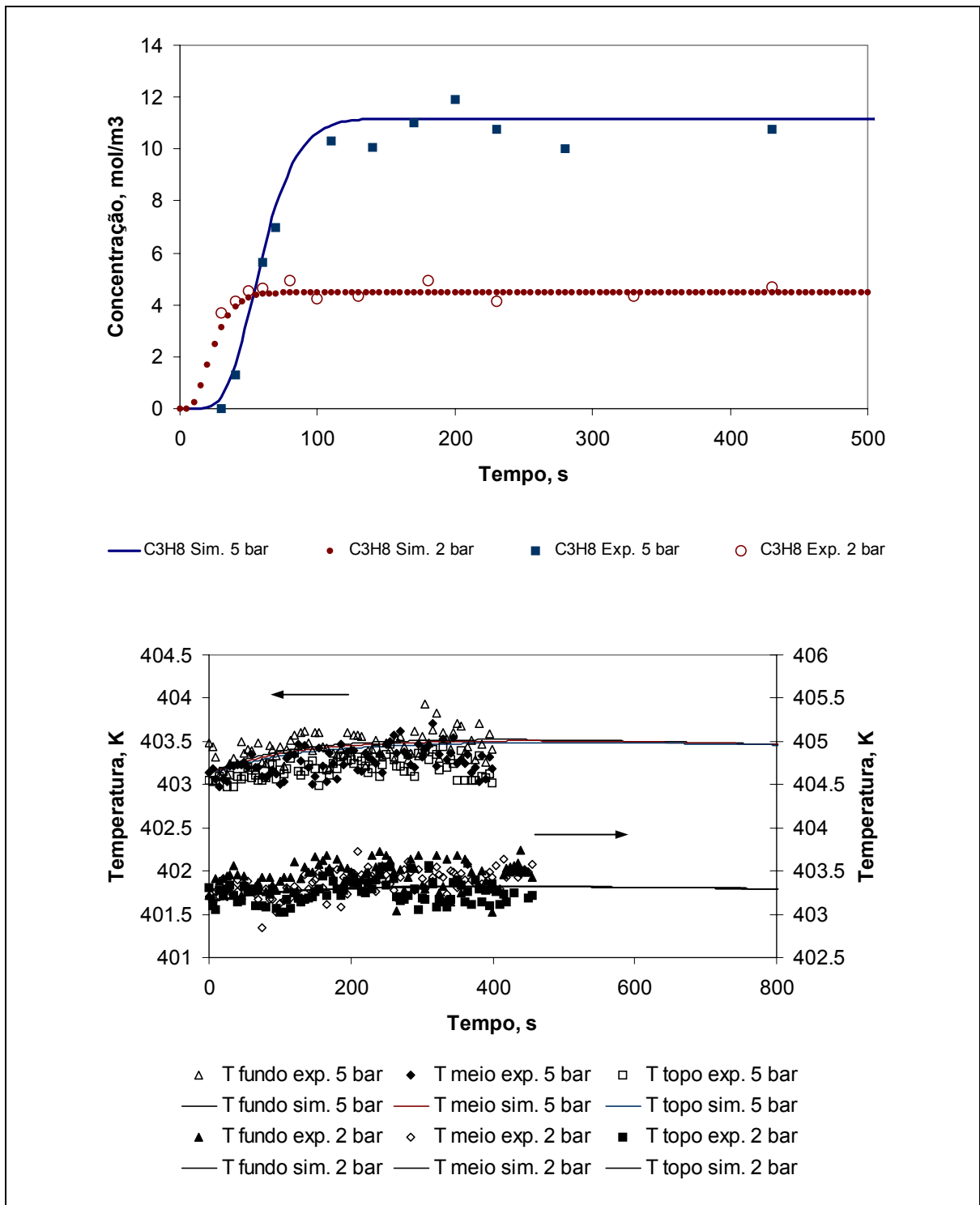


Figura 4.7 – Efeito do aumento da pressão total na curva de ruptura e no historial de Temperatura para propano. Alimentação a 403.15K e 1.35 SLPM, com 7.5 % de propano e 92.5 % de azoto – Experimento H a 5 bar e experimento I a 2 bar.

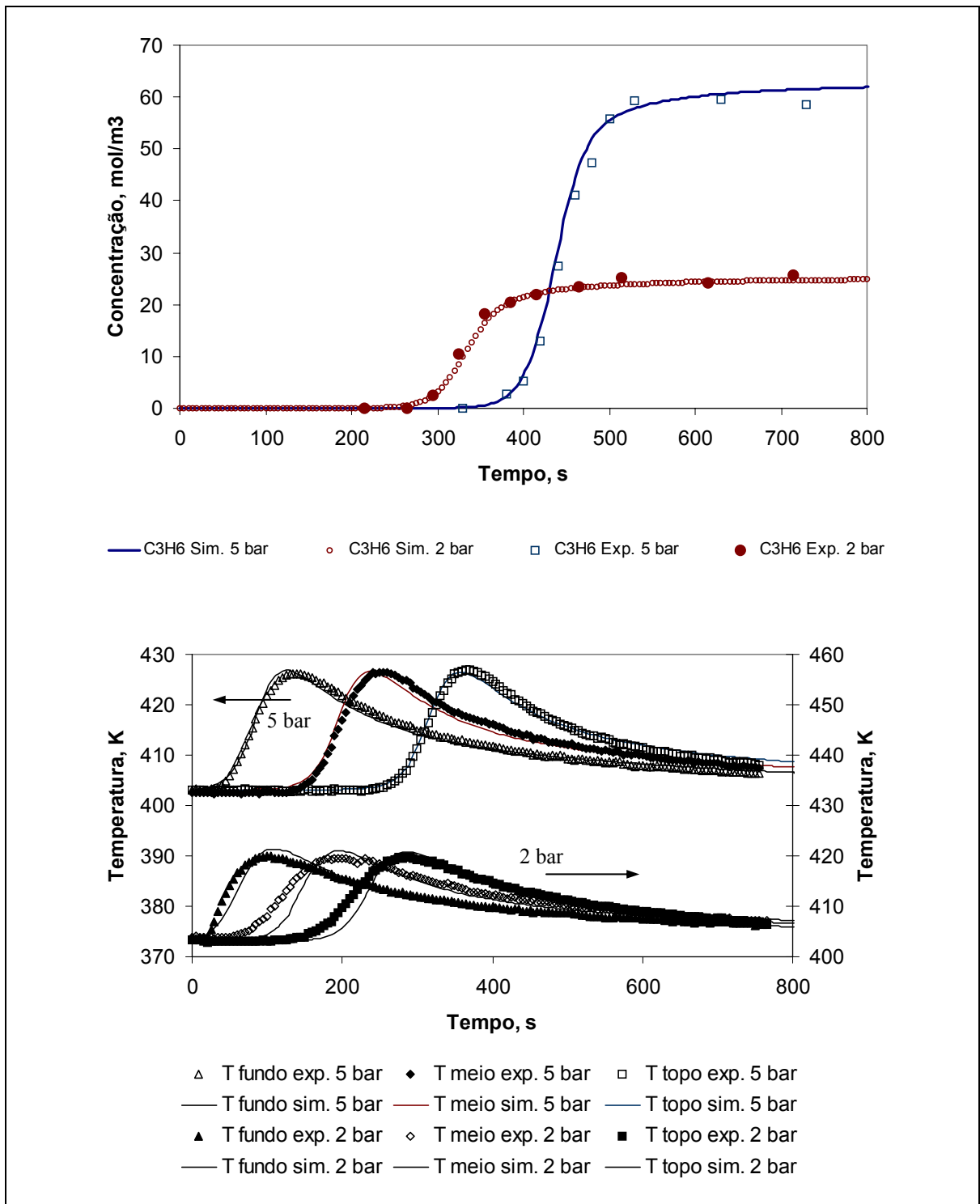


Figura 4.8 – Efeito do aumento da pressão total na curva de ruptura e no historial de Temperatura para propileno. Alimentação a 403.15K e 1.35 SLPM, com 42.5 % de propileno e 57.5 % de azoto – Experimento M a 5 bar e experimento P a 2 bar.

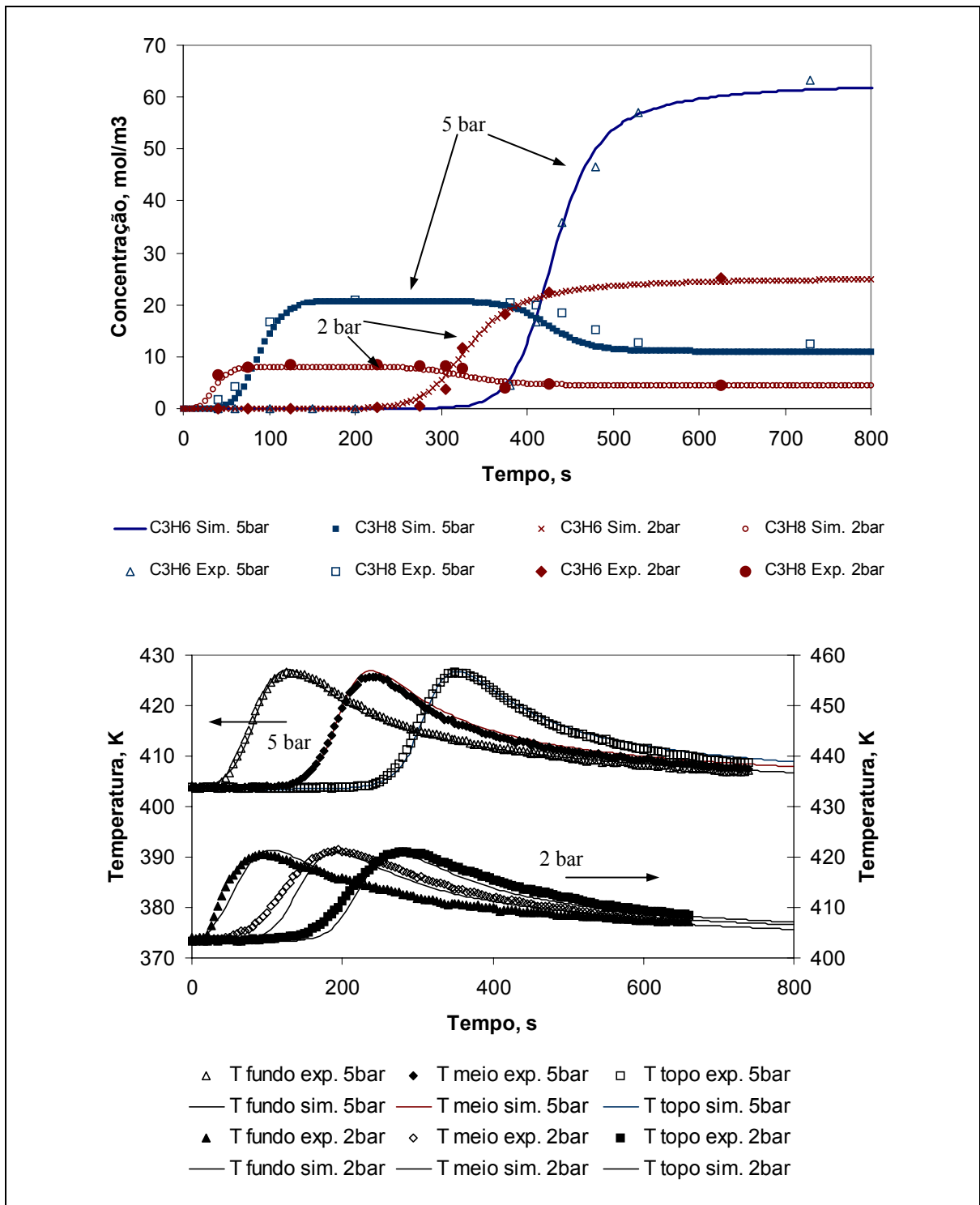


Figura 4.9 – Efeito do aumento da pressão total na curva de ruptura e no historial de Temperatura para mistura bicomponente. Alimentação a 403.15K e 1.35 SLPM, com 42.5 % de propileno, 7.5 % de propano, 50.0 % de azoto. Experimento R a 5 bar e U a 2 bar.

Apresenta-se na Figura 4.11 a repetitibilidade experimental na curva de ruptura e no historial de Temperatura para os experimentos N e O, com Alimentação a 5 bar, 403.15K e 2.25 SLPM, com 22.22 % de propileno e 77.78 % de azoto. Neste caso, quando se comparam os experimentos realizados com propileno, houve também repetitibilidade dos dados experimentais obtidos para estes experimentos em termos de concentração e de temperatura. O efeito da repetitibilidade na curva de ruptura e no historial de Temperatura para os experimentos P e Q, realizados com propileno, é apresentado na Figura 4.12. Esses experimentos foram realizados com uma mistura 15/85, com alimentação a 2 bar, 403.15K e 1.35 SLPM, com 42.5 % de propileno e 57.5 % de azoto. Quando se comparam esses dois experimentos onde se utilizou apenas propileno diluído em azoto, observa-se também a repetitibilidade dos dados experimentais em termos de concentração e de temperatura.

Uma mistura de propano/propileno do tipo 15/85 é apresentada na Figura 4.13 para apresentar o efeito da repetitibilidade na curva de ruptura e no historial de Temperatura para os experimentos U e V. A alimentação foi feita a 2 bar, 403.15K e 1.35 SLPM, com 42.5 % de propileno, 7.5 % de propano e 50 % de azoto. Pode-se observar também a repetitibilidade dos dados experimentais para as corridas U e V em termos de concentração e de temperatura.

Quando se iniciaram os experimentos com a coluna maior, com 90 cm de comprimento e 2.1 cm de diâmetro interno, segundo as sugestões propostas por Da Silva (1999) para minimizar o efeito dos volumes mortos, teve-se a preocupação de observar a repetitibilidade na curva de ruptura e no historial de Temperatura para os experimentos 1 e 4, Figura 4.14. A alimentação foi realizada a 5 bar, 433.15K e 2.0 SLPM, com 25 % de propileno, 25 % de propano e 50 % de azoto. Observou-se a repetitibilidade dos dados experimentais para a mistura propano/propileno do tipo 50/50 em termos de concentração e de temperatura. A simulação da temperatura no fundo da coluna, localizada a 20 cm da entrada da coluna, faz uma previsão superior do máximo de temperatura observada nesse pico, em virtude do gás entrar na coluna a uma temperatura inferior à temperatura de operação, e com um caudal de alimentação inferior àquele utilizado com a coluna de 80 cm de comprimento e 1.6 cm de diâmetro interno. Esse efeito é observado também nas outras figuras, mas de uma forma menos acentuada em virtude da coluna ser mais pequena.

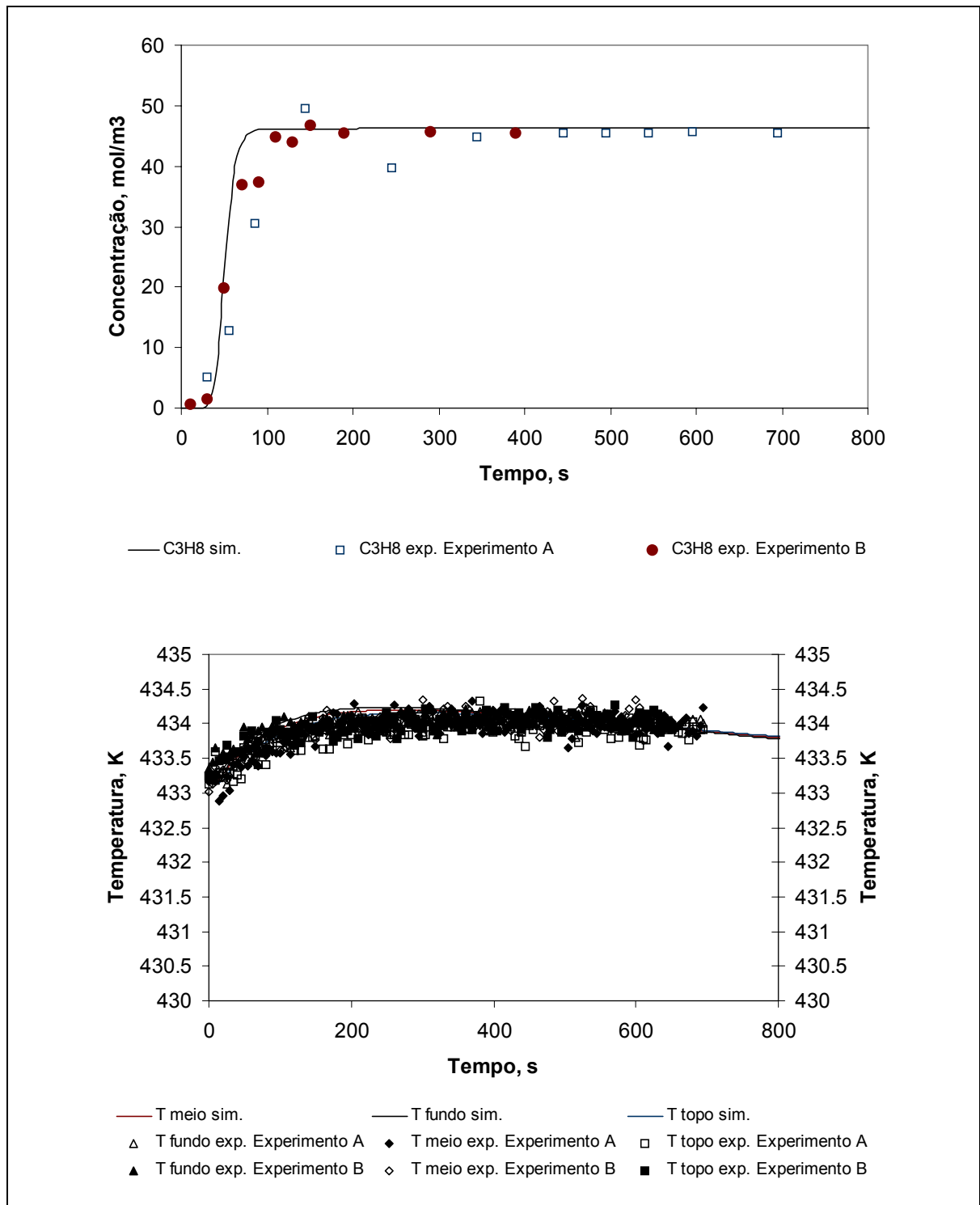


Figura 4.10 – Efeito da repetitibilidade na curva de ruptura e no historial de Temperatura. Alimentação a 5 bar, 433.15K e 1.125 SLPM, com 33.33 % de propano e 66.67 % de azoto – Experimentos A e B.

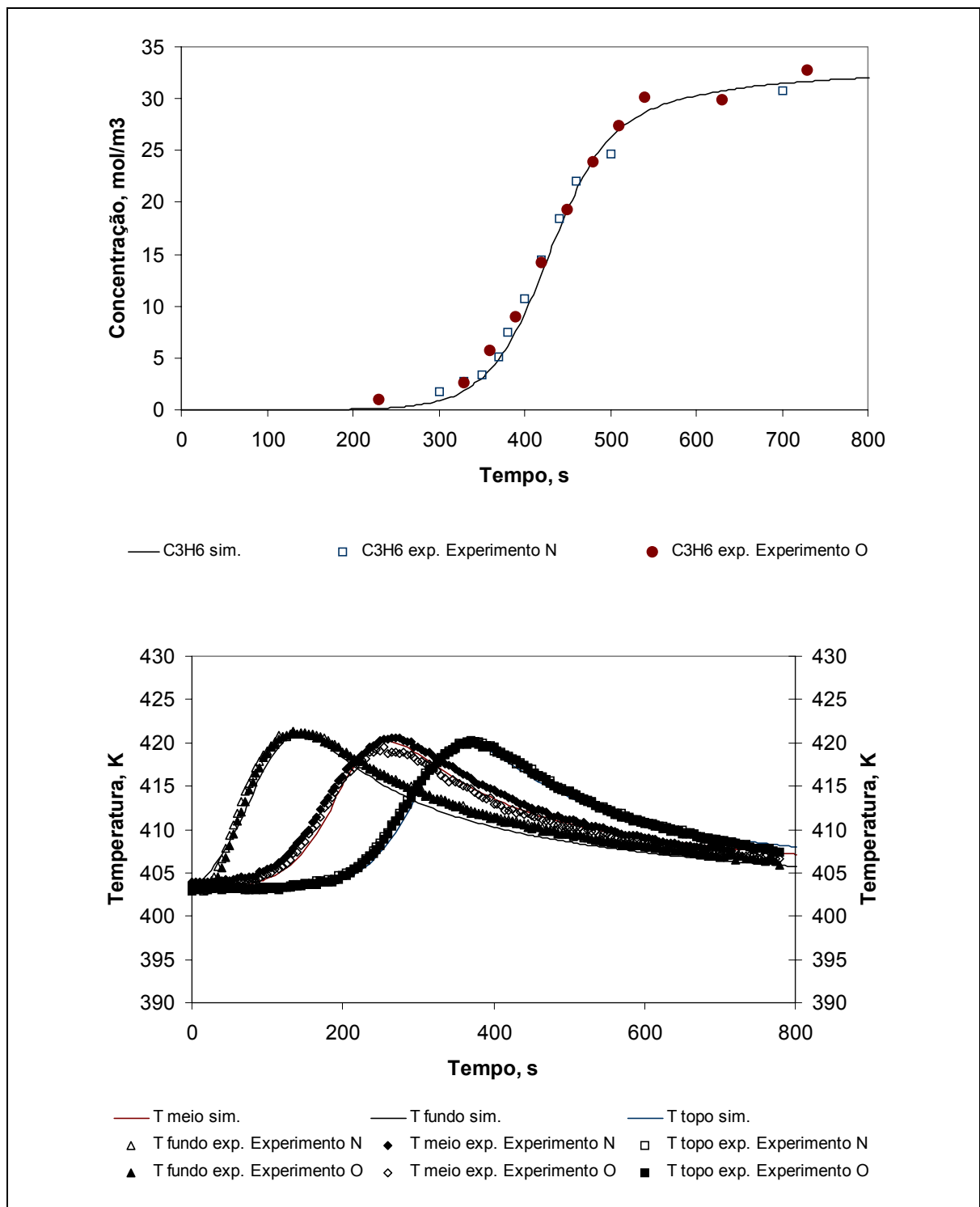


Figura 4.11 – Efeito da repetitibilidade na curva de ruptura e no historial de Temperatura. Alimentação a 5 bar, 403.15K e 2.25 SLPM, com 22.22 % de propileno e 77.78 % de azoto – Experimentos N e O.

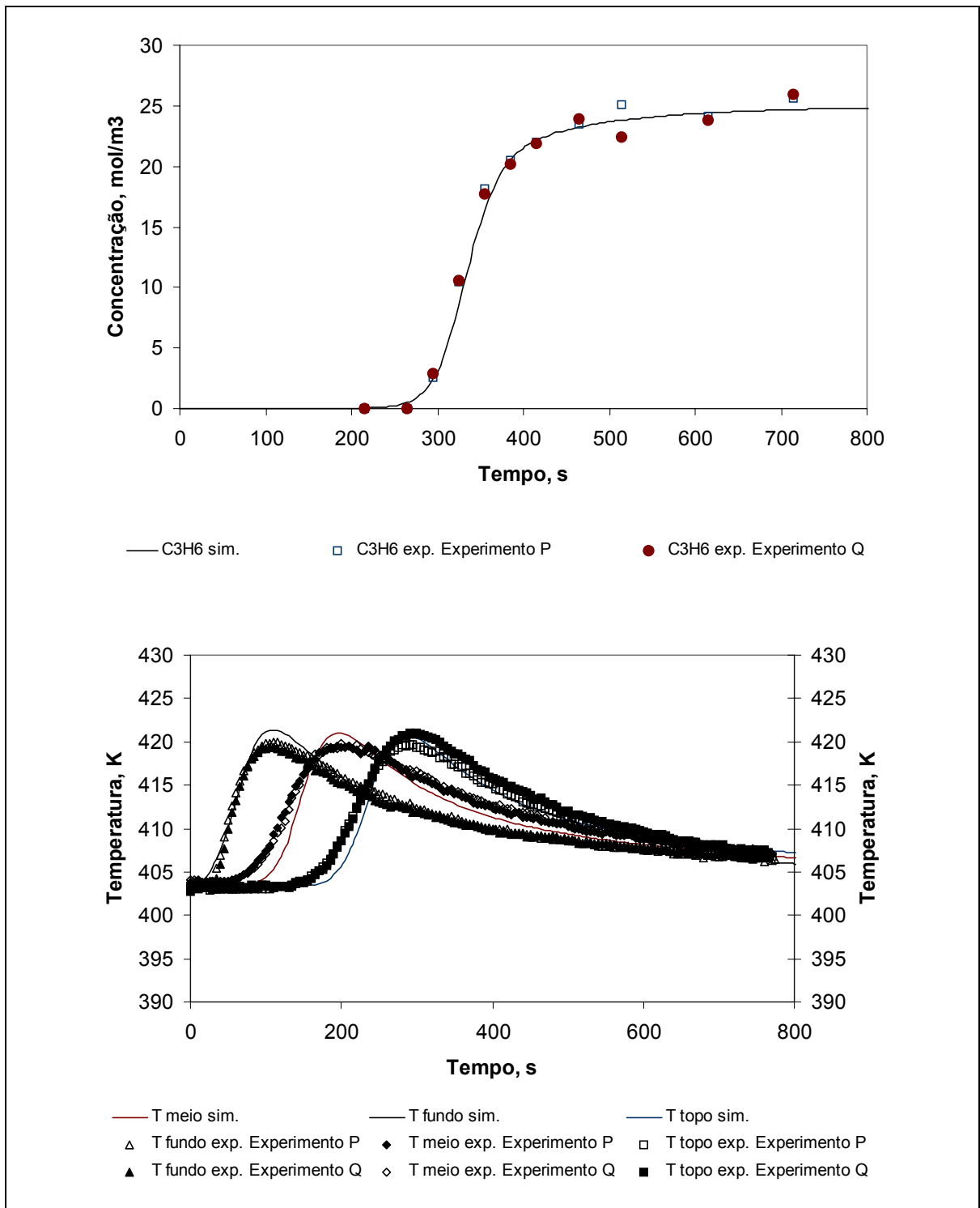


Figura 4.12 – Efeito da repetitibilidade na curva de ruptura e no historial de Temperatura. Alimentação a 2 bar, 403.15K e 1.35 SLPM, com 42.5 % de propileno e 57.5 % de azoto – Experimentos P e Q.

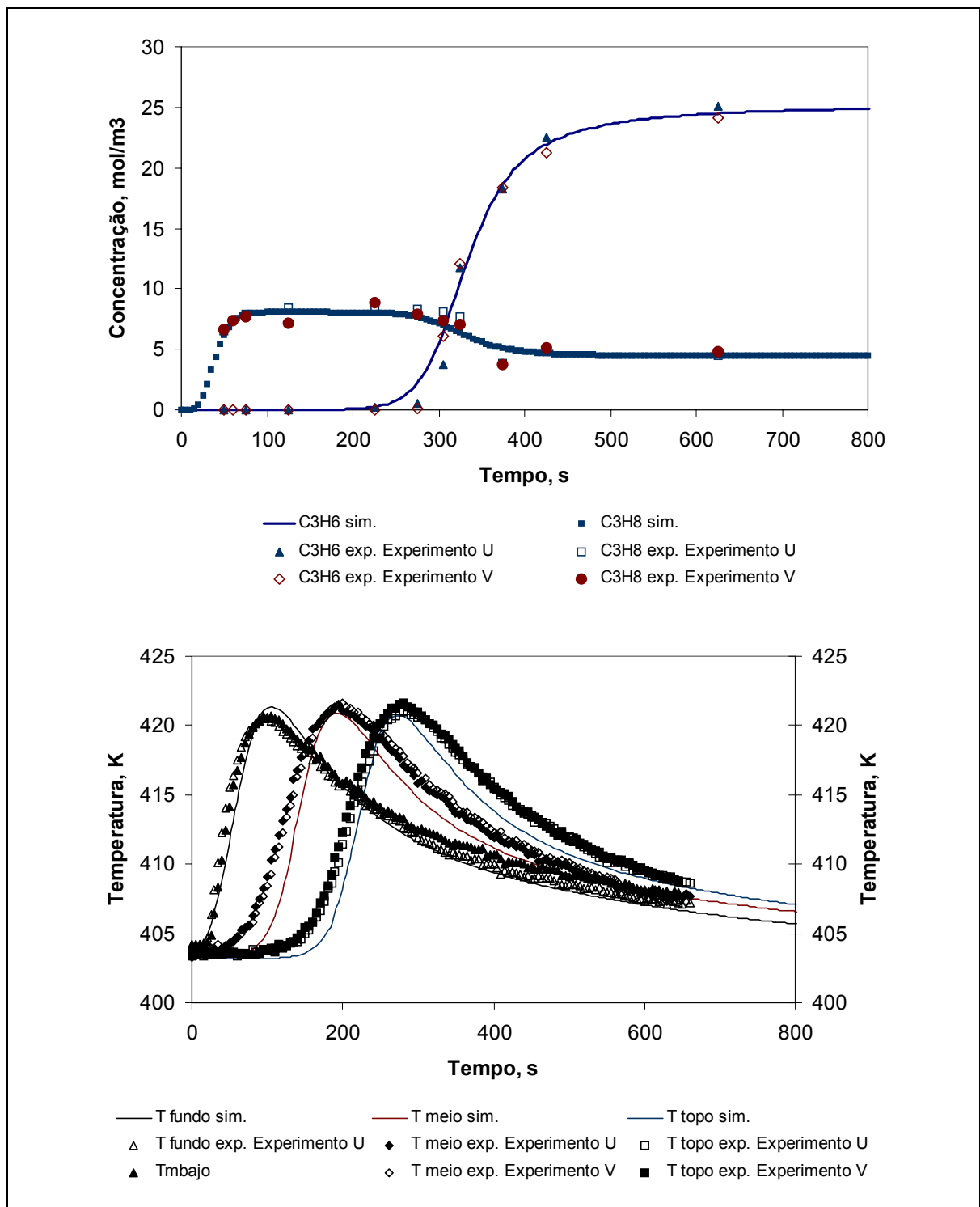


Figura 4.13 – Efeito da repetitibilidade na curva de ruptura e no historial de Temperatura. Alimentação a 2 bar, 403.15K e 1.35 SLPM, com 42.5 % de propileno, 7.5 % de propano e 50 % de azoto – Experimentos U e V.

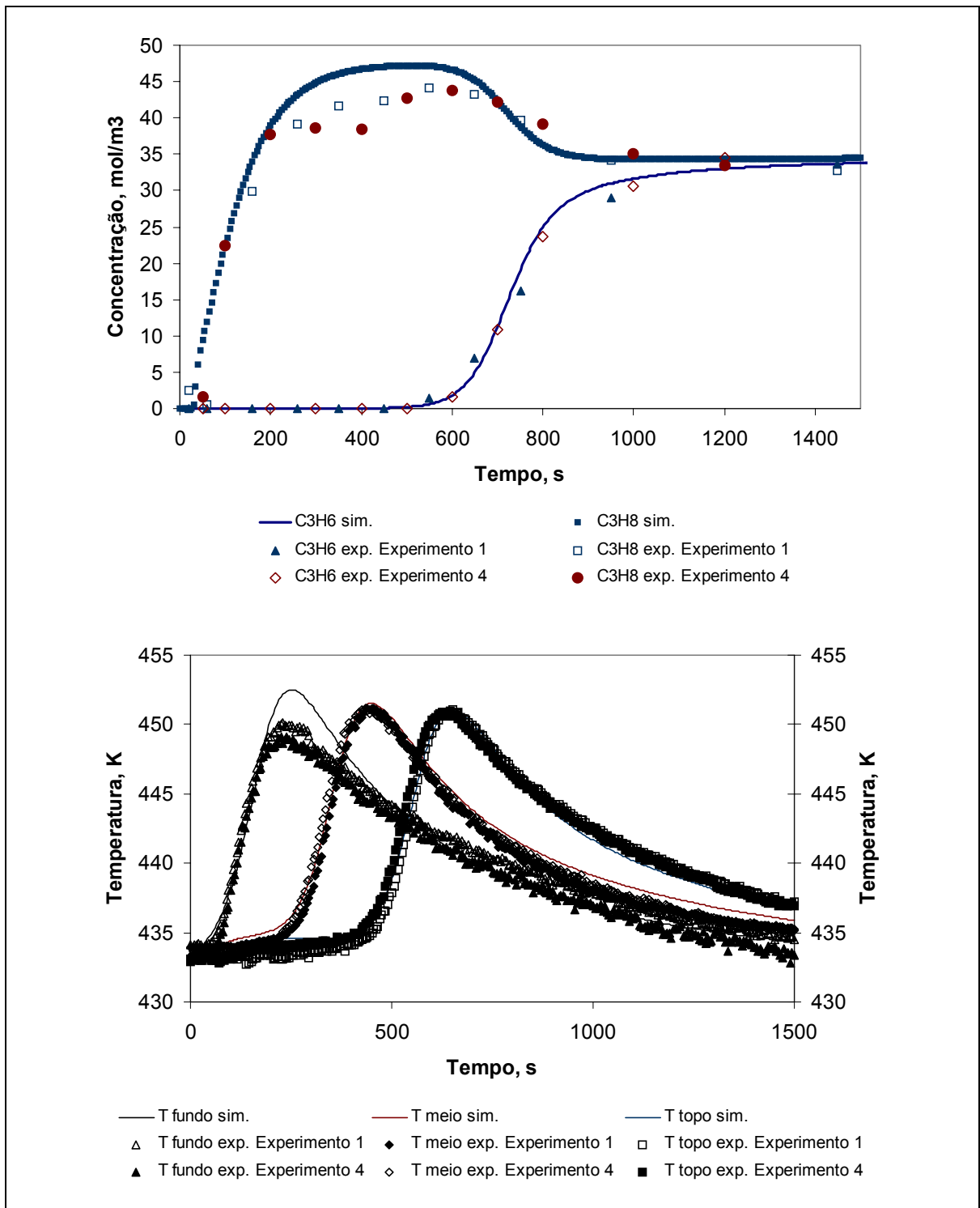


Figura 4.14 – Efeito da repetitibilidade na curva de ruptura e no historial de Temperatura. Alimentação a 5 bar, 433.15K e 2.0 SLPM, com 25 % de propileno, 25 % de propano e 50 % de azoto – Experimentos 1 e 4.

4.3.1.3 Efeito da temperatura da alimentação

Estudou-se o efeito da temperatura na curva de ruptura e no historial de Temperatura. As Figuras 4.15 a 4.17 foram realizadas com alimentação a 1.125 SLPM, com 33.33 % de propano e 66.67 % de azoto. A Figura 4.15 apresenta a comparação dos resultados obtidos para o experimento D, operado a 433.15 K, e para o experimento E, operado a 373.15 K, ambos a 1.2 bar. A Figura 4.16 apresenta a comparação dos resultados obtidos para o experimento C, operado a 433.15 K, e para o experimento F, operado a 373.15 K, a 3.0 bar. Na Figura 4.17 apresenta-se a comparação dos resultados obtidos para o experimento B, operado a 433.15 K, e para o experimento G, operado a 373.15 K, ambos a 5.0 bar. Observa-se que as figuras indicam que há diferença da quantidade adsorvida em função da temperatura de operação. Para uma temperatura de operação mais elevada observa-se uma menor quantidade de propano adsorvida. Pela comparação destas três figuras, observa-se também que com o aumento da pressão de operação a influência da temperatura aumenta, pois observa-se um afastamento maior das duas curvas, o que indica um comportamento típico de uma isotérmica do tipo de Toth, ou de Langmuir. Quanto maior for a pressão, mais propano será adsorvido, e quanto menor for a temperatura de operação mais propano será adsorvido.

Para a Figura 4.18, que apresenta o efeito da temperatura na curva de ruptura e no historial de Temperatura no experimento R, operado a 403.15K, e no experimento T, a 433.15K, para a mistura 15/85, com alimentação a 5.0 bar e 1.35 SLPM, e com 42.5 % de propileno, 7.5 % de propano e 50.0 % de azoto. Observa-se que quanto menor for a temperatura, mais propileno e mais propano serão adsorvidos, pois o tempo de retenção na curva de ruptura para a maior temperatura é maior. Pode-se observar nos historiais de temperatura que os picos de temperatura são maiores a 403.15 K do que a 433.15 K, indicando que há maior adsorção à mais baixa temperatura. É importante a observação desse efeito a uma diferença da temperatura de operação de apenas 30K, pois indica uma dependência entre a adsorção e a temperatura de operação. Houve uma boa predição dos dados experimentais pelas simulações.

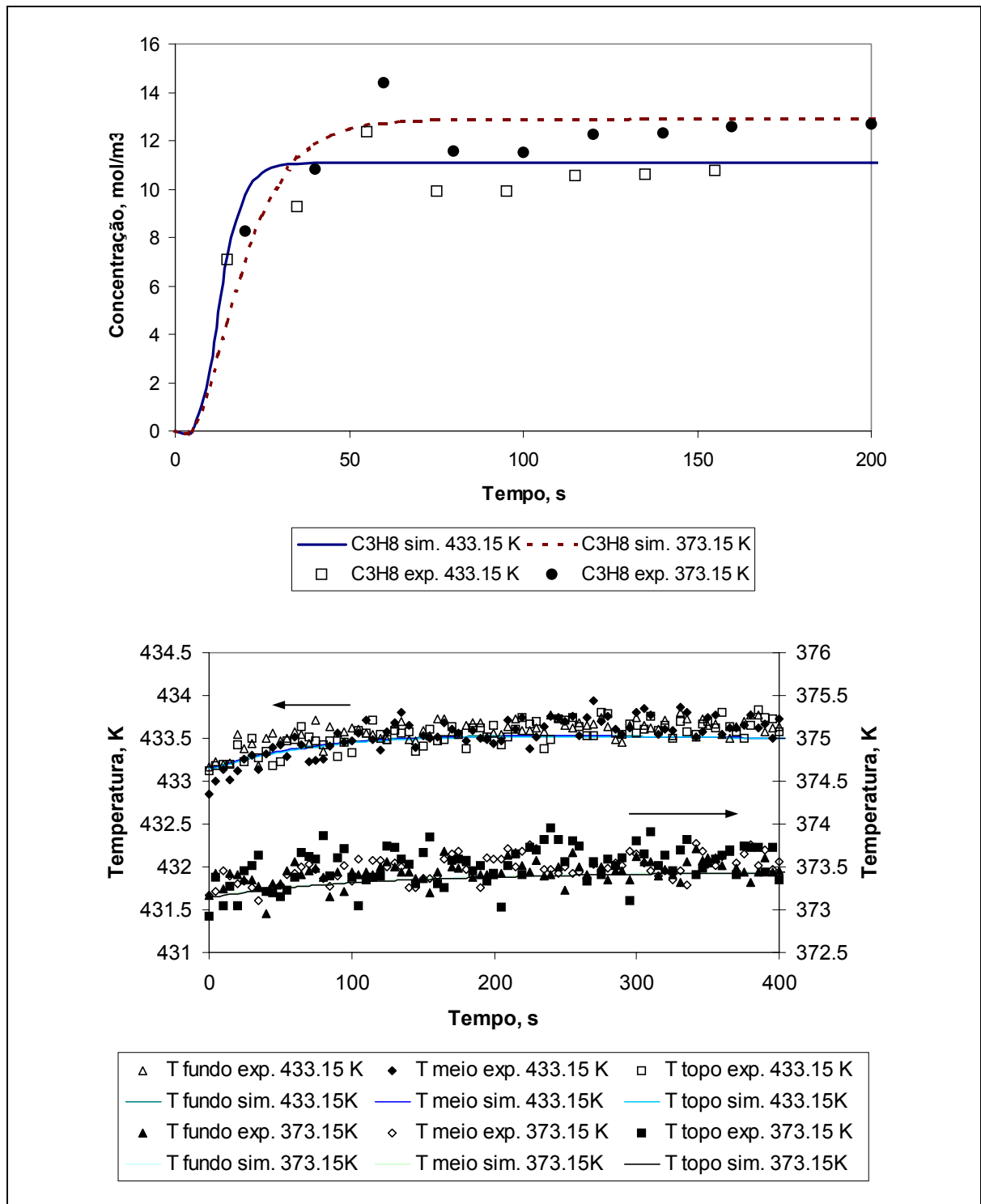


Figura 4.15 – Efeito da temperatura na curva de ruptura e no historial de Temperatura. Alimentação a 1.2 bar e 1.125 SLPM, com 33.33 % de propano e 66.67 % de azoto. Experimento D a 433.15 K e experimento E a 373.15 K.

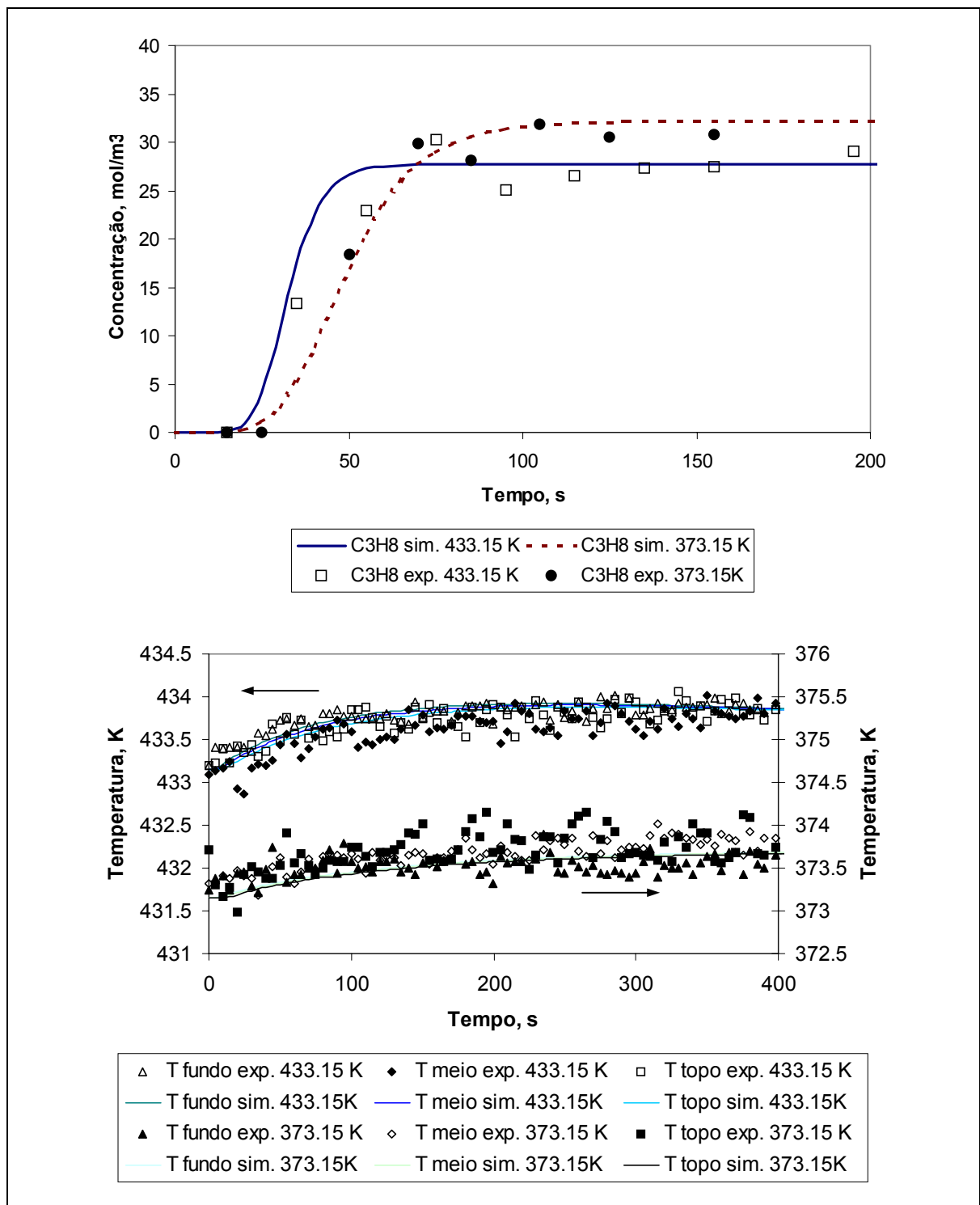


Figura 4.16 – Efeito da temperatura na curva de ruptura e no historial de Temperatura. Alimentação a 3.0 bar e 1.125 SLPM, com 33.33 % de propano e 66.67 % de azoto. Experimento C a 433.15 K e experimento F a 373.15 K.

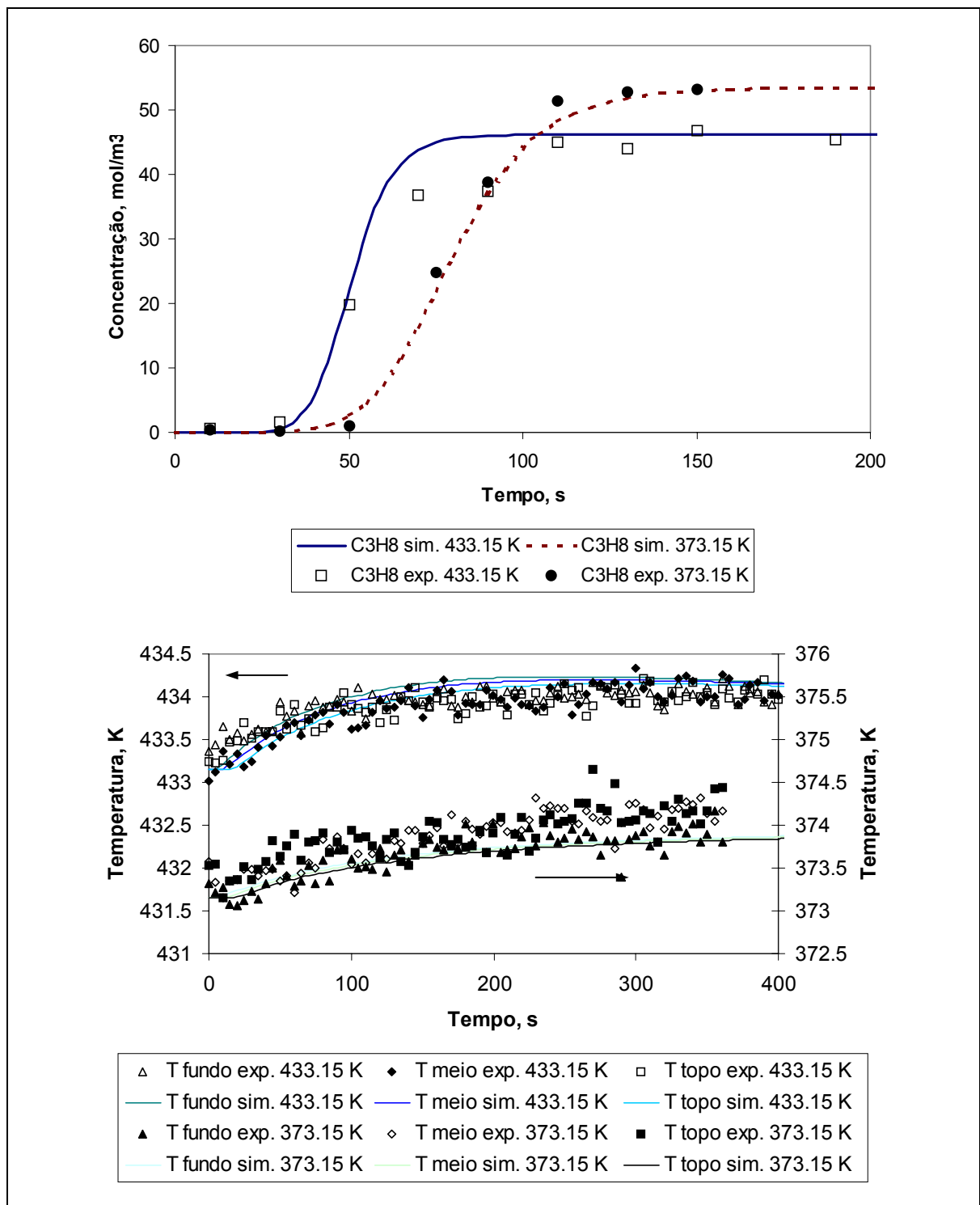


Figura 4.17 – Efeito da temperatura na curva de ruptura e no historial de Temperatura. Alimentação a 5.0 bar e 1.125 SLPM, com 33.33 % de propano e 66.67 % de azoto. Experimento B a 433.15 K e experimento G a 373.15 K.

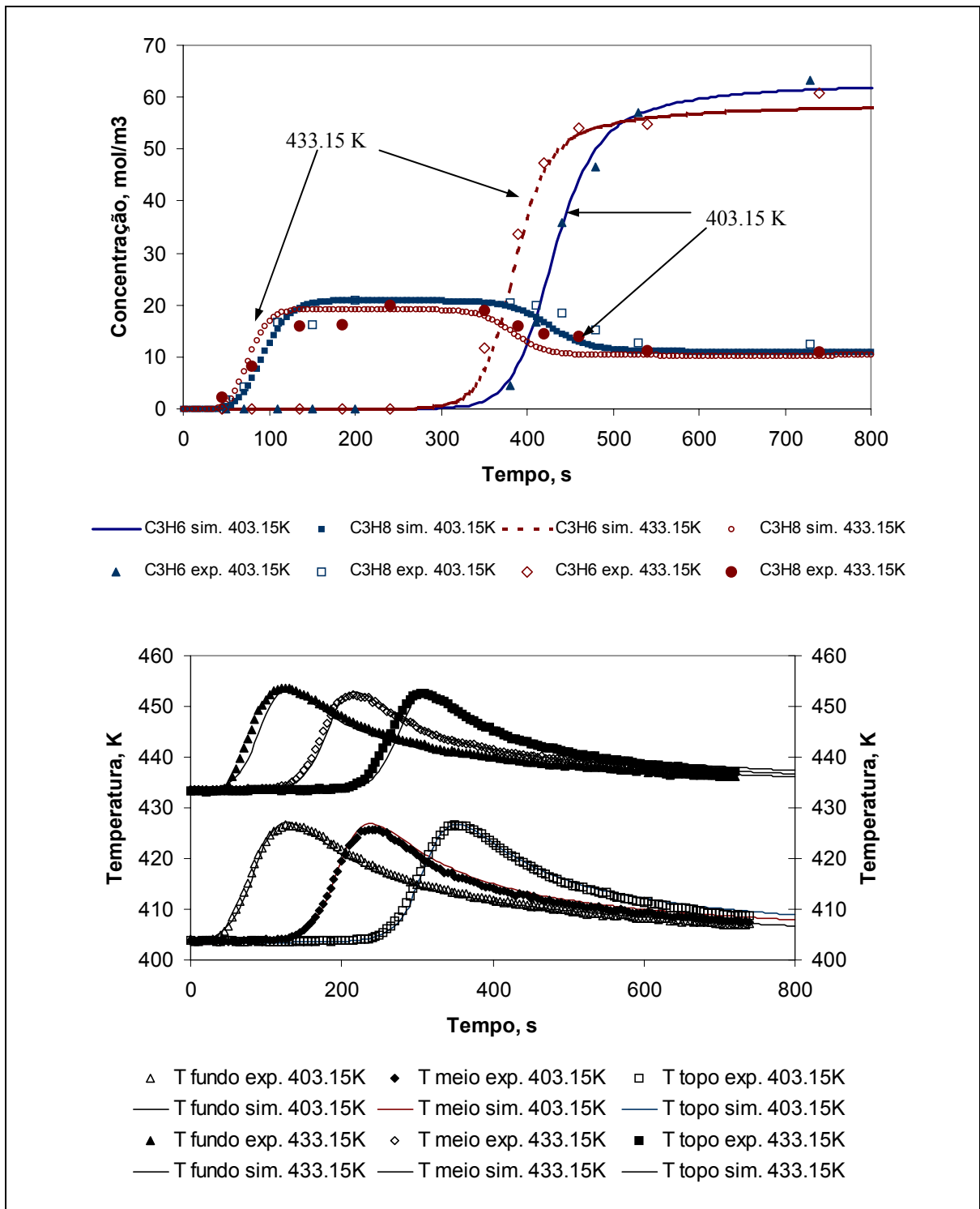


Figura 4.18 – Efeito da temperatura na curva de ruptura e no historial de Temperatura. Alimentação a 5.0 bar e 1.35 SLPM, com 42.5 % de propileno, 7.5 % de propano e 50.0 % de azoto. Experimento R a 403.15K e experimento T a 433.15K

4.3.1.4 Efeito da composição da alimentação

A Figura 4.19 apresenta o efeito da composição da alimentação de um só componente na curva de ruptura e no historial de Temperatura para uma alimentação a 403.15 K, 5.0 bar e 2.25 SLPM. O experimento J contém 22.22 % de propano e 77.78 % de azoto, e o experimento O apresenta 22.22 % de propileno e 77.78 % de azoto. Pela comparação destes experimentos comprova-se que o propileno é mais fortemente adsorvido do que o propano. Isso é comprovado em termos de concentração, pelo maior tempo de retenção do propileno, aproximadamente nove vezes maior do que o tempo de retenção do propano, e pode ser comprovado também no historial de temperatura, pois os picos de propileno tem uma variação de 20 K, enquanto que os picos de propano variam apenas 1 K. A Figura 4.20 apresenta o efeito da composição da alimentação na curva de ruptura e no historial de Temperatura para as misturas bicomponentes 50/50 e 15/85 de propano e propileno para os experimentos 1 e 8, respectivamente. A alimentação foi feita a 433.15K, 5.0 bar e 2.0 SLPM. O experimento 1 (50/50) contém 25 % de propano, 25% de propileno e 50 % de azoto. O experimento 8 (15/85) contém 7.5 % de propano, 42.5% de propileno e 50 %de azoto. Observa-se que para uma maior concentração de propileno a ruptura se dará antes devido a maior quantidade de propileno alimentada e a mesma capacidade de adsorção do leito. O tempo de retenção para o propano também é influenciado, pois para a corrida 1, com maior quantidade de propano, o tempo de retenção foi menor do que para a corrida 8, com menor concentração de propano. Pode-se observar também o efeito da concentração da alimentação nos historiais de temperatura, pois a onda de temperatura é mais rápida para a mistura 15/85. Observa-se também que os picos de temperatura são maiores para a mistura 15/85, por haver maior quantidade de propileno, e porque o calor de adsorção do propileno é maior do que o calor de adsorção do propano.

Na Figura 4.21 é apresentada a comparação da purga com azoto para os experimentos 2, coluna saturada com a mistura 50/50, e 9, coluna saturada com a mistura 15/85, com alimentação a 433.15K, 5.0 bar e 2.0 SLPM. Observa-se que há um maior abaixamento da temperatura na corrida 9 do que na corrida 2 devido a maior quantidade de propileno adsorvida no experimento 9.

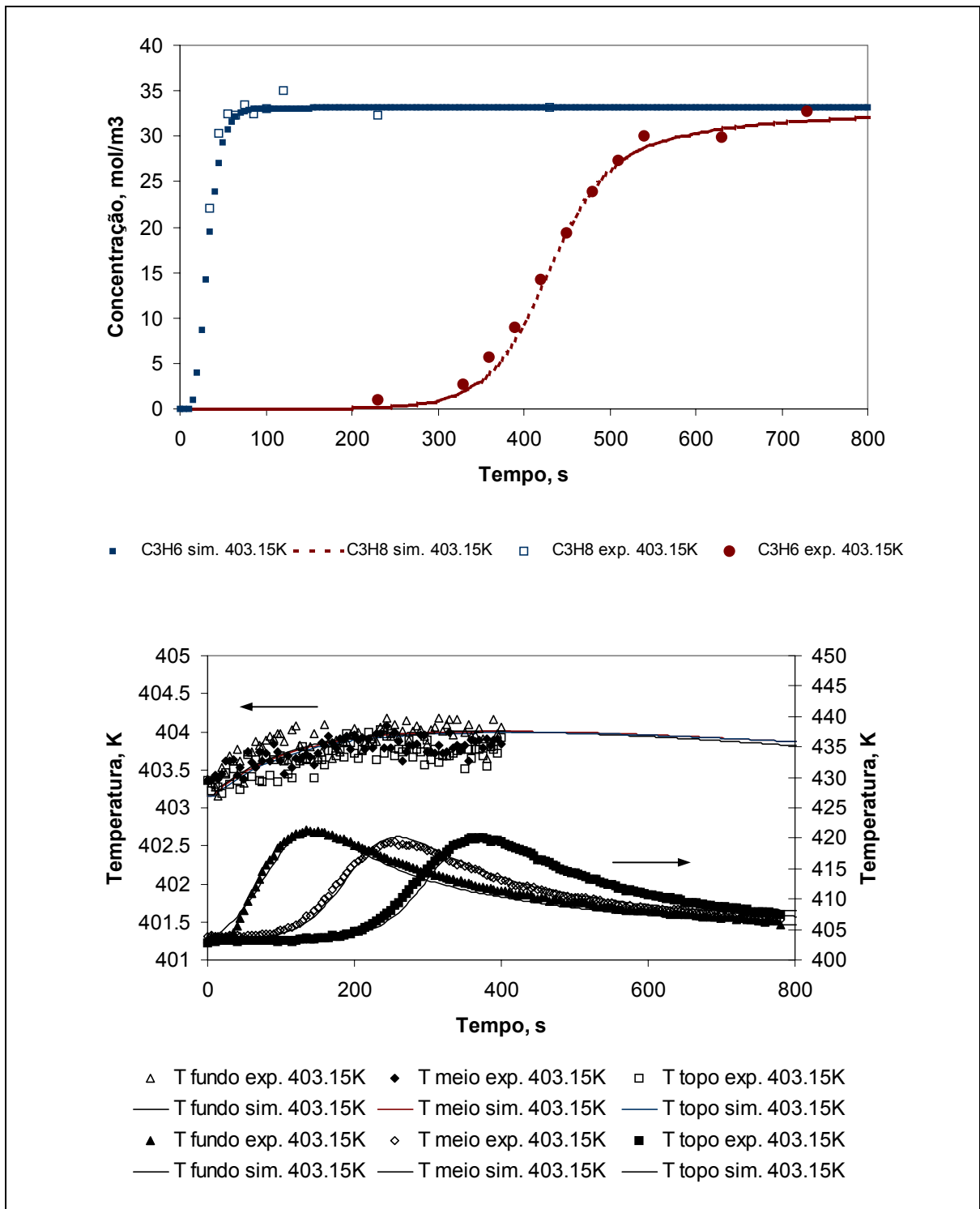


Figura 4.19 – Efeito da composição na curva de ruptura e no historial de Temperatura.

Alimentação a 403.15 K, 5.0 bar e 2.25 SLPM.

Experimento J: 22.22 % de propano e 77.78 % de azoto.

Experimento O: 22.22 % de propileno e 77.78 % de azoto.

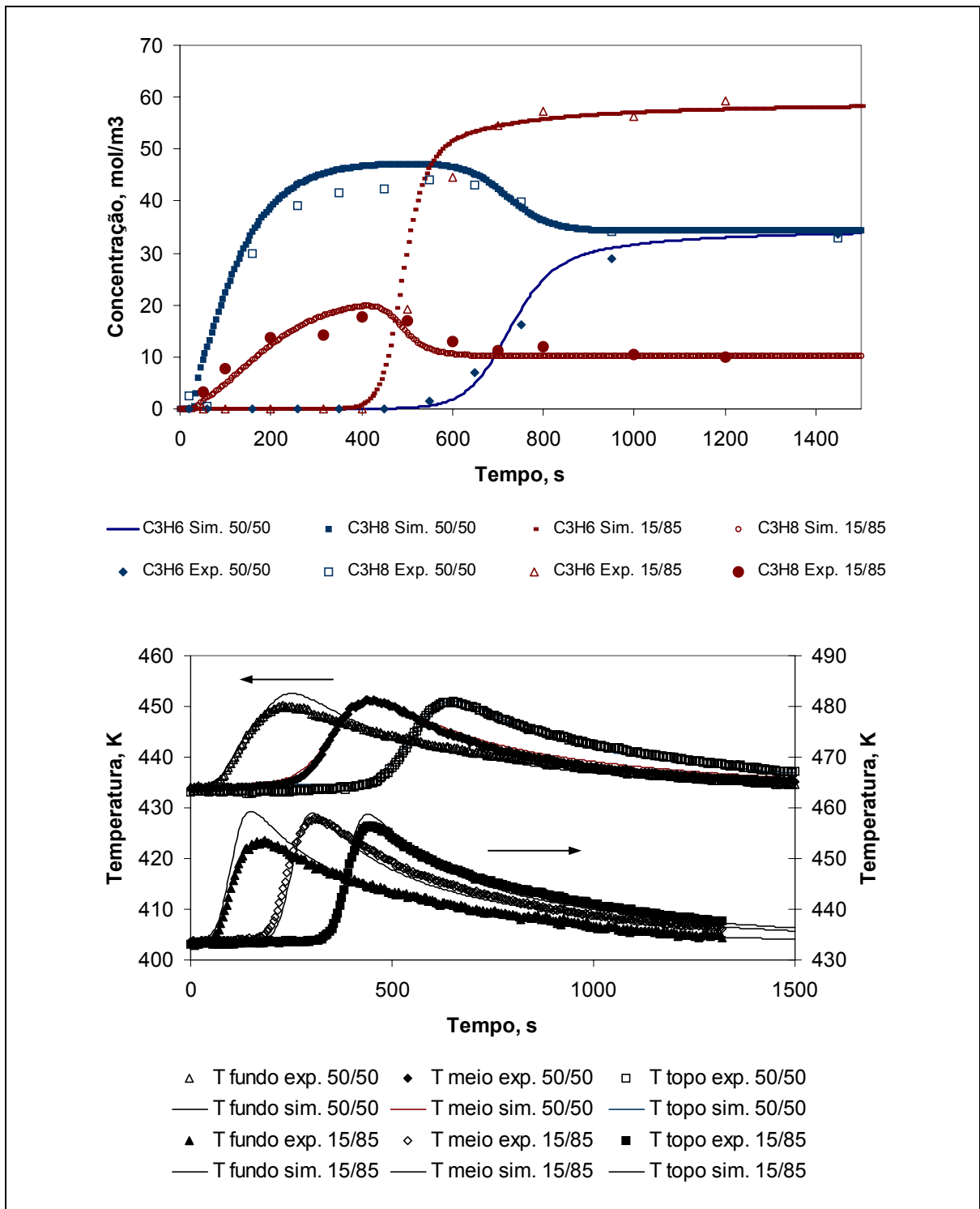


Figura 4.20 – Efeito da composição na curva de ruptura e no historial de Temperatura.

Alimentação a 433.15K, 5.0 bar e 2.0 SLPM. Coluna 90 cm.

Experimento 1 (50/50): 25 % de propano, 25% de propileno e 50 % de azoto.

Experimento 8 (15/85): 7.5 % de propano, 42.5% de propileno e 50 % de azoto.

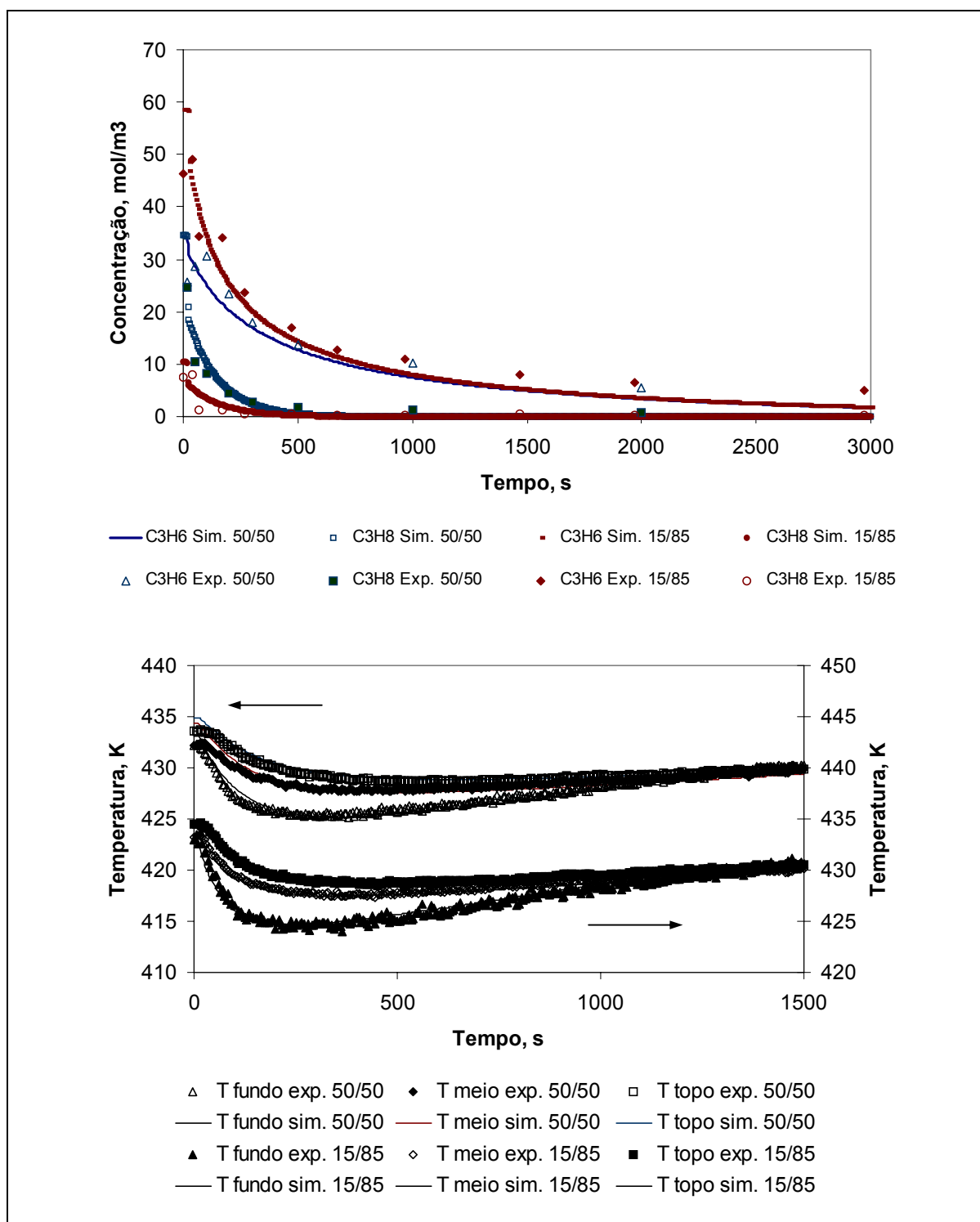


Figura 4.21 – Efeito da composição na purga e no historial de Temperatura.

Alimentação a 433.15K, 5.0 bar e 2.0 SLPM.

Experimento 2 (50/50): 0 % de propano, 0% de propileno e 100 % de azoto.

Experimento 9 (15/85): 0 % de propano, 0% de propileno e 100 % de azoto.

4.4 Conclusões

Neste capítulo, foram descritas as equações para o balanço de massa, energia e quantidade de movimento, propriedades de transporte, equilíbrio, condições iniciais e de fronteira necessárias para definir o sistema de adsorção em leito fixo.

Foi implementado o modelo de transferência de massa bidisperso e o modelo de energia heterogéneo para resolução com gPROMS, e os resultados simulados foram comparados com os resultados experimentais de adsorção e dessorção em leito fixo, através da cobertura de um largo espectro de condições operacionais. O modelo permite a compreensão dos processos de adsorção e dessorção pela análise da curva de concentração de gás e através da evolução da temperatura ao longo da coluna durante as experiências.

Foi possível observar a dependência da adsorção do propano com a temperatura, podendo-se apresentar os parâmetros para uma isotérmica do tipo de Toth em função dos experimentos realizados com a adsorção de propano na presença de azoto em um leito carregado com zeólito 4A.

Os resultados simulados comparados com as corridas experimentais demonstraram a flexibilidade da utilização do gPROMS para predizer as experiências de adsorção e dessorção em leito fixo. Esta será a base para analisar o processo de adsorção cíclico no capítulo seguinte.

Notação

a	área específica da partícula, m^{-1}
A_i	é a constante empírica para o componente i
b_i	é o parâmetro da afinidade de equilíbrio, kPa
Bi_{mi}	é o número de Biot para massa para o componente i
c	é a concentração total de gás dentro da partícula, mol/m^3
C	concentração molar total do gás, mol/m^3
c_i	é a concentração molar dentro dos poros, mol/m^3
\bar{c}_i	é a concentração volumétrica molar média para o componente i , mol/m^3
C_i	concentração do componente i na fase gasosa, mol/m^3
\tilde{C}_p	é o calor específico molar a pressão constante da mistura, J/mol.K
\hat{C}_{pg}	é o calor específico da mistura a pressão constante em base de massa, J/kg.K
\tilde{C}_{pi}	é o calor específico molar a pressão constante do componente, J/mol.K
\tilde{C}_{ps}	é o calor específico molar a pressão constante do sólido, J/mol.K
\hat{C}_{pw}	é o calor específico da parede da coluna, J/kg.K
c_{si}	é a concentração molar do componente i na superfície da partícula, mol/m^3
\tilde{C}_v	é o calor específico molar a volume constante da mistura, J/mol.K
\tilde{C}_{vi}	é o calor específico molar a volume constante do componente i , J/mol.K
$\tilde{C}_{vi,ads}$	é o calor específico molar do gás adsorvido, J/mol.K
d_{ex}	é o diâmetro externo da coluna, m
d_{in}	é o diâmetro interno da coluna, m
d_p	é o diâmetro de partícula, m
D_{ci}	é a difusividade do cristal para o componente i , m^2/s
\bar{D}_{ci}	é a difusividade média do cristal para o componente i , m^2/s
D_{ki}	é o coeficiente de difusão de Knudsen, m^2/s
D_{mi}	é o coeficiente de difusão molecular para o componente i na mistura, m^2/s
D_{ij}	é a difusividade molecular do componente i no componente j , m^2/s
D_{pi}	é a difusão dos poros para o componente i , m^2/s

- \bar{D}_{pi} é a difusão de poro média para o componente i , m^2/s
- $D_{zm,i}$ coeficiente de dispersão axial para massa para o componente i , m^2/s
- D_w é o diâmetro interno da coluna, m
- e é a espessura da parede, m
- ΔE_i é a energia de activação do componente i , J/mol
- F_f é o factor de fricção de Ergun
- h_{ex} é o coeficiente de calor convectivo externo, $W/m^2.K$
- h_f é o coeficiente de transferência de calor no filme entre gás e fase sólida, $W/m^2.K$
- k_g é a condutividade do gás, $W/m.K$
- $-\Delta H_i$ é o calor de adsorção do componente i , J/mol
- h_w é o coeficiente de transferência de calor da parede da coluna, $W/m^2.K$
- k é o parâmetro de heterogeneidade
- k_g é a condutividade térmica da mistura de gás, $W/m.K$
- k_{gi} é a condutividade térmica do componente, $W/m.K$
- K_{mi} é o coeficiente de transferência de massa externo para o componente i , m/s
- L é o comprimento do leito, m
- m é o coeficiente de saturação, mol/kg
- M_i é o peso molecular do componente i , kg/mol
- n é o número de componentes
- N_i é a taxa volumétrica de transferência de massa, $mol/m^3.s$
- Nu é o número de Nusselt
- q_i é a concentração da fase adsorvida para o componente i , mol/kg
- \bar{q}_i é a concentração média adsorvida no cristal para o componente i , mol/kg
- \bar{q}_i^* é a concentração média adsorvida em equilíbrio no cristal para o componente i , mol/kg
- $\bar{\bar{q}}_i$ é uma segunda concentração média da fase adsorvida sobre a partícula, mol/kg
- q_i^* é a concentração adsorvida de equilíbrio como uma função da concentração média de gás dentro dos poros \bar{c}_i , mol/kg
- Q_i^o é o caudal volumétrico a condições padrão, mol/m^3
- \dot{q}_s é a transferência de energia entre o gás e as partículas em termos volumétricos, W/m^3

- q_{si} é a concentração adsorvida na superfície para o componente i , mol/kg
- q_{si}^* é a concentração adsorvida na superfície em equilíbrio com a concentração da partícula c_i para o componente i , mol/kg
- \dot{q}_w é a transferência de energia entre o gás e a parede da coluna, W/m³
- Pr é o número de Prandtl
- P é a pressão, kPa
- P_s é a pressão do gás dentro da partícula, kPa
- r é a coordenada do cristal
- R é coordenada radial na partícula
- \mathcal{R} é a constante do gás ideal, J/mol.K
- r_c é o raio dos cristais, m
- r_p é o raio dos poros, Å
- Re é o número de Reynolds para a partícula
- RF_i factor de resposta do componente i
- \bar{R}_p é o raio hidráulico da partícula, m
- R_p é o raio da partícula, m
- R_w é o raio da parede, m
- Sc_i é o número de Schmidt para o componente i
- Sh_i é o número de Sherwood para o componente i
- S_p é a área superficial externa da partícula, m²
- t tempo, s
- T_g é a temperatura do gás, K
- T_s é a temperatura da partícula, K
- T_w é a temperatura de parede, K
- u é a velocidade superficial do gás na direcção axial, m/s
- U é o coeficiente global de transferência de calor, W/m².K
- \hat{U} é a energia interna total da fase do gás em termos de massa, J/kg de gás
- \tilde{U}_i é a energia interna em base molar no *bulk* para o componente i , J/mol de gás
- \tilde{U}_{gi} é a energia interna do gás em base molar para o componente i dentro da partícula, J/mol de gás
- \hat{U}_s é a energia interna do sólido, J/kg de adsorvente

- \tilde{U}_{si} é a energia interna em base molar para o componente i dentro da partícula, J/mol adsorvido
- V_p é o volume da partícula, m³
- v é a velocidade intersticial, m/s
- w_c é a porcentagem em peso de cristais na partícula
- y_i é a fracção molar na fase de gás dentro dos poros
- Y_i fracção molar do componente i
- z é a coordenada axial do leito

Letras gregas

- α_w é a relação da área da superfície interna em relação ao volume da parede da coluna, m⁻¹
- α_{wl} é a relação do logarítmico da área da superfície média da parede da coluna em relação ao volume da parede de coluna, m⁻¹
- ε porosidade do leito
- ε_p é a porosidade da partícula
- ε/κ é a máxima energia de interacção entre os pares moleculares, K
- κ é um parâmetro geométrico
- λ é a condutibilidade térmica axial, W/m².K
- λ_w é a condutibilidade térmica da parede, W/m.K
- μ é a viscosidade da mistura, poise
- μ_i é a viscosidade do componente i , poise
- ρ é a densidade do gás, kg/m³
- ρ_p é a densidade de partícula, kg/m³
- ρ_s é a densidade do sólido, kg/m³
- ρ_w é a densidade da parede da coluna, kg/m³
- σ é o diâmetro de colisão molecular, Å
- σ_{ij} é o diâmetro de colisão entre as moléculas i e j , Å
- τ é o factor de tortuosidade

Ω_μ é uma função de $\kappa T/\varepsilon$

$\Omega_{D_{ij}}$ é uma função adimensional da temperatura e do potencial intermolecular entre as moléculas i e j

sobrescritos

- * equilíbrio
- o componente puro
- média volumétrica
- = média volumétrica dupla
- ~ por mol
- ^ por quilograma

subscritos

- c cristal
- g gás
- h calor
- i, j componente i ou j
- o condição de referência
- m massa
- p partícula; pressão constante
- s solido
- v volume constante
- w parede
- z coordenada axial
- ∞ externo

Referências

- Alpay, E. and D. Scott, "The Linear Driving Force Model for Short-Cycle Adsorption and Desorption in a Spherical Particle," *Chem. Eng. Sci.*, **47**(2), 499-502 (1992).
- Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley International Edition, Singapore (1960).
- Carey, G. F. and B. A. Finlayson, "Orthogonal Collocation on Finite Elements," *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 587 (1975).
- Cen, P. L. and R. T. Yang, "Zeolite PSA Cycles for Producing A High-Purity Hydrogen from a Hydrogen-Lean Mixture," *Chem. Eng. Comm.*, **78**, 139 (1989).
- Cooney, D. O., "Numerical Investigation of Adiabatic Fixed-Bed Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**, 368 (1974).
- Da Silva, F. A., "Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane/Propylene Separation", Ph.D. Thesis, Faculty of Engineering of Porto University (1999).
- Da Silva, F. A. and A. E. Rodrigues, "Adsorption equilibria and kinetics for propylene and propane over 13X and 4A zeolite pellets", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(5), 2051-2057 (1999).
- Ergun, S., "Fluid Flow Through Packed Columns," *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 89 (1952).
- gPROMS Introductory User's Guide, Release 1.0 – 1 June 1998 – Process System Enterprise.
- Huang, C.-C. and J. R. Fair, "Study of the Adsorption and Desorption of Multiple Adsorbates in a Fixed Bed," *AIChE J.*, **34**, 1861 (1988).

- Hwang, K. S., J. H. Jun and W. K. Lee, "Fixed-Bed Adsorption for Bulk Component System. Non-Equilibrium, Non-Isothermal and Non-Adiabatic Model," *Chem. Eng. Sci.*, 50, 813 (1995).
- Incropera, F. P. and D. P. D. Witt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, forth edition edn., John Wiley and Sons (1996).
- Kapoor, A., R. T. Yang and C. Wong, "Surface Diffusion," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 31, 129 (1989).
- Khodakov, A. Y and L. V. C. Rees, "Effect of propane on the kinetics of carbon dioxide adsorption in NaK zeolites," *Gas Sep. Purif.*, 9, 253 (1995).
- Liu, Y., C. E. Holland and J. A. Ritter, "Solvent Vapor Recovery by Pressure Swing Adsorption. III. Comparison of Simulation with Experiment for the Butane-Activated Carbon System," *Sep. Sci. and Tech.*, 34, 1545 (1999).
- Liu, Y. and J. A. Ritter, "Evaluation of Model Approximations in Simulating Pressure Swing Adsorption-Solvent Vapor Recovery," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1767 (1997).
- Park, I., D. Do and A. E. Rodrigues, "Measurement of the Effective Diffusivity in Porous Media by the Diffusion Cell Method," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38, 189 (1996).
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, fourth edition edn., McGraw-Hill, NY., USA (1987).
- Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, New York (1984).
- Ruthven, D. M., S. Farooq and K. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, Inc., USA (1994).
- Satterfield, C. N., *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T. (1971).

- Schork, J. M. and J. R. Fair, "Parametric Analysis of Thermal Regeneration of Adsorption Beds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 457 (1988).
- Sereno, C. and A. E. Rodrigues, "Can Steady-State Momentum Equations Be Used in Modelling Pressurization of Adsorption Beds?" *Gas Separation & Purification*, 7, 167 (1993).
- Sircar, S., "Excess Properties and Thermodynamics of Multicomponent Gas Adsorption," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 81, 1527 (1985).
- Sladek, K. J., E. R. Gilliland and R. F. Baddour, "Diffusion on Surfaces. II. Correlation of Diffusivities of Physically and Chemically Adsorbed Species," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13, 100 (1974).
- Suzuki, M., *Adsorption Engineering*, vol. 25 of *Chemical Engineering Monographs*, Kodansha and Elsevier, Tokyo, Japan (1990).
- Wakao, N., "Particle-to-Fluid Transfer Coefficients and Fluid Diffusivities at Low Flow Rate in Packed Beds," *Chem. Eng. Sci.*, 31, 1115 (1976).
- Wakao, N. and B. H. Chen, "Some Models for Unsteady-State Heat Transfer in Packed Bed Reactors," in B. Kulkarni, R. Mashelkar and M. Sharma, eds., *Recent Trends in Chemical Reaction Engineering, 1*, 254–263, Wiley Eastern Ltd., New Delhi (1987).
- Wakao, N. and T. Funazkri, "Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-Fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds," *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1375 (1978).
- Wasch, A. P. D. and G. F. Froment, "Heat Transfer in Packed Beds," *Chem. Eng. Sci.*, 27, 567 (1972).
- Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, USA (1987).

Capítulo 5

Separação propano/propileno através de PSA

Neste capítulo, iremos apresentar as propostas para as melhorias em um ciclo de PSA para a separação da mistura propano/propileno nos cortes 50/50 e 15/85. Faremos também a descrição do modelo matemático utilizado para as simulações dos experimentos de PSA, as quais são comparadas com a realização de experimentos. As simulações são importantes para a determinação das condições operatórias ótimas em um ciclo de adsorção com modulação da pressão real, pois como já foi salientado, uma correcta modelagem matemática reduzirá o esforço experimental para a implementação de um ciclo em condições optimizadas.

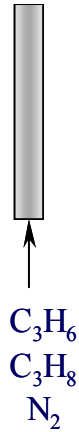
Iremos apresentar também a análise da influência de diversos parâmetros, tais como o tempo das etapas, pressão da alimentação, composição da alimentação e da temperatura de operação no desempenho do processo.

5.1 Descrição do Processo

Apresenta-se o estudo da separação propano/propileno através do processo de Adsorção com Modulação da Pressão (PSA), utilizando-se como adsorvente o zeólito 4A fornecido por Rhône-Poulenc.

A motivação deste estudo foi o melhoramento do ciclo de PSA proposto por Da Silva (1999), a partir dos resultados experimentais obtidos para o sistema proposto por aquele autor. Este sistema é composto de 5 etapas: pressurização com alimentação, alimentação à alta pressão, purga com produto à alta pressão, despressurização co-corrente à alta pressão, e despressurização contracorrente à baixa pressão.

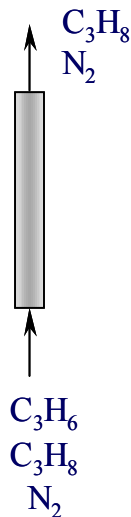
1 – Pressurização com alimentação



A pressão é aumentada desde a pressão inferior P_L , até a pressão máxima P_H .

O caudal utilizado e a composição da corrente de alimentação estão a fluir do fundo da coluna para o topo da coluna.

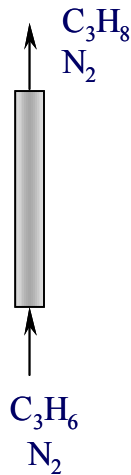
2 – Alimentação à alta pressão



Nesta etapa, a alimentação é mantida à alta pressão P_H com um caudal estabelecido.

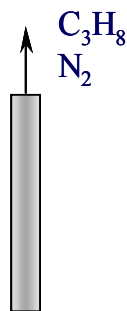
O leito acumula propileno na fase sólida e uma corrente enriquecida de propano diluída com azoto sai pelo topo da coluna.

3 – Purga com produto à alta pressão



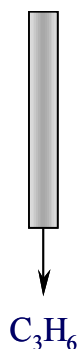
Nesta etapa, parte do produto é comprimido, reciclado, diluído com azoto e reintroduzido na coluna, em fluxo ascendente. Pretende-se, com isso, o aumento da pureza de propileno como produto, mas ao custo de diminuição da recuperação global do sistema. Uma alimentação de propileno e de azoto à alta pressão são introduzidos aqui.

4 – Despressurização co-corrente à alta pressão



Nesta etapa a pressão da coluna é diminuída até uma pressão intermediária P_M . Esta etapa enriquece a fase gasosa com propileno sendo desorvido da fase sólida e remove o excesso de azoto e alguma quantidade de propano remanescente na coluna.

5 – Despressurização contracorrente à baixa pressão



Durante essa etapa a pressão é baixada desde a pressão P_M até a pressão mínima P_L em fluxo contracorrente. Esta é a etapa de produção, onde propileno com alta pureza é obtido.

5.2 – Modelo matemático para separação propano/propileno através de PSA

O modelo matemático, envolvendo um sistema de equações diferenciais parciais algébricas, composto pelo balanço de massa para o componente, balanço de massa global para a fase gás, e assim como no Capítulo 4, utilizou-se o “modelo de transferência de massa bidisperso” com a equação para o balanço de massa com difusão nos poros acoplada com a equação de difusão nos cristais do sólido. Utilizou-se também o “balanço de energia heterogéneo,” composto pelo balanço de energia para o gás, pelo balanço de energia para o sólido e pelo balanço de energia para a parede da coluna.

Utilizou-se, ainda, a equação de Toth estendida para descrever o equilíbrio de adsorção dos componentes da mistura. A equação de Ergun foi utilizada para descrever a queda de pressão dentro da coluna.

Apresenta-se na Tabela 5.1 o resumo da modelagem matemática descrita acima, e utilizada para as simulações deste capítulo. Na Tabela 5.2 são apresentadas as condições de fronteira para as etapas de alimentação e purga. As condições de fronteira para a etapa de Pressurização são apresentadas na Tabela 5.3, e as condições de fronteira para a etapa de despressurização são mostradas na Tabela 5.4.

5.3 – Solução numérica

O sistema de equações propostas para a simulação do processo de adsorção com modulação da pressão foi resolvido utilizando gPROMS, general PROcess Modeling System, um pacote computacional desenvolvido para a simulação de processos com características discretas e contínuas. O método da colocação ortogonal em elementos finitos foi utilizado para a discretização do domínio axial. A coluna foi dividida em 15 elementos iguais, com dois pontos de colocação em cada elemento. Para uma simulação típica de dez ciclos, utilizando um computador com processador Pentium IV 1700 MHz, com 1536 Mb de memória RAM, o tempo de CPU é da ordem dos 600s.

Tabela 5.1 – Modelagem Matemática

Balanço de massa global	$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(u C) - \sum_{i=1}^n N_i$
Balanço de massa para o componente	$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon D_{zmi} C \frac{\partial Y_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial (u C_i)}{\partial z} - N_i$
Equação de Ergun	$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150 \mu (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u + \frac{1.75 (1-\varepsilon) \rho}{\varepsilon^3 d_p} u u$
Fluxo de transferência de massa para o sólido	$N_i = (1-\varepsilon) \frac{a K_{mi}}{Bi_{mi} + 1} (C_i - \bar{c}_i)$ $\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \frac{15 \bar{D}_{pi}}{R_p^2} \frac{Bi_{mi}}{Bi_{mi} + 1} (C_i - \bar{c}_i) - \frac{\rho_p w_c}{\varepsilon_p} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}$ $\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{15 \bar{D}_{ci}}{r_c^2} (q_i^* - \bar{q}_i)$
Balanço de energia para o gás	$\varepsilon C \tilde{C}_v \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - u C \tilde{C}_p \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon R T_g \frac{\partial C}{\partial t}$ $- (1-\varepsilon) a h_f (T_g - T_s) - \frac{2h_w}{R_w} (T_g - T_w)$
Balanço de energia para o sólido	$(1-\varepsilon) \left[\varepsilon_p \sum_{i=1}^n \bar{c}_i \tilde{C}_{vi} + \rho_p w_c \sum_{i=1}^n q_i \tilde{C}_{v,ads_i} + \rho_p \tilde{C}_{ps} \right] \frac{\partial T_s}{\partial t} =$ $(1-\varepsilon) \varepsilon_p R T_s \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} + \rho_b w_c \sum_{i=1}^n (-\Delta H) \frac{\partial q_i}{\partial t} + (1-\varepsilon) a h_f (T_g - T_s)$
Balanço de energia para a parede	$\rho_w \tilde{C}_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w h_w (T_g - T_w) - \alpha_{wl} U (T_w - T_\infty)$
Equação de Toth estendida	$q_i^* = \frac{m b_i \bar{c}_i R T_s}{\left\{ 1 + \sum_{i=1}^n [b_i \bar{c}_i R T_s]^k \right\}^{1/k}}$
Dispersão axial para massa	$\frac{\varepsilon D_{zmi}}{D_{mi}} = 20 + 0.5 Sc_i Re$
Dispersão axial para calor	$\frac{\lambda}{k_g} = 7 + 0.5 Pr Re$
Coefficiente de transferência de massa no filme	$\frac{K_{mi} d_p}{D_{mi}} = 2.0 + 1.1 Re^{0.6} Sc_i^{1/3}$
Coefficiente de transferência de calor no filme	$\frac{h_f d_p}{k_g} = 2.0 + 1.1 Re^{0.6} Pr_i^{1/3}$

Tabela 5.2 – Condições de fronteira. Etapas de alimentação e purga.

S E N T I D O A S C E N D E N T E	z = 0 <i>Condições de entrada</i>	
	Fluxo molar	$u(0)C(i,0) _{z^+} = u(0)C(i,0) _{z^-}$
	Composição	$-\frac{\varepsilon D_{zm}(i)}{u(0)} \frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \Big _{z^-} + Y(i,0) _{z^+} - Y(i,0) _{z^-} = 0$
	Temperatura	$-\lambda \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big _{z^+} + uC\tilde{C}_p T_g(0) _{z^+} - uC\tilde{C}_p T_g(0) _{z^-} = 0$
S E N D E N T E	z = L <i>Condições de saída</i>	
	Pressão	$P(L) = P_{exit}$
	Composição	$\frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
S E N T I D O D E S C E N D E N T E	z = 0 <i>Condições de saída</i>	
	Pressão	$P(0) = P_{exit}$
	Composição	$\frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
S E N D E N T E	z = L <i>Condições de entrada</i>	
	Fluxo molar	$u(L)C(i,L) _{z^+} = u(L)C(i,L) _{z^-}$
	Composição	$-\frac{\varepsilon D_{zm}(i)}{u(L)} \frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \Big _{z^-} + Y(i,L) _{z^+} - Y(i,L) _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\lambda \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big _{z^-} + uC\tilde{C}_p T_g(0) _{z^-} - uC\tilde{C}_p T_g(0) _{z^+} = 0$

Tabela 5.3 – Condições de fronteira. Etapa de Pressurização

S E N T I D O A S C E N D E N T E	z = 0 <i>Condições de entrada</i>	
	Pressão	$P(0) = P_{entrada}(\theta)$
	Composição	$-\frac{\varepsilon D_{zm}(i)}{u(0)} \frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \Big _{z^-} + Y(i,0) \Big _{z^+} - Y(i,0) \Big _{z^-} = 0$
	Temperatura	$-\lambda \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big _{z^+} + uC\tilde{C}_p T_g(0) \Big _{z^+} - uC\tilde{C}_p T_g(0) \Big _{z^-} = 0$
S E N D E N T E	z = L <i>Condições de saída</i>	
	Velocidade	$u(L) = 0$
	Composição	$\frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
S E N T I D O D E S C E N D E N T E	z = 0 <i>Condições de saída</i>	
	Velocidade	$u(0) = 0$
	Composição	$\frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
S E N D E N T E	z = L <i>Condições de entrada</i>	
	Pressão	$P(L) = P_{entrada}(\theta)$
	Composição	$-\frac{\varepsilon D_{zm}(i)}{u(L)} \frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \Big _{z^-} + Y(i,L) \Big _{z^+} - Y(i,L) \Big _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\lambda \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big _{z^-} + uC\tilde{C}_p T_g(0) \Big _{z^-} - uC\tilde{C}_p T_g(0) \Big _{z^+} = 0$

Tabela 5.4 – Condições de fronteira. Etapa de despressurização

S E N T I D O A	z = 0 <i>Condições de entrada</i>	
	Velocidade	$u(0) = 0$
	Composição	$\left. \frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\left. \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
S C E N D E N T E	z = L <i>Condições de saída</i>	
	Pressão	$P(L) = P_{saída}(\theta)$
	Composição	$\left. \frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\left. \frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
D E S C E N D E N T E	z = 0 <i>Condições de saída</i>	
	Pressão	$P(0) = P_{saída}(\theta)$
	Composição	$\left. \frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\left. \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
S C E N D E N T E	z = L <i>Condições de entrada</i>	
	Velocidade	$u(L) = 0$
	Composição	$\left. \frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\left. \frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$

5.4 – Instalação experimental

Nesta secção faz-se a descrição da instalação experimental desenvolvida por Da Silva (1999) para estudar o processo de adsorção periódica com variação da pressão, da concentração e da temperatura. O equipamento apresenta como características principais a versatilidade e a possibilidade de utilização de uma vasta gama de condições operacionais. A instalação experimental está preparada para o funcionamento com misturas de gás de três componentes (Da Silva, 1999; Da Silva 2001a,b; Davesac 2001, 2002) ou através da alimentação de uma mistura líquida que é vaporizada (Silva, 1997a,b,c, 1998). O equipamento pode trabalhar entre 0.1 a 5 bar de pressão e a temperaturas entre 30 a 400°C, com caudais molares de alimentação entre 0.1 e 6 SLPM (273 K e 1 bar). A análise de gás é efectuada com um cromatógrafo de gás em linha, o qual contém um colector automático de amostras com uma interface computacional que faz toda a parte de controlo e registo.

A Figura 5.1 mostra o esquema experimental com alimentação de gás, o qual contém cinco secções principais:

a) Secção de Mistura: É constituída por três medidores de caudais mássico MFC1, MFC2 e MFC3, conectados aos cilindros de azoto, propileno e propano. O MFC1 foi calibrado para azoto (0-5 SLPM), o MFC2 foi calibrado para propileno (0-2 SLPM) e o MFC3 foi calibrado para propano (0-2 SLPM) com resposta linear entre 0-5 VDC com um erro de 0.5% na escala de caudal.

b) Secção da coluna: um forno de ar que trabalha por convecção, cinco válvulas solenóide, duas válvulas de cheque, um transdutor de pressão, três termopares e uma coluna constituem esta secção. O forno é equipado com 3 controladores PID, dois motores (0-50 CV), 12 resistências de 1250 W e 220 Volts, permitindo o controlo da temperatura entre 30 e 400°C (+/- 1°C com as turbinas em funcionamento). As válvulas solenóides normalmente estão fechadas; elas abrem com um sinal de 24 Volts (13 watts), e podem controlar misturas de gases ou líquidos até 70°C sob pressão de até 5 bar. O transdutor de pressão PT1 apresenta resposta de pressão linear de 0 a 7 bar. O três termopares são do tipo K. As colunas foram produzidas em aço inoxidável 316. Uma coluna mede 0.8 m de altura e 1.59 cm de diâmetro interno com o três termopares localizados a 20, 40 e 60 cm do lado da

alimentação. A outra coluna mede 0.9 m de altura e 2.10 cm de diâmetro interno com o três termopares localizados a 20, 45 e 70 cm do lado da alimentação.

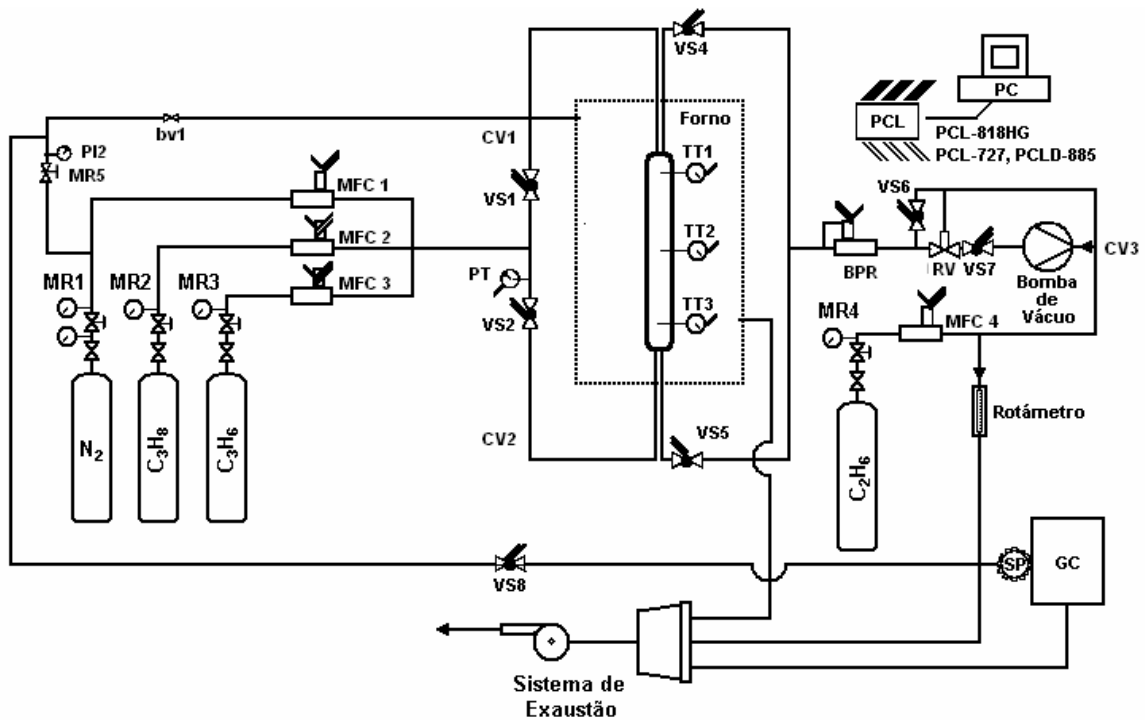


Figura 5.1 – Esquema da instalação de PSA/VSA

c) Secção de regulação da pressão: É constituída por um regulador de pressão na parte de trás (BPR - back-pressure), uma bomba de vácuo, uma válvula de alívio, uma válvula de cheque e duas electroválvulas. O regulador de pressão na parte de trás trabalha entre 0 a 5 bar com precisão de 0.5%, e com a temperatura máxima de trabalho de 70°C. A bomba de vácuo é do tipo de diafragma, permitindo a pressão de 3 mbar, e flui até 13 SLPM. As duas válvulas solenóide e as válvulas de cheque nesta secção têm as mesmas características dessas na secção b). A válvula de alívio trabalha entre 0 a 1540 kPa relativos. Esta válvula de alívio é fixa próxima a pressão atmosférica para prevenir que a bomba de vácuo receba um caudal de entrada com uma pressão elevada e que possa danificá-la.

d) Secção analítica: Esta secção inclui um cromatógrafo de gás (GC) com sistema de amostragem automática, uma válvula solenóide, controlador de caudal de massa e um computador com sistema de aquisição de dados. Esta secção, dedicada controlar a operação de ciclo do sistema e analisar on-line a composição de misturas que encerram o sistema, foi descrita no Capítulo 4.

e) Secção de exaustão: Um braço extractor e uma bomba de sucção constituem esta secção que tem como função a retirada dos gases provenientes dos experimentos.

5.5 Operação da unidade experimental

O equipamento experimental utilizado neste trabalho é uma unidade de laboratório desenvolvida para o estudo de processos de adsorção em leito fixo e de processos de adsorção cíclicos (Da Silva, 1999). Nesta secção, será descrito o procedimento básico para implementar uma corrida experimental. Uma corrida completa requer vários passos, a maioria deles antes mesmo de uma corrida. Eles são incluídos dentro da secção de arranque da instalação. Durante a experiência, um programa de aquisição está disponível para o sistema propano/propileno.

5.5.1 Arranque da instalação

O procedimento de arranque da instalação antes do início de uma experiência é muito importante para a qualidade dos resultados. O procedimento apresentado aqui deve ser considerado como o caminho específico e não um esquema geral. Cada experiência tem a sua própria especificidade, então deve-se ter precaução ao usar a seguinte informação para sistemas diferentes (Da Silva, 1999).

Eliminando a humidade

O primeiro passo antes de executar uma corrida de adsorção com adsorvente hidrófilo como zeólito é preparar a coluna através da activação do sólido à alta temperatura. Há duas alternativas para esta tarefa:

- a) Secagem do sólido em um forno externo;
- b) Secagem do sólido dentro da coluna no forno de convecção da instalação. Esta segunda alternativa foi escolhida nas experiências levadas a cabo aqui. Uma temperatura de 300°C é fixa e caudais de azoto entre 30 a 50 ml/min são seleccionados nas condições de laboratório para um período de 24 a 36 horas. O aquecimento da coluna é executado com uma rampa a 0.1-0.5°C/min, a qual é introduzida no controlador de temperatura do forno.

Tomando cuidado com o pó

Ao trabalhar com zeólitos, é importante ter cuidado com o pó, não só porque pode sair da coluna e pode bloquear os equipamentos caros, especialmente o sistema de pressão da parte de trás, a bomba de vácuo ou o GC (embora este equipamento esteja protegido no lado da alimentação com um filtro interno), mas também porque é cancerígeno. Um filtro metálico poroso é colocado em ambos os lados da coluna para manter o zeólito na coluna, e em ambas as extremidades da coluna são introduzidas esferas de vidro para uma melhor distribuição dos caudais. A alimentação deve ser seca e deve ser filtrada, o que pode ser feito antes dos medidores de caudais de massa de gás. Os gases usados são praticamente puros e não foi necessário usar os filtros.

Estabilização dos equipamentos electrónicos

Este passo embora óbvio é facilmente esquecido. Todo equipamento electrónico exige um curto período de tempo para estabilizar os sinais de entrada e saída de controlo da operação. Os medidores de caudais e o regulador de pressão da parte de trás requerem pelo menos 30 minutos para operarem com precisão. O forno também tem um tempo de estabilização para uma temperatura operacional fixa, e é o aparato com o tempo de estabilização mais longo (mais do que de 2 a 4 horas), especialmente quando se vai da mais alta para a mais baixa temperatura.


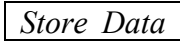
Preparação do cromatógrafo a gás

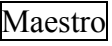
O GC é operado em modo isotérmico e os caudais de hidrogénio (20-30 ml/min) e ar (250 ml/min) para a chama, gás de arraste (azoto, 5-10 ml/min) e *make-up* (também azoto, 30-40 ml/min) devem ser fixados, tal como apresentado no Capítulo 4. A temperatura de forno é fixa a 80°C para o sistema propano/propileno, e o tempo de estabilização do GC é próximo de 20-30 minutos. O método analítico para determinar a mistura de gás é baseado em um padrão interno acrescentado à mistura desconhecida, o que já foi descrito anteriormente no Capítulo 4.

5.5.2 Programa de controlo e de aquisição

Uma vez que a coluna esteja preparada, a temperatura operacional esteja fixa, e o equipamento de controlo e o GC estão prontos para o trabalho, devem ser inicializados dois programas diferentes no PC:

a) O programa de controlo, que é baseado no sistema Genie. Ele tem como função principal controlar o aparato e supervisionar o equipamento quando está operando em modo manual ou em modo cíclico. O programa é chamado através do comando Gwrun.exe localizado em um ícone identificado no ambiente de trabalho do sistema operacional Windows 95. O programa pode operar o sistema em modo manual ou de forma automática. Com a forma manual, o usuário pode introduzir os valores para os medidores de caudal, para a pressão da coluna e pode abrir/fechar arbitrariamente as válvulas. Ao operar em modo automático, a sequência do abrir e fechar das válvulas predefinidas, os valores dos caudais, da pressão e o tempo de duração de cada etapa definidos pelo usuário são assumidos, e é activada a sucessão até completar o processo cíclico. O usuário tem que introduzir o período de tempo, caudais de alimentação e pressões operacionais que definem cada etapa na caixa apropriada (veja Figura 5.2). Em cada modo, o usuário pode levar amostras da alimentação e da saída da coluna directamente para o sistema de amostragem com válvula de múltiplas portas. Enquanto o programa estiver correndo, é mostrado para o usuário os historiais de temperatura dentro da coluna durante ciclo (veja Figura 5.2, primeira caixa preta), a pressão medida pelo transdutor de pressão Lucas, e a pressão medida pelo medidor de pressão da parte de trás (veja Figura 5.2 segunda caixa preta), e os caudais de alimentação pelo medidores de caudais na caixa do fundo. Simultaneamente todos os valores actuais de temperatura, pressão e caudais são mostrados à esquerda da janela principal do programa (Figura 5.2). No lado direito da janela é mostrada a configuração das válvulas do sistema (uma caixa colorida quando uma válvula é aberta, ou uma caixa de cor preta quando está fechada). Enquanto o programa está correndo, o sistema de amostragem Valco é controlado com a área de amostragem mostrada na Figura 5.2. Com o botão L os *loops* são carregados enquanto com o botão C amostras são injectadas à coluna do cromatógrafo. O programa de controlo age sobre um a um dos *loops* da válvula de amostragem comandadas pelo usuário com o botão +1. Quando todos os *loops* estão cheios, as amostras são injectadas ao GC através dos comandos disponíveis no

GC (Chrompack, 1997) ou directamente com o programa de controlo, usando o botão  e o *loop* seleccionado através das setas na área de amostragem. Finalmente, o programa oferece dois tipos de ficheiros de gravação: Quando o botão  (armazenar dados) é carregado, toda a informação mostrada na janela principal (Figura 5.2) é registada em formato de coluna no ficheiro “global.txt” o qual pode ser aberto com qualquer processador de textos, em formato tabelar com legenda completa para cada variável. Adicionalmente, com o mesmo formato do ficheiro “global.txt”, o programa armazena automaticamente para cada passo um ficheiro com o seguinte formato de nome: PRES###.txt, FEED###.txt, HPUR###.txt, HBLO###.txt e LBLO###.txt onde “PRES”, “FEED”, “HPUR”, “HBLO” e “LBLO” são os identificadores da etapa correspondente, e “###” é o número do ciclo respectivo ao operar em modo automático, ou seja, quando é levado a cabo um experimento de adsorção com modulação da pressão.

b) O programa Maestro realiza a análise dos dados provenientes do GC. O usuário corre este programa através do respectivo ícone mostrado no ambiente de trabalho do sistema operacional Windows 95. Enquanto corre em simultâneo com o programa de controlo, Maestro fica a espera até que o usuário peça análise quantitativa da amostra pronto no sistema de amostragem com múltiplas portas Valco, carregando no botão  mostrado na Figura 5.2 a qual mostra a janela principal do Maestro como mostrado na Figura 5.3. A amostra é injectada através do movimento do *loop* activo pela interface do programa de controlo. A análise é executada com Maestro (Chrompack, 1997), descarregando o *loop*, enquanto o programa de controlo controla a operação da coluna automaticamente durante a análise cromatográfica. Uma vez que as amostras sejam analisadas, o Maestro fica a espera até o próximo grupo de amostras seja injectado novamente.

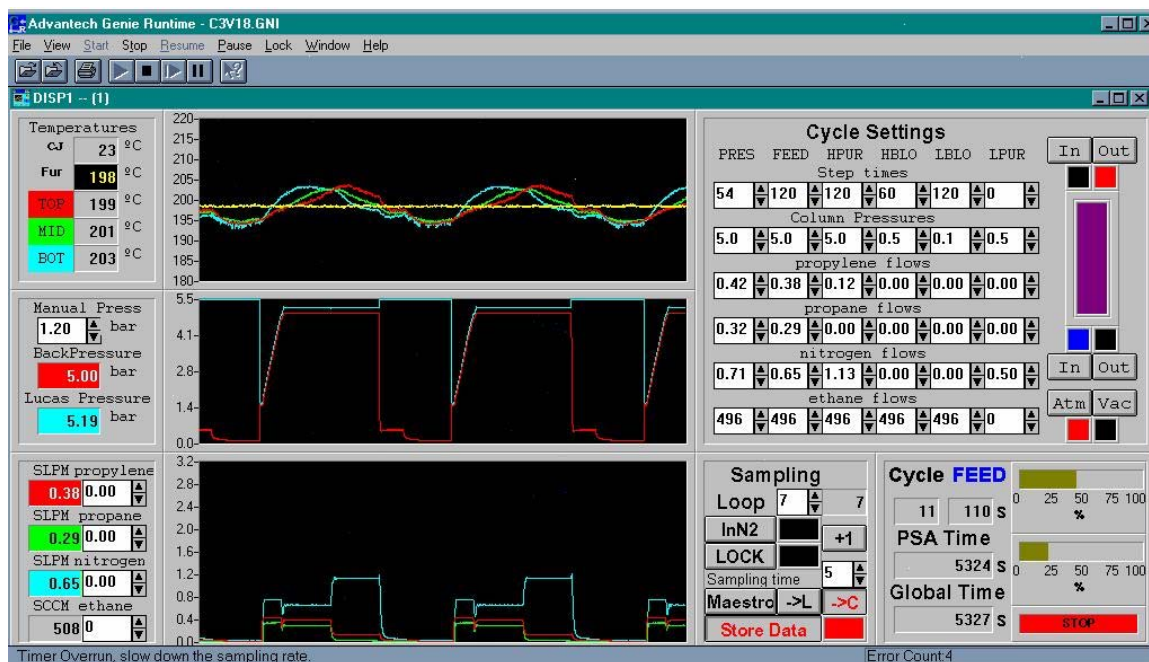


Figura 5.2 – Programa de controlo da instalação de PSA/VSA

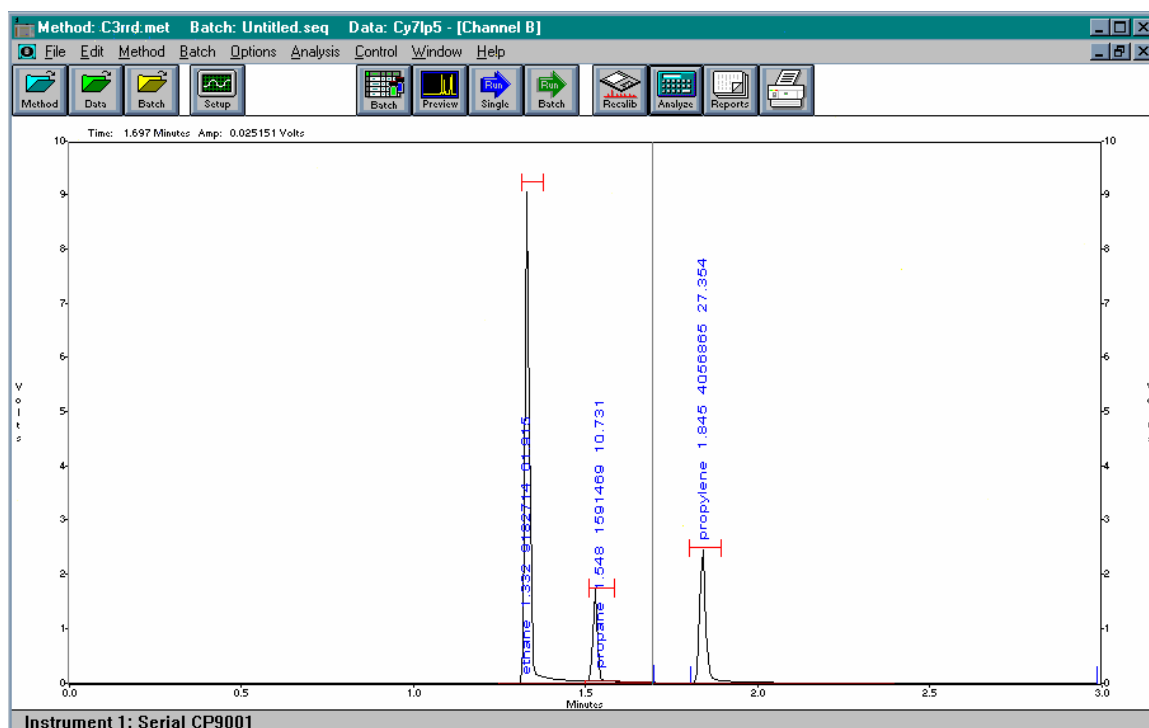


Figura 5.3 – Programa Maestro para análise cromatográfica

5.6 – Avaliação do desempenho

A definição dos critérios para a avaliação do desempenho que caracterizam os experimentos de PSA/VSA provêm uma base comum para a comparação de diferentes experimentos. Esses critérios foram definidos como segue (Da Silva, 1999):

- Relação Purga/Alimentação (P/F - Purge to Feed) é a razão em base molar entre a quantidade de propileno usada na HPUR e a quantidade de propileno introduzida durante as etapas de carga (pressurização e alimentação):

$$P/F = \frac{C_3H_6 \text{ utilizado na etapa de HPUR}}{C_3H_6 \text{ alimentado na etapa de PRES} + C_3H_6 \text{ alimentado na etapa de FEED}} \quad (5.1)$$

- Pureza (Pur %) é a relação em base molar da quantidade total de propileno obtida durante a etapa de despressurização em relação a quantidade total de propano e propileno obtida durante essa etapa:

$$\text{Pur \%} = \frac{C_3H_6 \text{ obtido na etapa de LBLO}}{(C_3H_6 + C_3H_8) \text{ obtido na etapa de LBLO}} \times 100 \quad (5.2)$$

- Recuperação (Rec %) é a quantidade molar líquida de propileno produzido em relação a quantidade total de propileno carregada durante um ciclo:

$$\text{Rec \%} = \frac{C_3H_6 \text{ obtido na etapa de LBLO} - C_3H_6 \text{ usado na etapa de HPUR}}{C_3H_6 \text{ alimentado na etapa de PRES} + C_3H_6 \text{ alimentado na etapa de FEED}} \times 100 \quad (5.3)$$

- Produtividade (Prod %) é a quantidade líquida de propileno produzido com alta pureza por quilograma de adsorvente durante o tempo de ciclo total:

$$\text{Prod} = \frac{C_3H_6 \text{ obtido na etapa de LBLO} - C_3H_6 \text{ usado na etapa de HPUR}}{\text{massa total de adsorvente} \times \text{tempo de ciclo}} \quad (5.4)$$

5.7 – Resultados experimentais para a mistura propano/propileno 50/50

Apresenta-se nesta secção os resultados experimentais obtidos com a mistura propano/propileno 50/50. Inicialmente realizou-se um experimento para a comparação dos resultados obtidos com aqueles disponíveis na literatura. Realizou-se uma experiência com os mesmos parâmetros do “Run 31” apresentado por Da Silva (1999), e que são apresentados na Tabela 5.5. Nas Figuras 5.4 e 5.5 pode-se ver o caudal molar e a concentração à saída da coluna obtidos e simulados para propano e propileno durante o 9º ciclo. Na Figura 5.6 pode-se ver o histórico experimental da Pressão e a simulação para 10 ciclos. Nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 estão apresentados os históricos para a Temperatura medida e simulada a 0.2 m da alimentação da coluna, no meio da coluna, e a 0.2 m da saída da coluna durante os primeiros 10 ciclos. Neste experimento, onde Da Silva encontra 96.90 % de pureza em C₃H₆, 25.7 % de recuperação e produtividade de 1.03 mol/kg 4A.h, os dados obtidos neste trabalho foram de 95.35% de pureza, com 7.38% de recuperação e 0.293 mol/kg 4A.h de produtividade. A pureza de propano simulada foi de 96.39%. Os resultados obtidos para este experimento estão listados na Tabela 5.6. Os parâmetros utilizados nas simulações são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.5 - Esquema para os experimentos da Tabela 5.6

Temperatura: 423.15K Comprimento da coluna: 0.80 m Diâmetro da coluna: 0.016 m						
	25% C ₃ H ₆ 25% C ₃ H ₈ 50% N ₂	25% C ₃ H ₆ 25% C ₃ H ₈ 50% N ₂	7.7% C ₃ H ₆ 92.3% N ₂		C ₃ H ₆	
	ETAPA	PRES	FEED	HPUR	HBLO	LBLO
	Tempo, s	60	120	120	60	120
	Pressão, bar	5.0	5.0	5.0	0.5	0.1
	Caudal C ₃ H ₆ , SLPM	0.5	0.5	0.3	0.0	0.0
Caudal C ₃ H ₈ , SLPM	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	
Caudal N ₂ , SLPM	1.0	1.0	3.6	0.0	0.0	

Tabela 5.6 – Resultados e comparação

	Pureza % sim. C ₃ H ₆	Pureza % C ₃ H ₆	Recuperação % C ₃ H ₆	Produtividade mol/kg 4A.h
“Run 31” ^a	96.39	96.90	32.60	1.030
Experimento 1	96.39	95.35	7.38	0.293

^a Da Silva, 1999**Tabela 5.7** – Características do leito de Adsorção, propriedades físicas

Coluna:			
Raio do leito (R_b), m			0.008
Comprimento do leito (L), m			0.80
Porosidade do leito (ε)			0.58
Densidade (ρ_b), kg/m ³			700
Densidade da parede (ρ_w), kg/m ³			8238
Calor específico da parede (C_{pw}), J/kg. K			500
Coeficiente de transferência de calor da parede (h_w), W/m ² .K			60
Coeficiente global de transferência de calor (U), W/m ² .K			30
Adsorvente: zeólito 4A			
Raio do cristal (r_c), μ m			1.6
Raio da partícula (R_p), mm			1.7
Densidade da partícula (ρ_p), kg/m ³			1700
Porosidade da partícula (ε_p)			0.34
Tortuosidade (τ)			2.2
Calor específico do sólido (C_{ps}), J/kg. K			920
Equilíbrio:			
Parâmetro de heterogeneidade (k)			0.67
Coeficiente de saturação (m), mol/kg			2.03
Parâmetro da afinidade de equilíbrio $b_i = b_{oi} e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}}$		propileno	propano
b_{oi} , kPa ⁻¹		7.4×10^{-6}	1.0×10^{-5}
$-\Delta H_i$, kJ/mol		29.9	15.8
Parâmetros de Referência do Gás			
Temperatura de Referência (T_o), K			423
Pressão de Referência (P_o), bar			1.01
Viscosidade do Gás (μ_o), Kg/m.s			1.5×10^{-5}
Condutividade Térmica do Gás (k_{go}), W/m.K			2.9×10^{-2}
Calor específico do Gás $\tilde{C}_{pg,i} = \sum_{i=0}^3 A_i T^i$		propileno	propano
A_0 , J/mol.K		3.71	-4.22
A_1 , J/mol.K ²		2.35×10^{-1}	3.06×10^{-1}
A_2 , J/mol.K ³		-1.16×10^{-4}	-1.60×10^{-4}
A_3 , J/mol.K ⁴		2.21×10^{-8}	3.22×10^{-8}
Difusividade molecular ($D_{m,i,o}$), m ² /s		1.8×10^{-5}	1.7×10^{-5}
			azoto
			31.15
			-1.357×10^{-2}
			2.68×10^{-5}
			-1.168×10^{-8}
			2.2×10^{-5}
Difusão no Cristal $D_{ci} = D_{c0i} e^{\frac{-E_i}{RT}}$			
		propileno*	propano#
D_{c0i} , m ² /s		2.0×10^{-9}	2.0×10^{-12}
E_i , kJ/mol		43.3	24.5

* Da Silva e Rodrigues, 1999

Khodakov e Rees, 1995

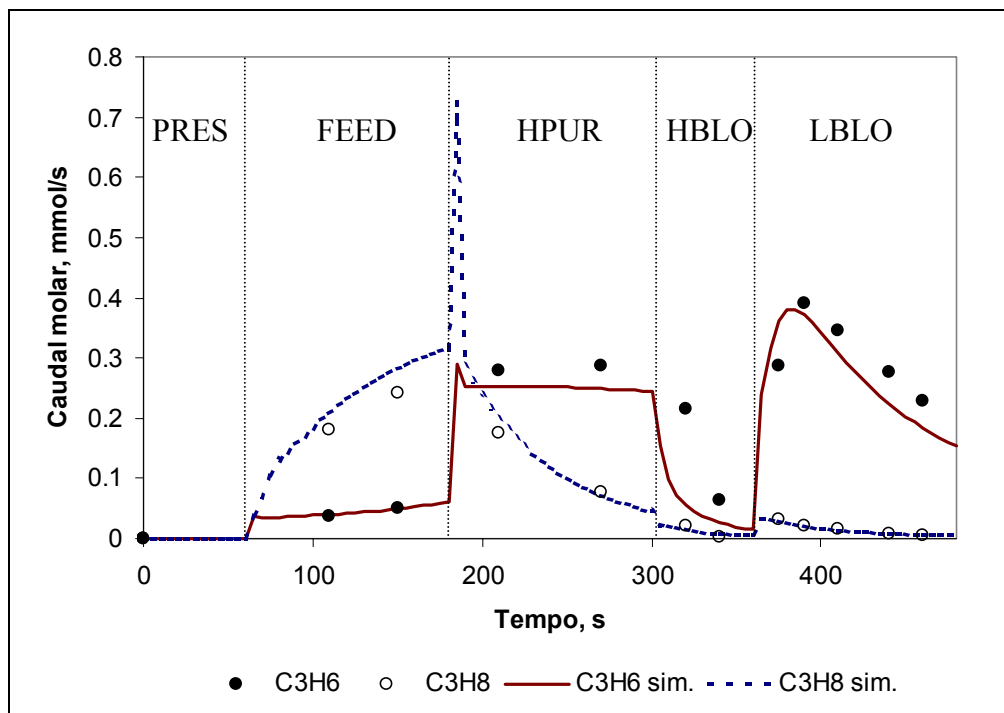


Figura 5.4 – Caudal molar à saída da coluna para o ciclo 9 do experimento 1, (423.15 K)

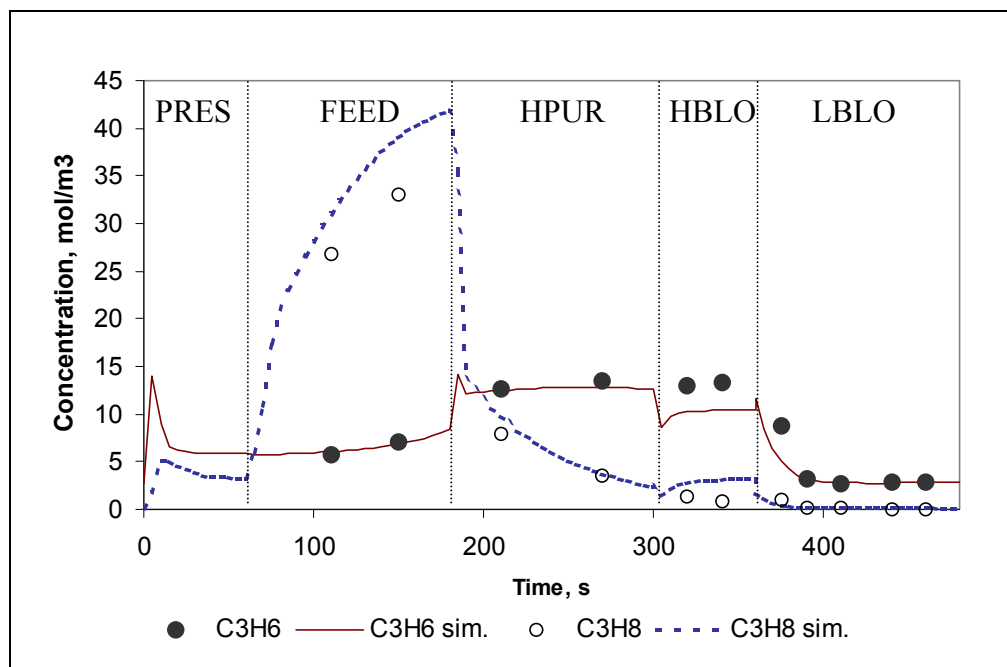


Figura 5.5 – Concentração à saída da coluna para o ciclo 9 do experimento 1, (423.15 K)

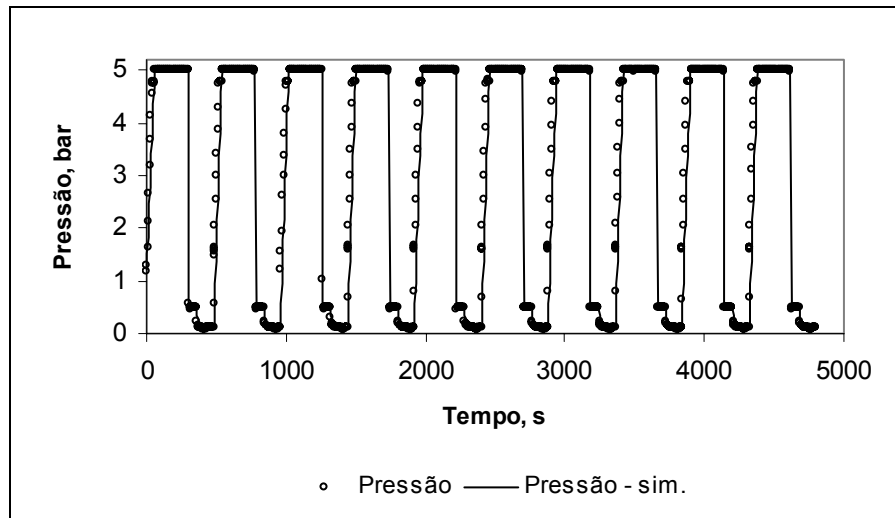


Figura 5.6 – Historial da pressão medida e simulada durante o processo de VSA para o experimento 1

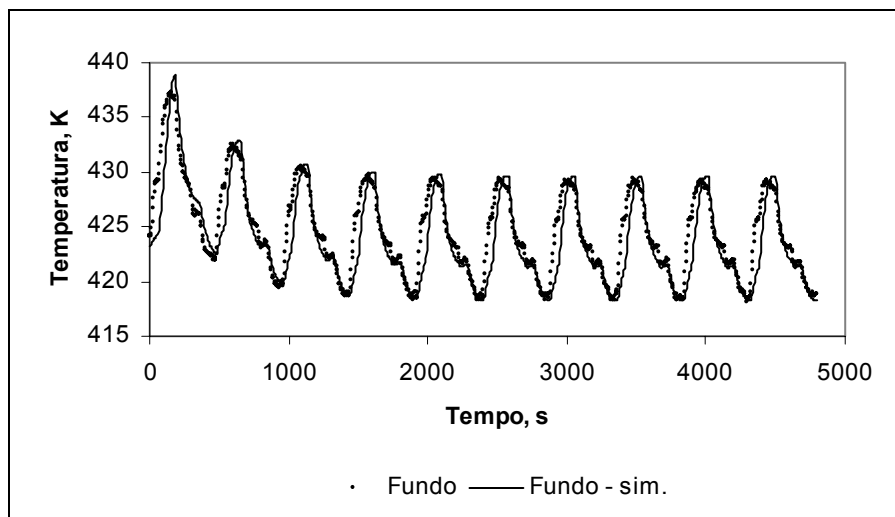


Figura 5.7 – Temperatura medida e simulada a 0,2 m do fundo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 1

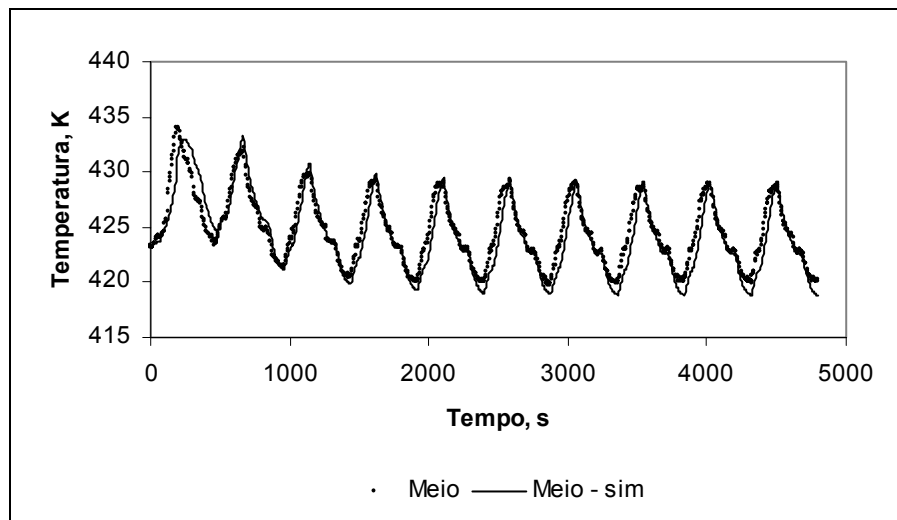


Figura 5.8 – Temperatura medida e simulada no meio da coluna durante o processo de VSA para o experimento 1

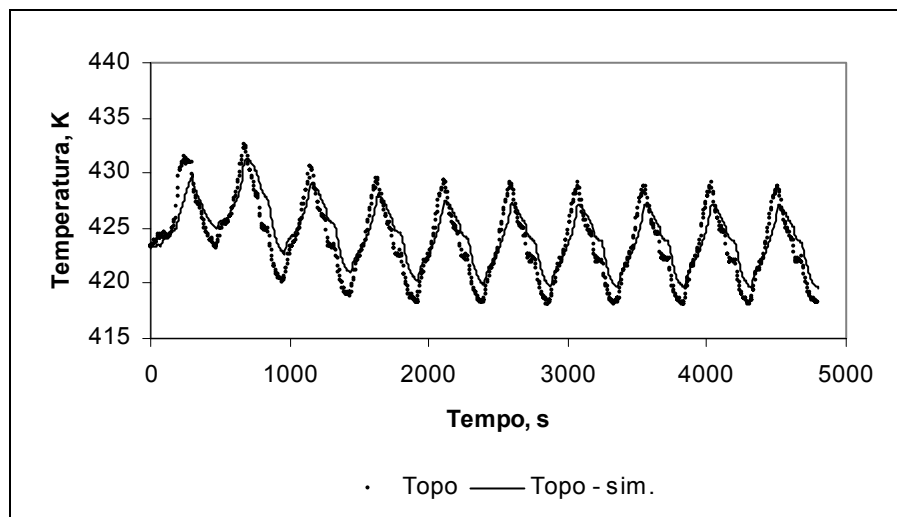


Figura 5.9 – Temperatura medida e simulada a 0.2 m do topo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 1

Na Tabela 5.8 estão apresentados os resultados experimentais para a separação propano/propileno utilizando zeólito 4A como adsorvente. As simulações apresentadas nesta tabela foram realizadas com os parâmetros apresentados na Tabela 5.7. Inicialmente realizou-se o experimento 2, com as mesmas condições experimentais do experimento 1 e do “Run 31” apresentado por Da Silva (1999), mas operado a 433.15K. O experimento 3 foi realizado com o objectivo de reduzir a quantidade de material introduzida no sistema, através da redução do caudal da etapa de pressurização em 25% e o tempo em 10%, na etapa de alimentação o caudal alimentado foi reduzido em 32.5%, e na etapa de purga o caudal passou dos 3.9 SLPM para 2.7 SLPM. Como resultado dessa alteração das condições experimentais, não foi observada diminuição nos valores de pureza experimental, apesar de esperar-se que isso ocorresse em virtude das simulações. Os valores de recuperação e produtividade do experimento 3 são maiores em virtude de ser alimentada uma menor quantidade de propileno e ter-se obtido uma quantidade equivalente nos dois experimentos. O experimento 4 foi realizado com o objectivo de diminuir a quantidade de propileno introduzida na etapa de purga, passando o caudal nesta etapa a ser de 1.5 SLPM. Como foi previsto com o simulador, o valor de pureza tem de ser menor em virtude da diminuição da quantidade de propano expulsa nesta etapa ser menor, o que é não é observado experimentalmente em relação a pureza, mas os resultados de recuperação e produtividade estão em conformidade com o que se prevê teoricamente. A comparação dos resultados de pureza obtidos para estes experimentos 2, 3 e 4 estão apresentados na Figura 5.10.

Com o objectivo de explorar a influência do tempo da etapa de produção, ou seja, a depressurização à baixa pressão, para que seja possível recuperar uma maior quantidade de propileno à maior taxa de pureza, realizou-se os experimentos 4, 5 e 6. Observa-se que obtém-se melhores resultados de recuperação, 10.30%, 41.34% e 62.04% conforme é incrementado o tempo desta etapa, de 60s, para 120s e 240s, respectivamente, mantendo-se praticamente os mesmos resultados para a pureza de propileno. Essa influência é apresentada na Figura 5.11.

Tabela 5.8 – Resultados experimentais para a separação propano/propileno para a coluna de 0.80 m de comprimento

Exp	T K	t_{LBLE} s	Q_{PRES} SLPM	Q_{FEED} SLPM	Q_{HPUR} SLPM	P/F	Pureza sim. C_3H_6 %	Pureza C_3H_6 %	Recuperação % C_3H_6	Produtividade mol/Kg4A.h
2 ^a	433.15	120	2.0	2.0	3.9	0.45	97.56	95.69	3.29	0.15
3	433.15	120	1.5	1.35	2.7	0.41	96.91	95.72	24.27	0.61
4	433.15	120	1.5	1.35	1.5	0.24	95.89	95.93	41.34	1.25
5	433.15	240	1.5	1.35	1.5	0.24	95.65	95.26	62.04	1.87
6	433.15	60	1.5	1.35	1.5	0.24	95.67	95.33	10.30	0.31
7	473.15	240	1.5	1.35	1.5	0.24	93.81	93.41	62.91	1.90
8	473.15	120	1.5	1.35	1.5	0.24	94.01	93.65	35.63	1.07
9	473.15	180	1.5	1.35	1.5	0.24	93.89	93.21	49.47	1.49
10	523.15	240	1.5	1.35	1.5	0.24	88.30	87.56	30.63	0.92
11	523.15	180	1.5	1.35	1.5	0.24	89.31	88.39	27.23	0.82

$P_H = 5\text{bar}$; $P_M = 0.5\text{bar}$; $P_L = 0.1\text{bar}$;

$t_{PRES} = 54\text{s}$; $t_{FEED} = 120\text{s}$; $t_{HPUR} = 120\text{s}$; $t_{HBLO} = 60\text{s}$.

^a $t_{PRES} = 60\text{s}$,

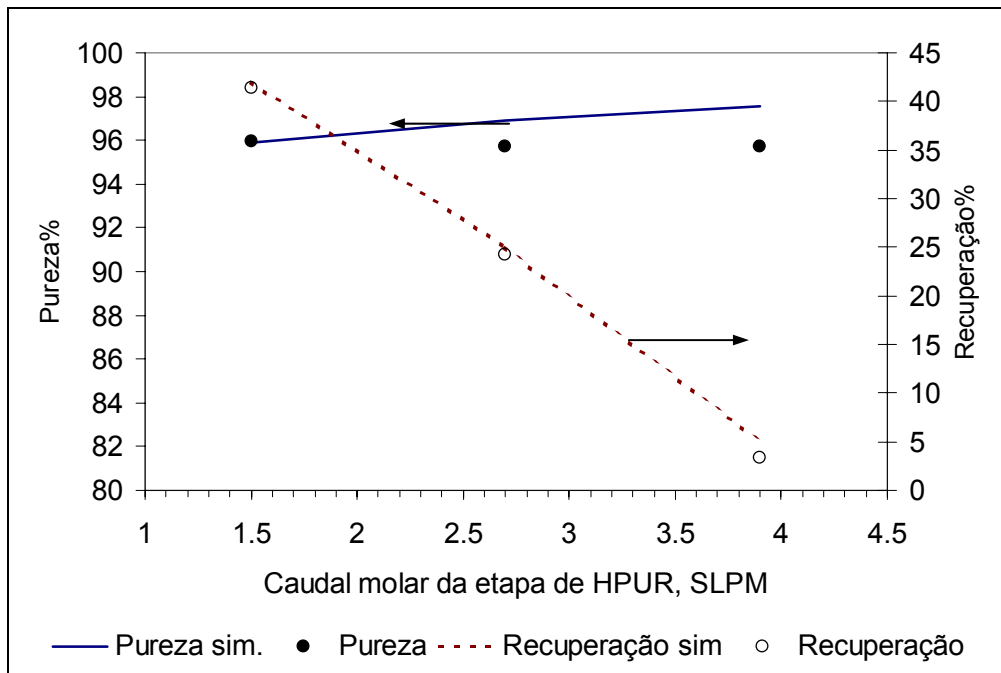


Figura 5.10 – Pureza % de propileno e Recuperação % de propileno em função do caudal molar à etapa de HPUR – Experimentos 2, 3 e 4 (433.15 K)

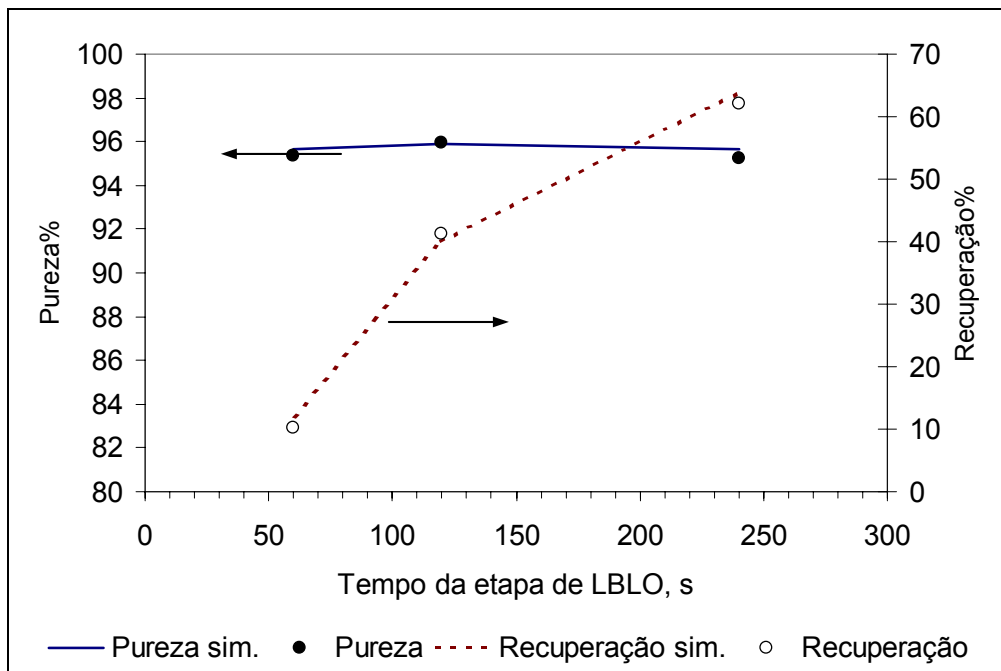


Figura 5.11 – Pureza % de propileno e Recuperação % de propileno em função do tempo da etapa de LBLO. Experimentos 4, 5 e 6 (433.15 K)

Pode-se concluir que para uma temperatura de operação superior, 473.15 K, a influência do tempo da etapa de despressurização à baixa pressão, apresenta o mesmo comportamento daquele observado a uma temperatura inferior. Observa-se que obtém-se melhores resultados de recuperação, 35.63%, 49.47% e 62.91% conforme é incrementado o tempo desta etapa, de 120s, para 180s e 240s, respectivamente, mantendo-se os mesmos resultados para a pureza de propileno, de 93.65%, 93.21% e 93.41%, respectivamente. Essa influência é apresentada na Figura 5.12.

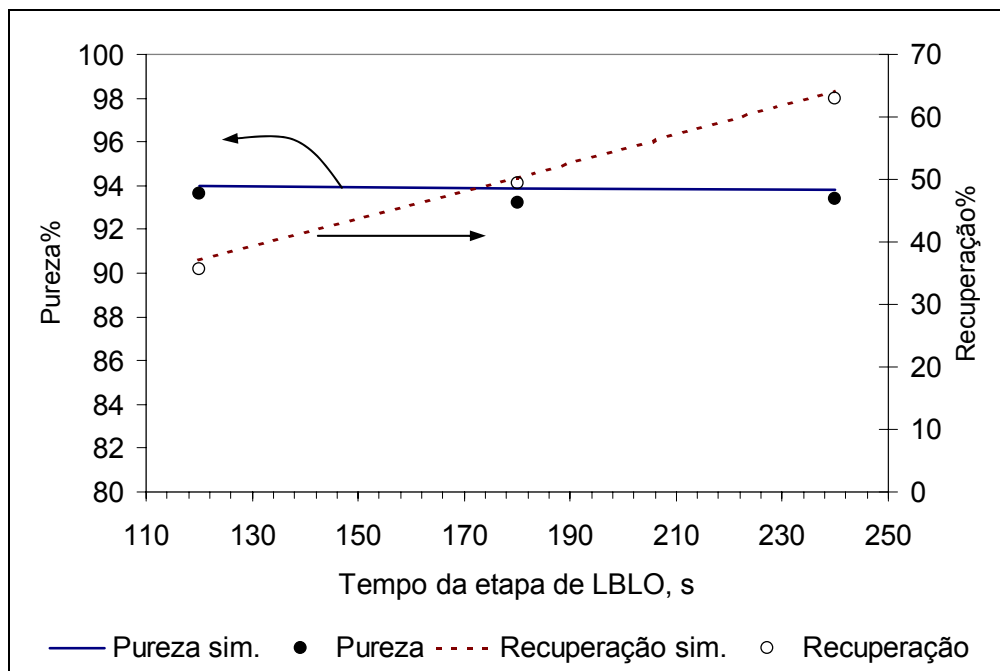







Figura 5.12 – Pureza % de propileno e Recuperação % de propileno em função do tempo da etapa de LBLO Experimentos 7, 8 e 9 (473.15 K)

Apresenta-se na Tabela 5.9 o resumo para as condições de operação utilizadas no experimento 5. Esse experimento foi realizado com as mesmas condições do experimento 4, mas o tempo da etapa de produção (LBLO) foi incrementado em 100%, tendo-se obtido 50% a mais na recuperação e na produtividade do experimento 4, alcançando-se 62.04% de recuperação no experimento 5 contra 41.34% do experimento anterior, e 1.87 mol/kg4A.h no experimento 5 contra 1.25 do experimento 4.

Nas Figuras 5.13 e 5.14 pode-se ver o caudal molar e a concentração à saída da coluna obtidos e simulados para propano e propileno durante o 10º e 15º ciclos do experimento 5, respectivamente. Observa-se que na etapa de produção há uma melhor previsão dos resultados experimentais tanto para propileno quanto para propano com o simulador do que nas outras etapas. Há uma grande quantidade de propano saindo na etapa de LBLO, justificando-se assim os resultados de pureza obtidos.

Na Figura 5.15 pode-se ver o histórico experimental da Pressão e a simulação para 10 ciclos deste experimento 5, havendo uma boa predição dos dados experimentais feita pelo simulador. Nas Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 estão apresentados os históricos para a Temperatura medida e simulada a 0.2 m da alimentação da coluna, no meio da coluna, e a 0.2 m da saída da coluna durante os primeiros 10 ciclos. Observa-se que o simulador apresenta uma boa previsão para os dados experimentais no fundo e no meio da coluna, sendo que no topo da coluna a previsão simulada fica abaixo dos valores obtidos experimentalmente.

Tabela 5.9 – Esquema para o Experimento 5

Temperatura: 433.15K Comprimento da coluna: 0.80 m Diâmetro da coluna: 0.016 m						
	25% C ₃ H ₆ 25% C ₃ H ₈ 50% N ₂	25% C ₃ H ₆ 25% C ₃ H ₈ 50% N ₂	7.7% C ₃ H ₆ 92.3% N ₂		C ₃ H ₆	
	ETAPA	PRES	FEED	HPUR	HBLO	LBLO
	Tempo, s	54	120	120	60	240
	Pressão, bar	5.0	5.0	5.0	0.5	0.1
	Caudal C ₃ H ₆ , SLPM	0.375	0.3375	0.12	0.0	0.0
Caudal C ₃ H ₈ , SLPM	0.375	0.3375	0.0	0.0	0.0	
Caudal N ₂ , SLPM	0.75	0.675	1.38	0.0	0.0	

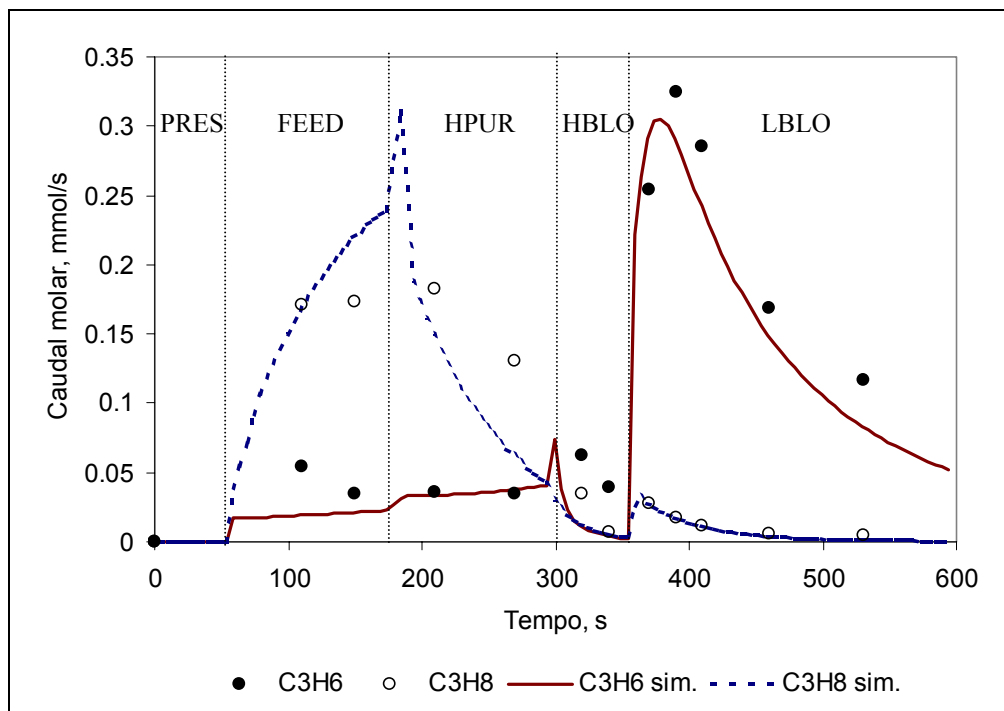


Figura 5.13 – Caudal molar à saída da coluna para o ciclo 10 do experimento 5, a 433.15K

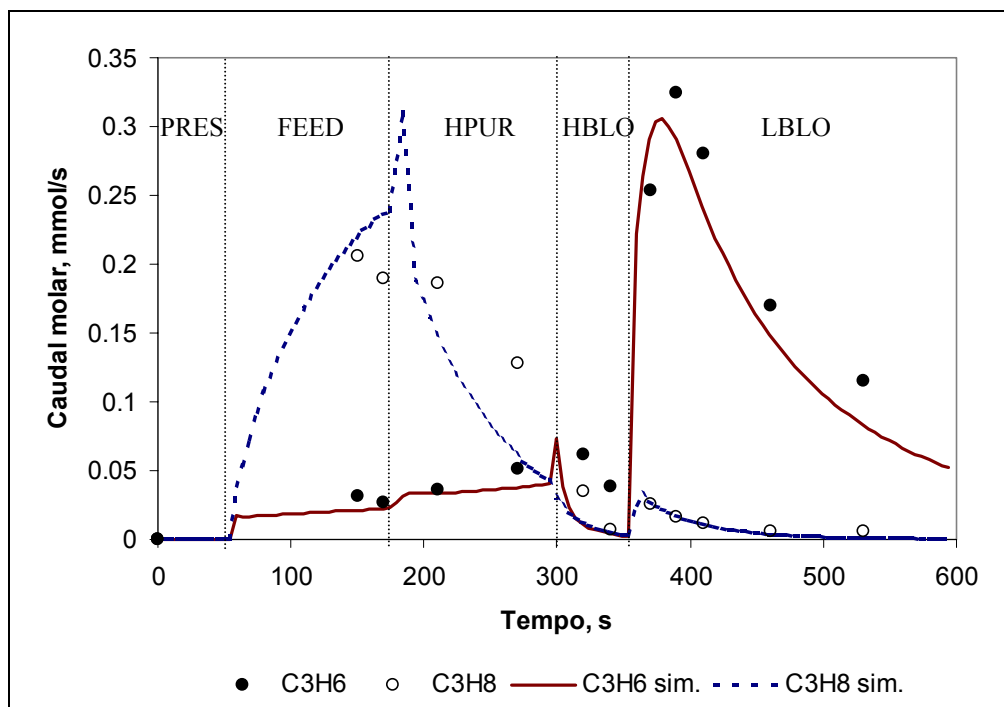


Figura 5.14 – Caudal molar à saída da coluna para o ciclo 15 do experimento 5, a 433.15K

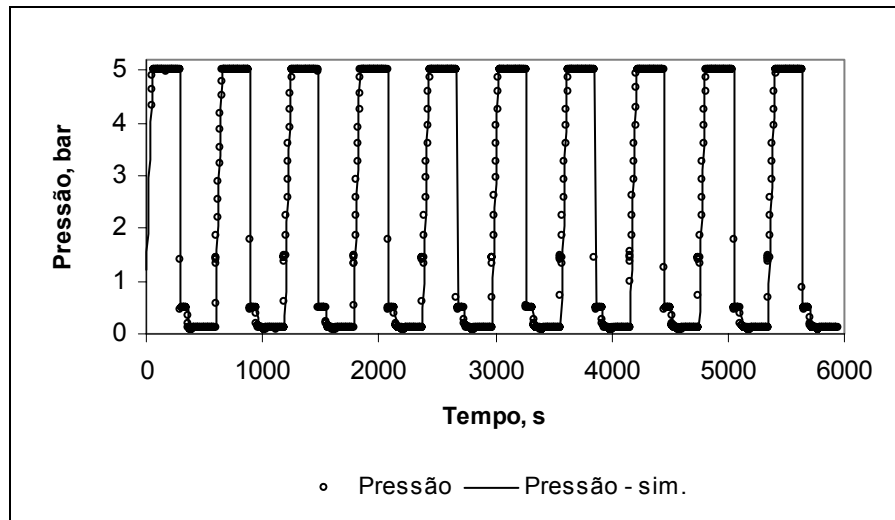


Figura 5.15 – Historial da pressão medida e simulada durante o processo de VSA para o experimento 5

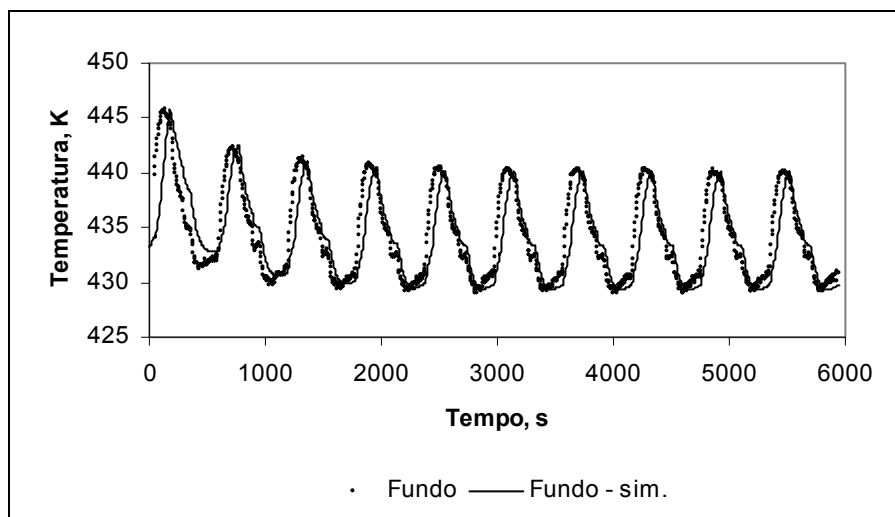


Figura 5.16 – Temperatura medida e simulada a 0.2 m do fundo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 5

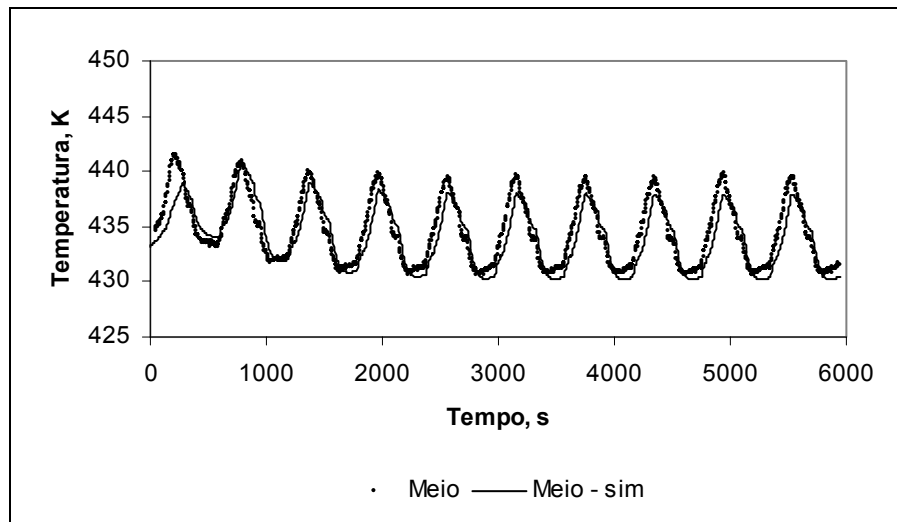


Figura 5.17 – Temperatura medida e simulada no meio da coluna durante o processo de VSA para o experimento 5

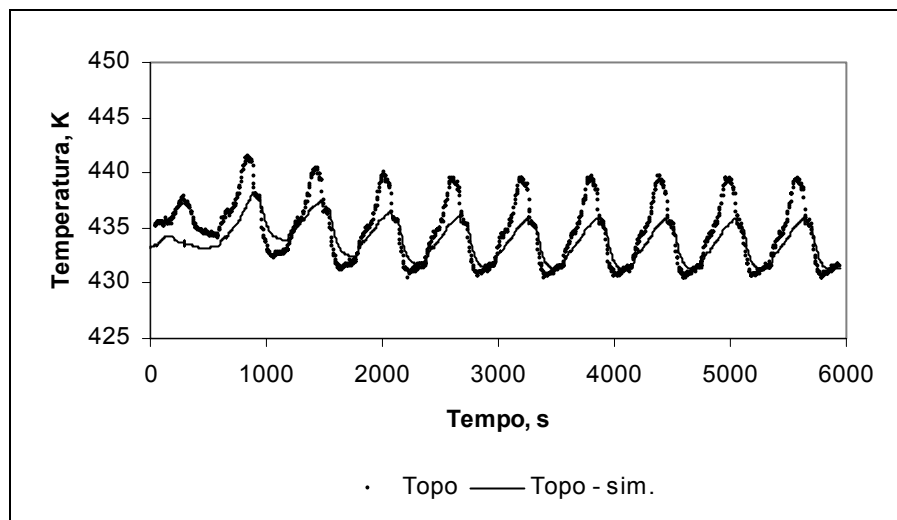


Figura 5.18 – Temperatura medida e simulada a 0.2 m do topo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 5

Uma segunda série de experimentos foi realizada com uma coluna com 0.90 m de comprimento e 0.021 m de diâmetro interno para minimizar o efeito dos volumes mortos . Três termopares foram colocados, sendo o primeiro a 0.20 m da alimentação da coluna, o segundo no meio da coluna e o terceiro termopar localizado a 0.20 m da saída da coluna.

A Tabela 5.10 contém os resultados experimentais para a separação da mistura propano/propileno na proporção 50/50 diluídos a 50 % com azoto utilizando esta coluna. Todos os experimentos desta série foram realizados a 433.15K, e com a pressão alta a 5.0 bar, pressão média a 0.50 bar e pressão baixa a 0.1 bar. O tempo da etapa de pressurização foi de 60 s, e foi mantido constante em todos os experimentos. Nos tempos das demais etapas foram utilizados sempre múltiplos de 60 para manter-se a simetria. Os parâmetros utilizados para as simulações realizadas com os experimentos desta tabela são mostrados na Tabela 5.10.

Os experimentos 12 e 13 foram realizados inicialmente, e eles apresentam a mesma relação de caudal de alimentação em relação a quantidade de adsorvente, visto que esta coluna apresenta aproximadamente o dobro do volume da primeira coluna utilizada. Os dois experimentos reproduzem os mesmos resultados. Os resultados previstos pelo modelo são superiores aqueles encontrados em termos de pureza. Realizou-se o experimento 14 para verificar a influência da etapa de purga, e observou-se um aumento da recuperação de propileno em detrimento de uma diminuição da pureza de propileno. O experimento 15 foi realizado com a diminuição do caudal da alimentação, não sendo observado melhoria na pureza do produto. Após cada experimento é realizado vácuo na coluna para a retirada do material adsorvido sem a introdução de inerte por um tempo não inferior a duas horas, sendo que no final é feita a introdução de azoto na alimentação. Para verificar a eficácia deste procedimento foi realizado o experimento 16, com as mesmas condições dos experimentos 12 e 13, tendo sido obtidos os mesmos resultados. A diminuição em simultâneo do tempo das etapas de alimentação e purga não contribuiu para a melhora da pureza, o que pode ser observado pelos resultados apresentados no experimento 17, com 94.60 % de pureza obtido experimentalmente, e 94.81 % obtido pelo simulador.

Tabela 5.10– Resultados experimentais para a separação propano/propileno para a coluna de 0.90 m de comprimento

Exp	t_{FEED} s	t_{HPUR} s	t_{HBLO} s	t_{LBLO} s	Q_{PRES} SLPM	Q_{FEED} SLPM	Q_{HPUR} SLPM	P/F	Pureza Exp C_3H_6 %	Pureza Sim C_3H_6 %	Recuperação % C_3H_6	Produtividade mol/Kg4A.h
12	120	120	60	120	3.0	3.0	3.0	0.20	95.80	96.78	32.55	1.12
13	120	120	60	120	3.0	3.0	3.0	0.20	96.01	96.78	26.45	0.91
14	120	120	60	120	3.0	3.0	1.5	0.11	95.66	95.79	38.60	1.33
15	120	120	60	120	2.0	2.0	2.0	0.16	95.03	95.10	53.81	1.24
16	120	120	60	120	3.0	3.0	3.0	0.20	96.07	96.78	30.50	1.05
17	60	60	60	120	3.0	3.0	3.0	0.15	94.60	94.81	52.81	1.62
18	150	90	60	150	3.0	3.0	3.0	0.13	95.46	95.54	44.49	1.69
19	150	120	60	120	4.0	4.0	5.0	0.22	95.97	97.55	11.59	0.59
20 ^a	120	120	60	120	3.0	3.0	3.0	0.67	96.51	98.14	-3.91	-0.14

$P_H = 5\text{ bar}$; $P_M = 0.5\text{ bar}$; $P_L = 0.1\text{ bar}$; $T = 433.15\text{ K}$

$t_{PRES} = 60\text{ s}$

Quantidade de C_3H_6 na etapa de HPUR = 7.7%

^a Quantidade de C_3H_6 na etapa de HPUR = 25%

Tabela 5.11 – Características do leito de Adsorção, propriedades físicas

Coluna:			
Raio do leito (R_b), m	0.0105		
Comprimento do leito (L), m	0.90		
Porosidade do leito (ε)	0.58		
Densidade (ρ_b), kg/m ³	700		
Densidade da parede (ρ_w), kg/m ³	8238		
Calor específico da parede (C_{pw}), J/kg. K	500		
Coefficiente de transferência de calor da parede (h_w), W/m ² .K	60		
Coefficiente global de transferência de calor (U), W/m ² .K	30		
Adsorvente: zeólito 4A			
Raio do cristal (r_c), μm	1.6		
Raio da partícula (R_p), mm	1.7		
Densidade da partícula (ρ_p), kg/m ³	1700		
Porosidade da partícula (ε_p)	0.34		
Tortuosidade (τ)	2.2		
Calor específico do sólido (C_{ps}), J/kg. K	920		
Equilíbrio:			
Parâmetro de Heterogeneidade (k)	0.67		
Coefficiente de saturação (m), mol/kg	2.03		
Parâmetro da afinidade de equilíbrio $b_i = b_{oi} e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}}$	propileno	propano	
b_{oi} , kPa ⁻¹	7.4×10^{-6}	1.0×10^{-5}	
$-\Delta H_i$, kJ/mol	29.9	15.8	
Parâmetros de Referência do Gás			
Temperatura de Referência (T_o), K	423		
Pressão de Referência (P_o), bar	1.01		
Viscosidade do Gás (μ_o), Kg/m.s	1.5×10^{-5}		
Condutividade Térmica do Gás (k_{go}), W/m.K	2.9×10^{-2}		
Calor específico do Gás $\tilde{C}_{pg,i} = \sum_{i=0}^3 A_i T^i$	propileno	propano	azoto
A_0 , J/mol.K	3.71	-4.22	31.15
A_1 , J/mol.K ²	2.35×10^{-1}	3.06×10^{-1}	-1.357×10^{-2}
A_2 , J/mol.K ³	-1.16×10^{-4}	-1.60×10^{-4}	2.68×10^{-5}
A_3 , J/mol.K ⁴	2.21×10^{-8}	3.22×10^{-8}	-1.168×10^{-8}
Difusividade molecular ($D_{m,i,o}$), m ² /s	1.8×10^{-5}	1.7×10^{-5}	2.2×10^{-5}
Difusão no Cristal $D_{ci} = D_{c0i} e^{\frac{-E_i}{RT}}$			
D_{c0i} , m ² /s	propileno*	Propano #	
	2.0×10^{-10}	2.0×10^{-12}	
E_i , kJ/mol	43.3	24.5	

* Da Silva e Rodrigues, 1999






Khodakov e Rees, 1995

A baixa relação P/F introduzida no experimento 18 associada a um maior tempo de alimentação não foi suficiente para a obtenção de melhores valores de pureza, mas apresenta recuperação de 44.49%. Com o pequeno aumento da relação P/F no experimento 19 foi possível realizar a previsão de que obteríamos um valor de pureza da ordem dos 97.55 % apurados pelo simulador, sendo que experimentalmente não passou-se dos 96.0 %, tendo-se ficado nos 95.97% de pureza e 11.59% de recuperação.

Com o objectivo de obter valores de pureza mais elevados, realizou-se o experimento 20, com a adição de 25 % de propileno na etapa de purga, elevando-se a relação P/F para os 67 %, mantendo-se os tempos das etapas em 60, 120, 120, 60 e 120 s, PRES, FEED, HPUR, HBLO e LBLO, respectivamente. A previsão com o simulador indica uma pureza de 98.14 % e experimentalmente encontrou-se os 96.51 %, sendo encontrado valores negativos para recuperação e produtividade em virtude da quantidade de propileno alimentada nas etapa de purga ser superior a quantidade de propileno obtida na etapa de produção: LBLO. O problema da recuperação próxima de zero, ou negativa, pode ser solucionado através do aumento do tempo da etapa de produção, pois, como mostrou-se com a análise da influência do tempo dessa etapa, não há diminuição da pureza se o tempo de LBLO for incrementado em 60 s ou 120 s.

A Figura 5.19 apresenta os caudais molares para propano e propileno durante o ciclo 21 para o experimento 18, apresentado esquematicamente na Tabela 5.12. Observa-se uma boa previsão pelo simulador para este experimento. A Figura 5.20 apresenta o historial da pressão durante os 10 primeiros ciclos do experimento 18, na qual é reportado o processo cíclico em termos experimentais e teórico. A Figura 5.21 mostra a temperatura medida e simulada a 0.2 m do fundo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 18. Observa-se que o comportamento em estado cíclico é bem previsto, apesar de nos dois primeiros ciclos do experimento observe-se uma pequena diferença na previsão do comportamento da temperatura com o simulador. Na Figura 5.22 é apresentada a temperatura no meio da coluna, medida e simulada, para o experimento 18. Na Figura 5.23, que mostra a temperatura medida e simulada a 0.2 m do topo da coluna para o experimento 18, há uma correcta previsão do comportamento em estado cíclico.

Tabela 5.9 – Esquema para o Experimento 18

Temperatura: 433.15K Comprimento da coluna: 0.90 m Diâmetro da coluna: 0.021 m	 25% C ₃ H ₆ 25% C ₃ H ₈ 50% N ₂	 25% C ₃ H ₆ 25% C ₃ H ₈ 50% N ₂	 7.7% C ₃ H ₆ 92.3% N ₂	 C ₃ H ₈ N ₂	 C ₃ H ₆
ETAPA	PRES	FEED	HPUR	HBLO	LBLO
Tempo, s	60	150	90	60	150
Pressão, bar	5.0	5.0	5.0	0.5	0.1
Caudal C ₃ H ₆ , SLPM	0.75	0.75	0.23	0.0	0.0
Caudal C ₃ H ₈ , SLPM	0.75	0.75	0.00	0.0	0.0
Caudal N ₂ , SLPM	1.50	1.50	2.77	0.0	0.0

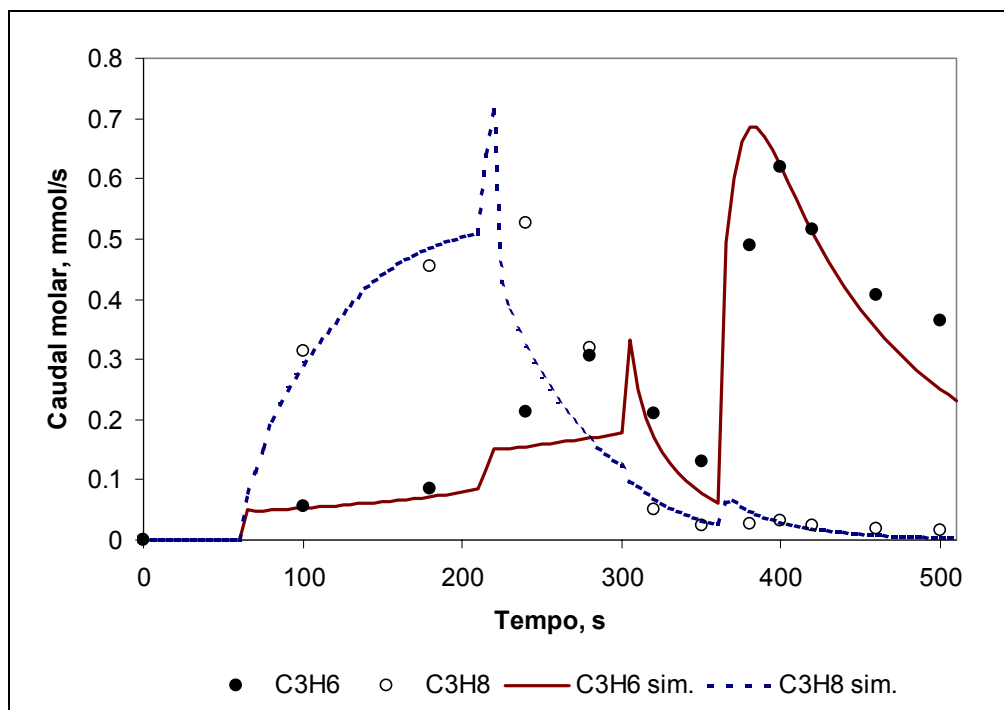


Figura 5.19 – Caudal molar à saída da coluna para o ciclo 21 do experimento 18, a 433.15K

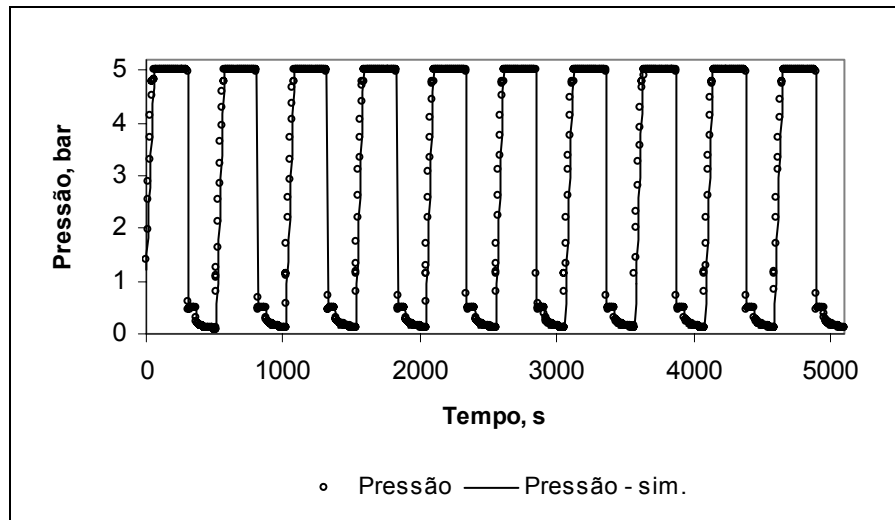


Figura 5.20 – Historial da pressão medida e simulada durante o processo de VSA para o experimento 18

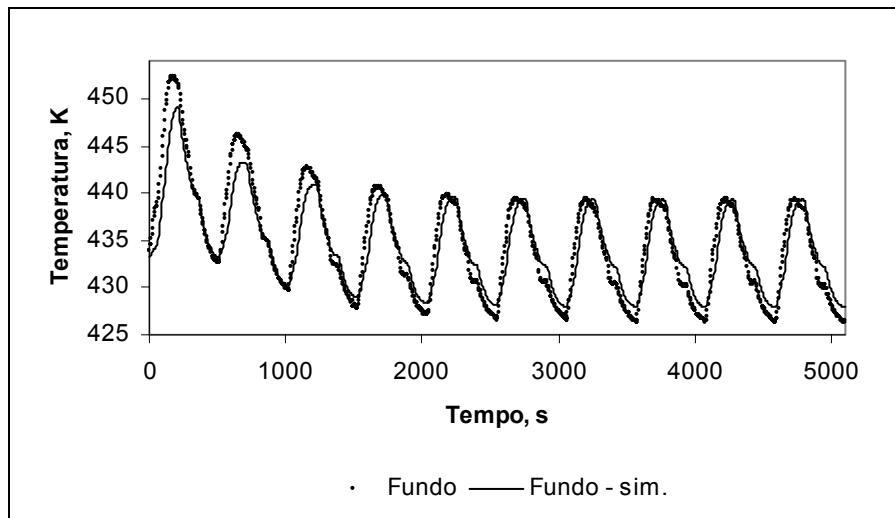


Figura 5.21 – Temperatura medida e simulada a 0,2 m do fundo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 18

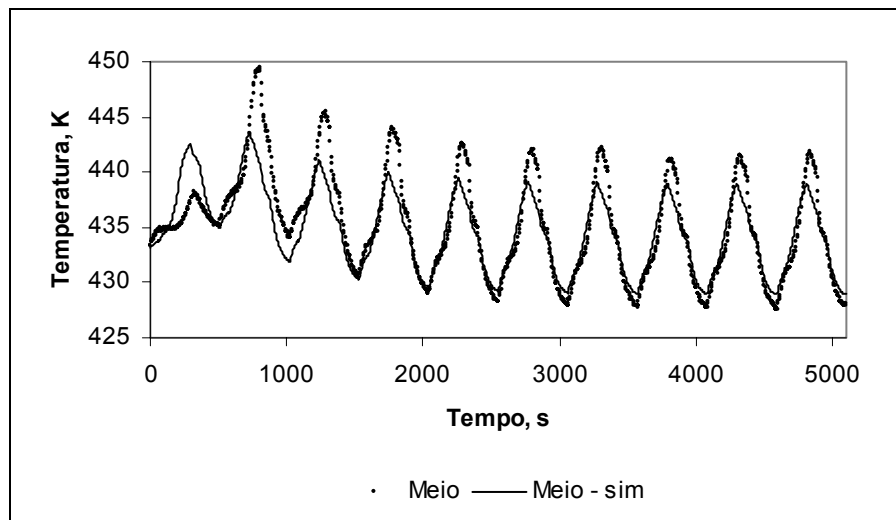


Figura 5.22 – Temperatura medida e simulada no meio da coluna durante o processo de VSA para o experimento 18

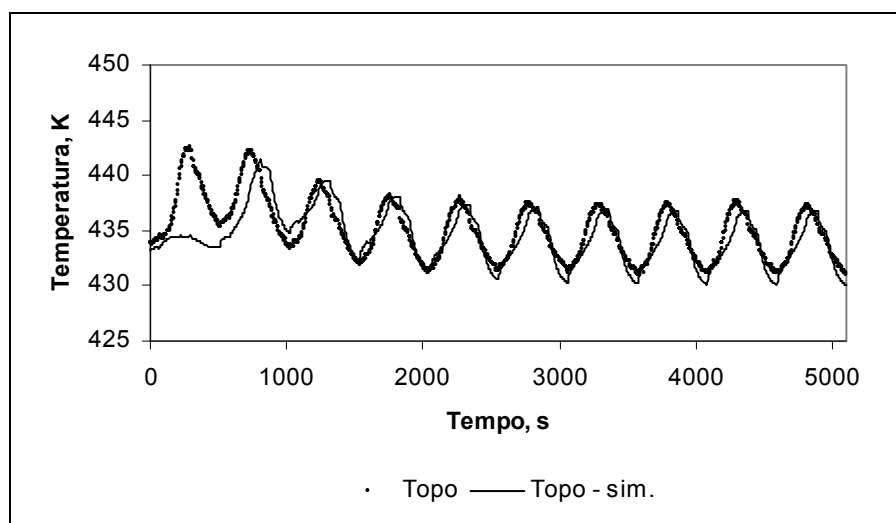


Figura 5.23 – Temperatura medida e simulada a 0.2 m do topo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 18

Apresenta-se na Figura 5.24 a evolução da concentração de propano e propileno em função da posição axial ao final de cada etapa dos ciclos 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 20 do experimento 18. Observa-se que é possível observar uma distinção na evolução da onda de concentração até o ciclo 3, sendo que a partir do ciclo 4 não é possível fazer distinção dos resultados.

Como se pode observar, pela análise destes resultados, as condições de ciclo em estado estacionário são garantidas em não mais do que 20 ciclos.

Na Figura 5.25 apresenta-se a evolução da concentração de propano e propileno em função da posição axial durante cada etapa do ciclo 20 do experimento 18, onde conforme analisado anteriormente, apresenta-se em condições de estado cíclico. Observa-se em cada figura a evolução da onda de concentração dentro da coluna.

Com o objectivo de encontrar as melhores condições operatórias para uma pureza elevada, realizou-se uma série de simulações, nas quais procedeu-se a avaliação da alteração da configuração dos parâmetros que mais influenciam na pureza do produto final. Procedeu-se a avaliação da relação purga/alimentação (P/F), bem como o tempo das etapas de alimentação, purga e despressurização. As simulações foram realizadas com os parâmetros da Tabela 5.11, e os resultados em termos de pureza e recuperação de propileno são apresentados na Tabela 5.13.

Os casos extremos simulados foram os que utilizam uma relação entre a quantidade de propileno adicionada na etapa de purga e a quantidade de propileno utilizada para as etapas de alimentação elevada próxima de um. O único caso que poderia haver alguma possível utilização seria o 13, apesar da quantidade de propileno recuperada não exceder os 8.60 %, pois apresenta 99.34 % de pureza de propileno, próximo dos 99.50 % considerados como produtos de alta pureza. Próximo desse resultado de alta pureza estaria o caso 7, com apenas 3.43 % de recuperação, mas com a relação P/F igual a unidade.

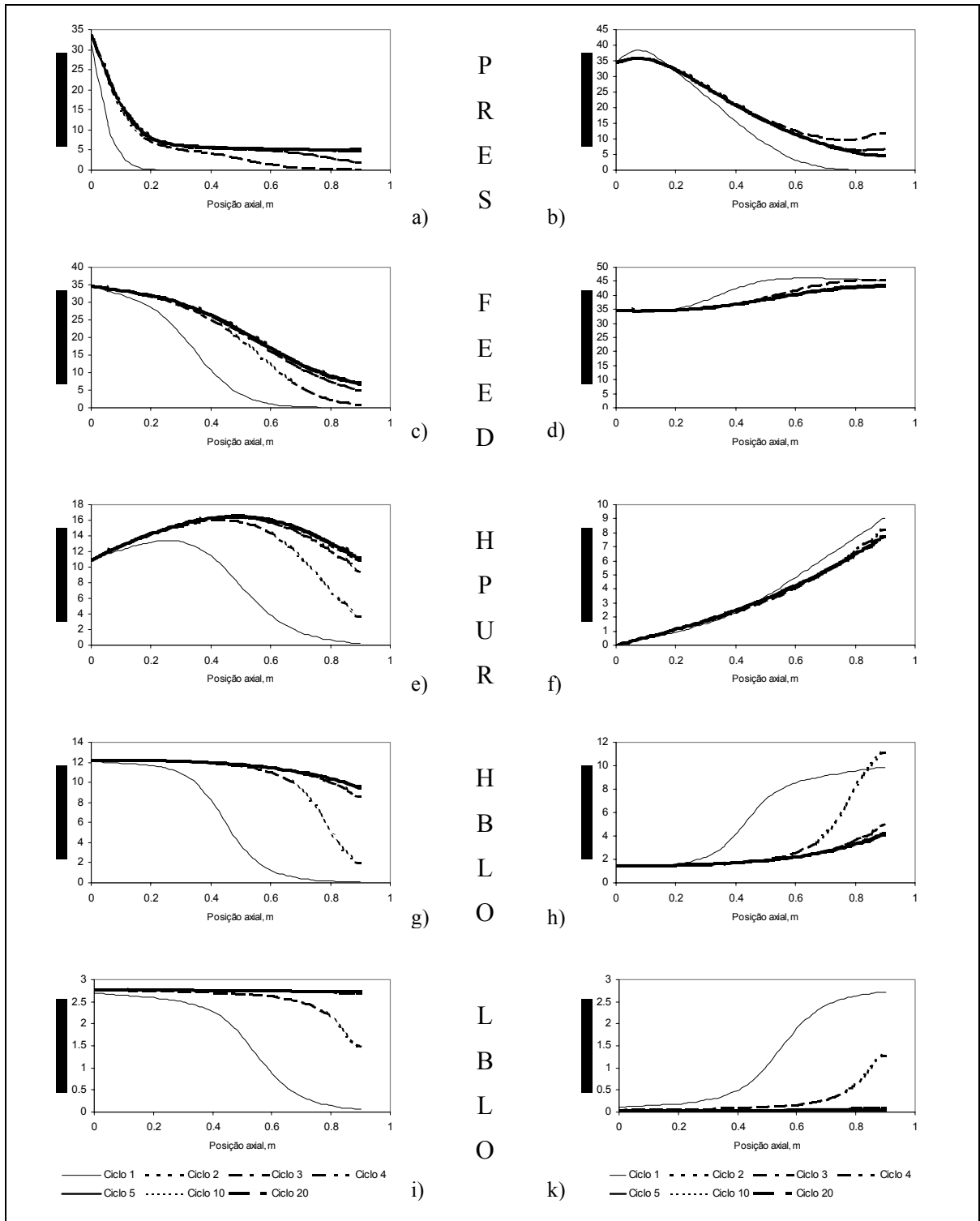


Figura 5.24 – Concentração de propano e propileno ao final de cada etapa até atingir o estado cíclico – Experimento 18

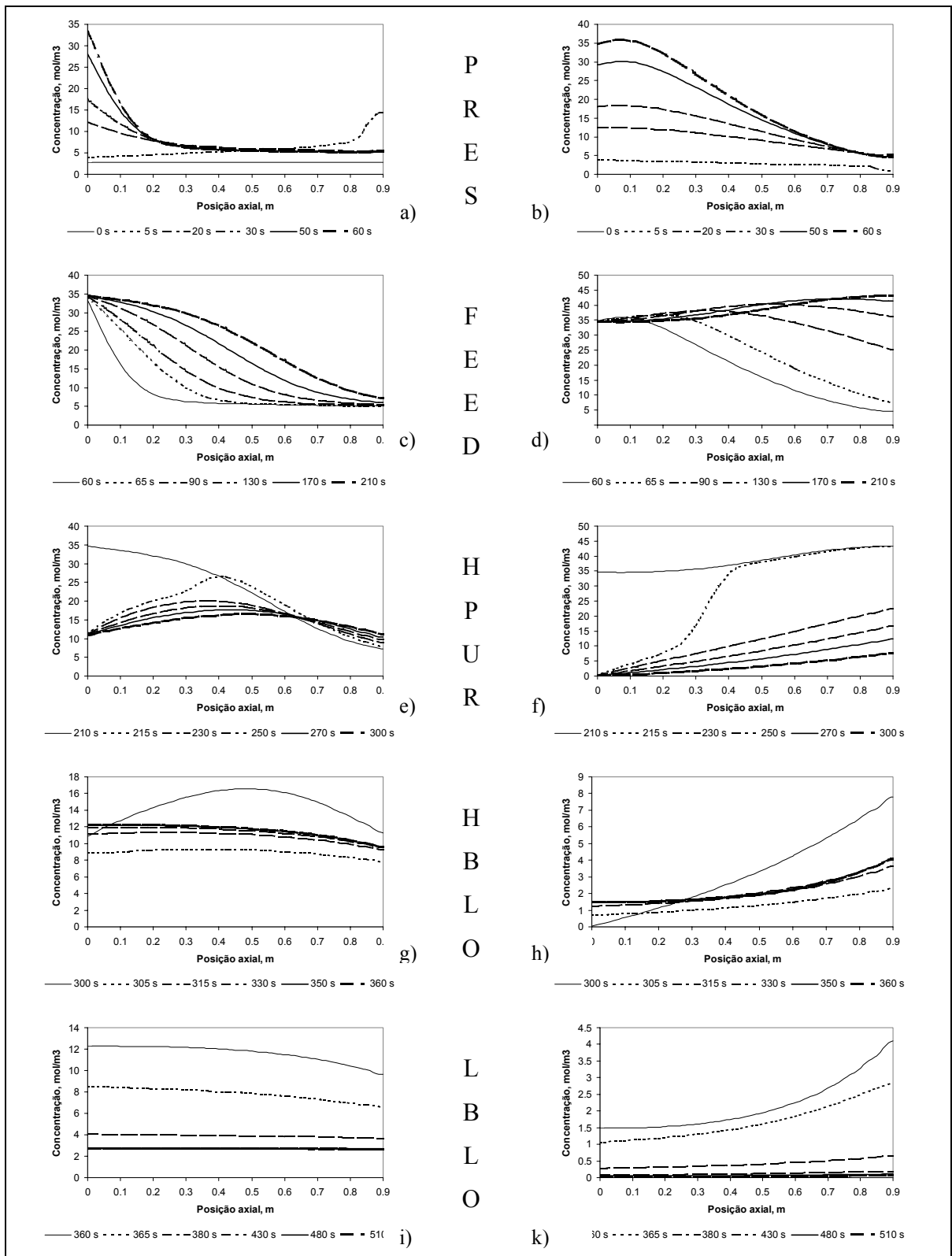


Figura 5.25 – Concentração de propano e propileno em cada etapa do ciclo 20

– Experimento 18

Tabela 5.13 – Simulações para a separação propano/propileno 50/50 com a coluna de 0.90 m de comprimento e 0.021m de diâmetro

Sim	t _{FEED} s	t _{HPUR} s	t _{HBLO} s	t _{LBLO} s	% C ₃ H ₆ HPUR	P/F	Pureza C ₃ H ₆ %	Recuperação % C ₃ H ₆
1	120	120	120	180	25.0	0.67	98.42	26.08
2	120	120	180	180	25.0	0.67	98.77	23.45
3	120	120	60	180	25.0	0.67	97.38	34.18
4	120	120	120	180	12.5	0.33	96.67	56.22
5	120	60	120	180	25.0	0.33	95.19	54.74
6	120	180	120	180	25.0	1.00	99.47	-9.74
7	120	180	120	240	25.0	1.00	99.51	3.43
8	60	180	60	120	7.7	0.45	96.20	40.39
9	60	240	60	240	7.7	0.60	98.44	23.66
10	60	240	60	240	7.7	0.60	98.50	47.76
11 ^a	60	240	60	240	7.7	0.40	98.50	49.40
12	90	240	60	240	7.7	0.48	98.70	50.40
13 ^b	90	240	60	240	7.7	0.80	99.34	8.60
14 ^b	90	300	60	240	7.7	1.0	99.80	-16.80

P_H = 5bar; P_M = 0.5bar; P_L = 0.1 bar; T = 433.15 K

t_{PRES} = 60s; Q_{PRES} = 3.0 SLPM; Q_{FEED} = 3.0 SLPM; Q_{HPUR} = 3.0 SLPM

^a t_{PRES} = 120s

^b Q_{HPUR} = 5.0 SLPM

5.8 – Resultados experimentais para a mistura propano/propileno 15/85

Apresenta-se nesta secção os resultados experimentais obtidos com a mistura 15/85, outro corte muito importante na indústria petroquímica, e que vai ser por nós avaliada. Realizou-se um experimento para a comparação dos resultados simulados. Os parâmetros utilizados nas simulações são apresentados na Tabela 5.7.

O experimento 21, descrito na Tabela 5.14, que apresenta uma relação P/F de 0.21, é bem previsto pelo simulador, o que pode ser comprovado através da visualização das Figura 5.26 e 5.27, as quais apresentam o caudal molar para propano e propileno à saída da coluna durante o ciclo 9 e 16, respectivamente. O comportamento experimental para todas as etapas é bem previsto pelo simulador, e indica uma pureza de 98.94 %, recuperação de 47.47 % e produtividade de 1.88 mol/kg 4A.h. Os valores obtidos experimentalmente são de 98.70 % de pureza de propileno, 51.92 % de recuperação e 2.06 mol/kg 4A.h. A Figura 5.28 apresenta o historial da pressão em termos experimentais e teórico durante os 10 primeiros ciclos do experimento 21. A Figura 5.29 mostra a temperatura medida e

simulada a 0.2 m do fundo da coluna, a Figura 5.30 apresenta a temperatura no meio da coluna, medida e simulada, e a Figura 5.31 mostra a temperatura medida e simulada a 0.2 m do topo da coluna.

Tabela 5.14 - Esquema para o experimento 21

Temperatura: 433.15K Comprimento da coluna: 0.80 m Diâmetro da coluna: 0.016 m					
	42.5% C ₃ H ₆ 7.5% C ₃ H ₈ 50% N ₂	42.5% C ₃ H ₆ 7.5% C ₃ H ₈ 50% N ₂	8% C ₃ H ₆ 92% N ₂		C ₃ H ₆
ETAPA	PRES	FEED	HPUR	HBLO	LBLO
Tempo, s	54	60	120	60	120
Pressão, bar	5.0	5.0	5.0	0.5	0.1
Caudal C ₃ H ₆ , SLPM	0.635	0.574	0.12	0.0	0.0
Caudal C ₃ H ₈ , SLPM	0.115	0.101	0.00	0.0	0.0
Caudal N ₂ , SLPM	0.75	0.650	1.38	0.0	0.0

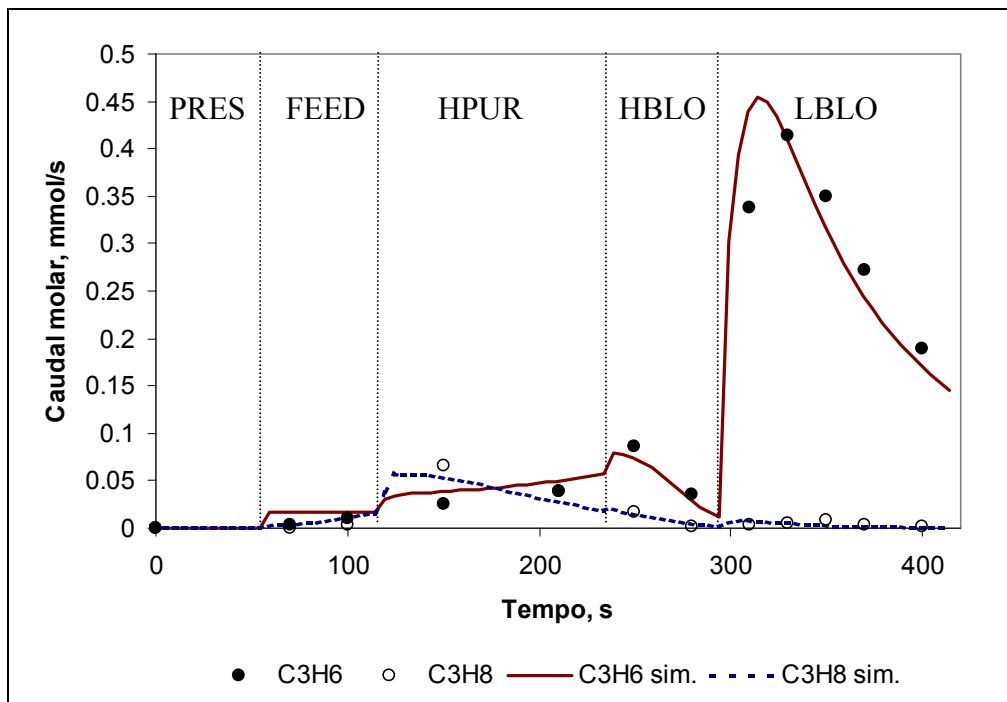


Figura 5.26 – Caudal molar à saída da coluna durante o ciclo 9 do experimento 21

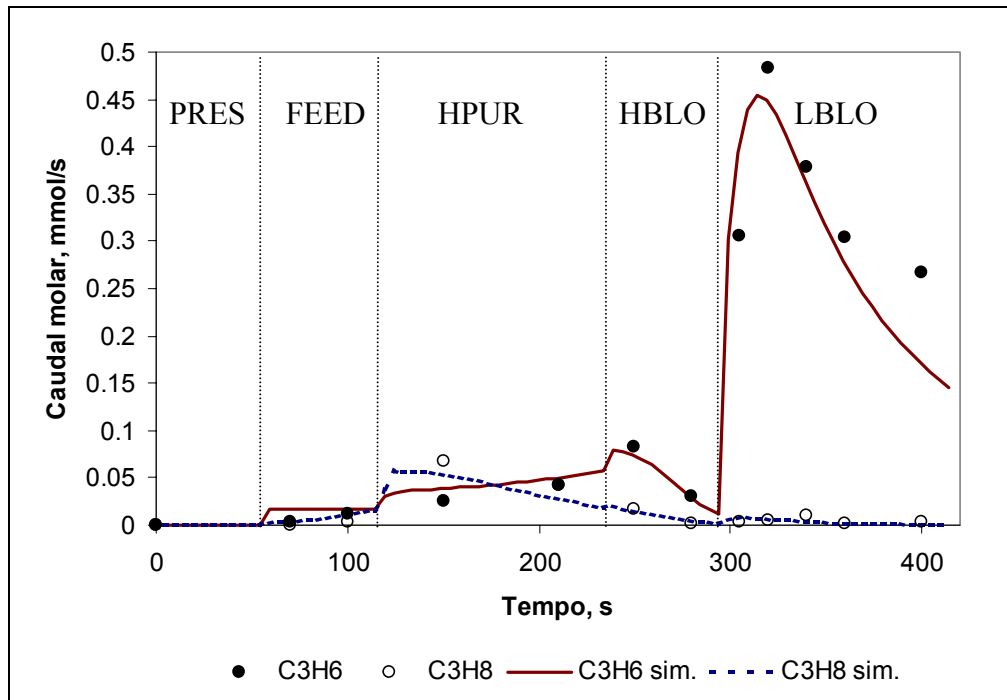


Figura 5.27 – Caudal molar à saída da coluna durante o ciclo 16 do experimento 21

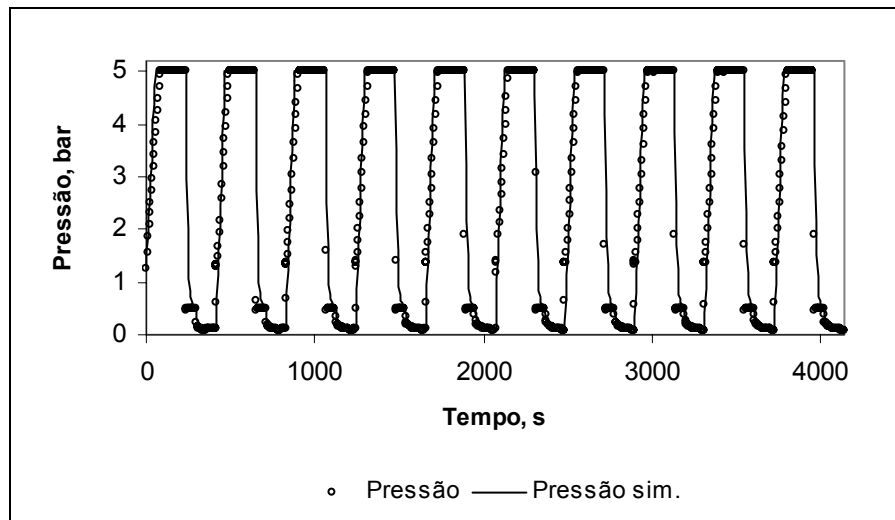


Figura 5.28 – Historial da pressão durante os 10 primeiros ciclos do experimento 21

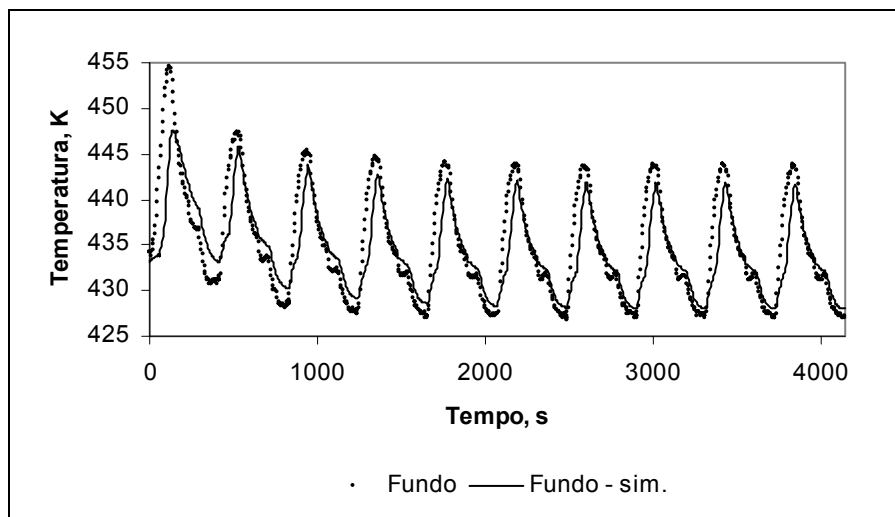


Figura 5.29 – Temperatura medida e simulada a 0,2 m do fundo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 21

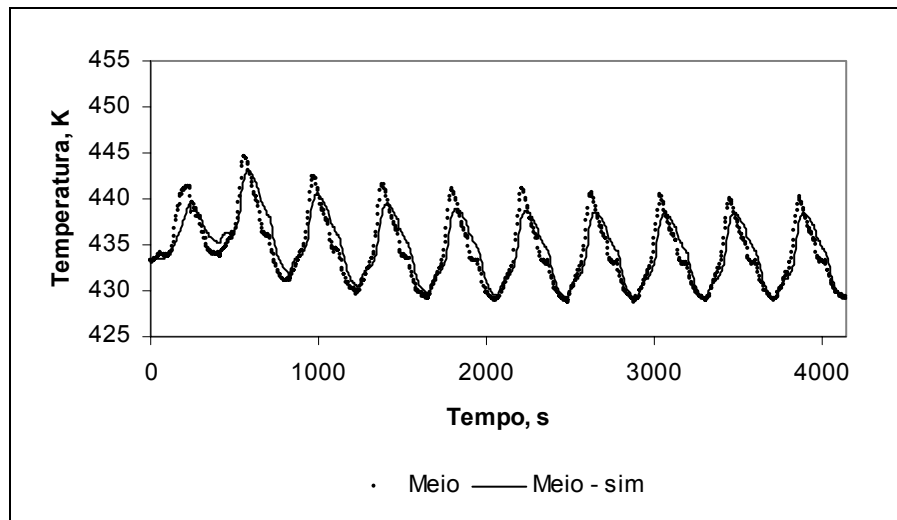


Figura 5.30 – Temperatura medida e simulada no meio da coluna durante o processo de VSA para o experimento 21

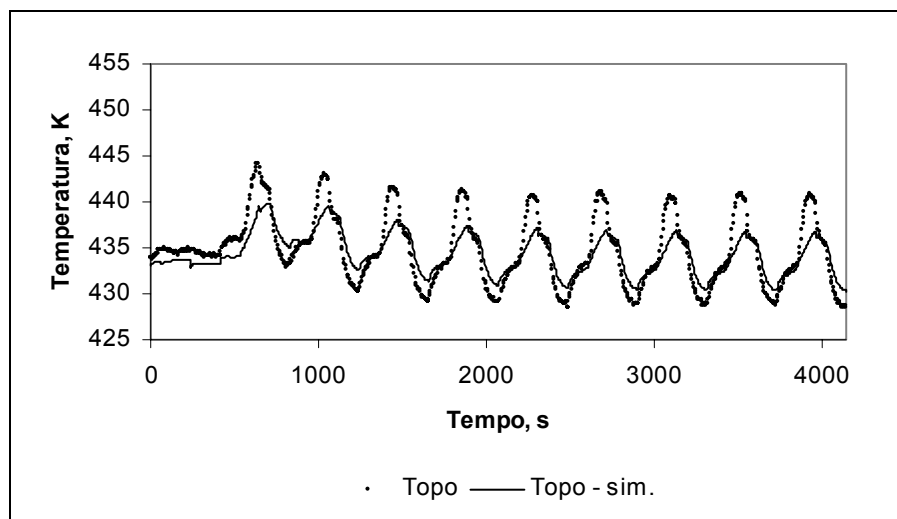

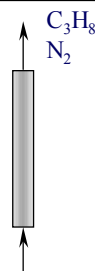
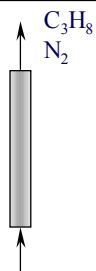
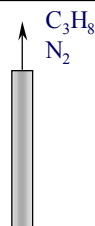



Figura 5.31 – Temperatura medida e simulada a 0.2 m do topo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 21

O experimento 22, mostrado esquematicamente na Tabela 5.17, e que apresenta uma relação P/F de 0.21, é bem previsto pelo simulador, o que pode ser comprovado através da visualização das Figura 5.32 e 5.33, as quais apresentam o caudal molar para propano e propileno à saída da coluna durante o ciclo 13 e 22, respectivamente. O simulador faz uma boa previsão do comportamento experimental para todas as etapas, e indica uma pureza de 98.10 % de propileno, recuperação de 40.83 % e produtividade de 1.61 mol/kg 4A.h. Os valores obtidos experimentalmente são de 98.89 % de pureza de propileno, 43.05 % de recuperação e 1.71 mol/kg 4A.h. As simulações foram realizadas com os parâmetros apresentados na Tabela 5.7.

A Figura 5.34 apresenta o historial da pressão em termos experimentais e teórico durante os 10 primeiros ciclos do experimento 22. A Figura 5.35 mostra a temperatura medida e simulada a 0.2 m do fundo da coluna, a Figura 5.36 apresenta a temperatura no meio da coluna, medida e simulada, e a Figura 5.37 mostra a temperatura medida e simulada a 0.2 m do topo da coluna.

Tabela 5.15 - Esquema para o experimento 22

Temperatura: 403.15K Comprimento da coluna: 0.80 m Diâmetro da coluna: 0.016 m					
	42.5% C ₃ H ₆ 7.5% C ₃ H ₈ 50% N ₂	42.5% C ₃ H ₆ 7.5% C ₃ H ₈ 50% N ₂	8% C ₃ H ₆ 92% N ₂		C ₃ H ₆
ETAPA	PRES	FEED	HPUR	HBLO	LBLO
Tempo, s	54	60	120	60	120
Pressão, bar	5.0	5.0	5.0	0.5	0.1
Caudal C ₃ H ₆ , SLPM	0.635	0.574	0.12	0.0	0.0
Caudal C ₃ H ₈ , SLPM	0.115	0.101	0.00	0.0	0.0
Caudal N ₂ , SLPM	0.75	0.650	1.38	0.0	0.0

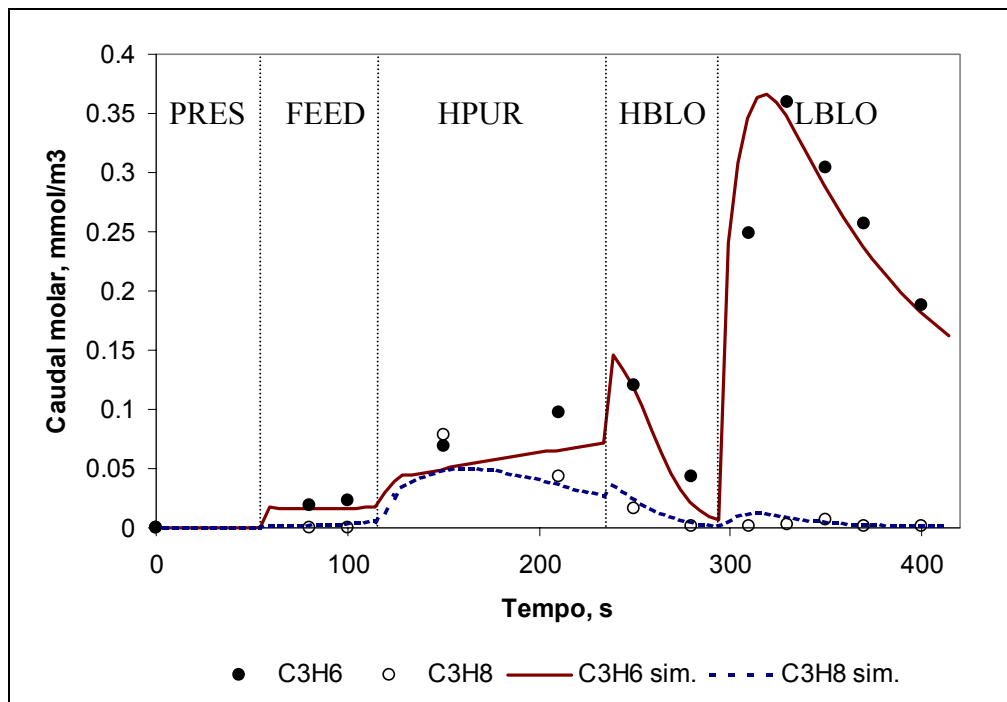


Figura 5.32 – Caudal molar à saída da coluna durante o ciclo 13 do experimento 22

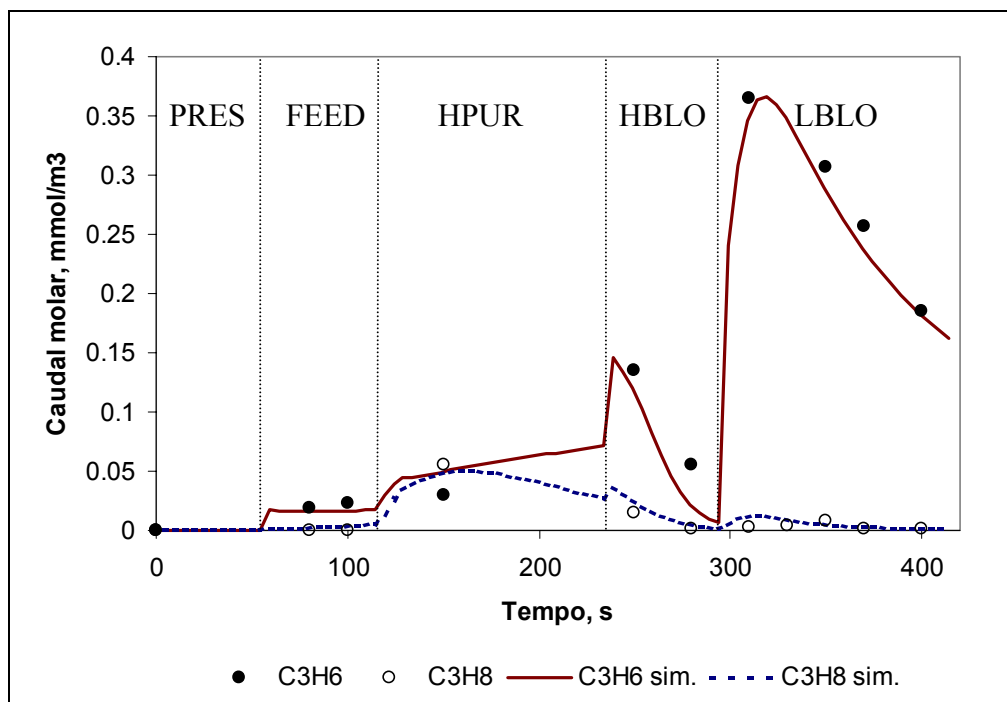


Figura 5.33 – Caudal molar à saída da coluna durante o ciclo 22 do experimento 22

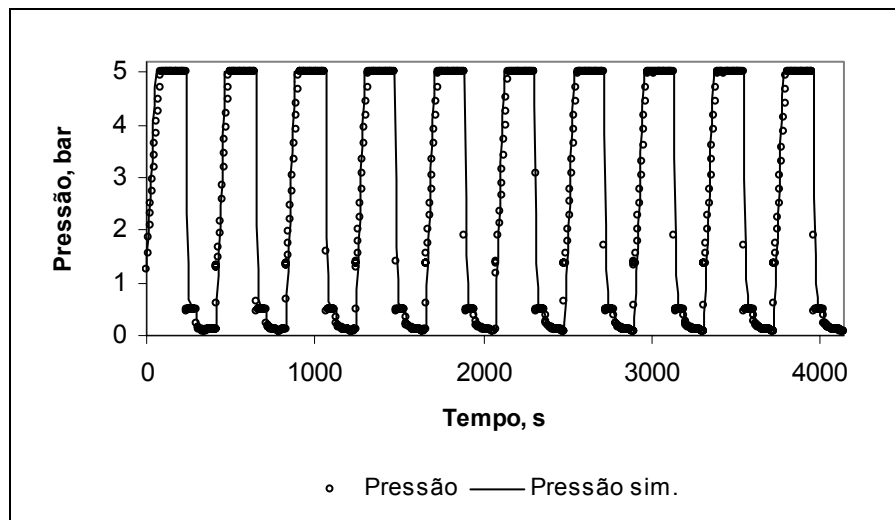


Figura 5.34 – Historial da pressão durante os 10 primeiros ciclos do experimento 22

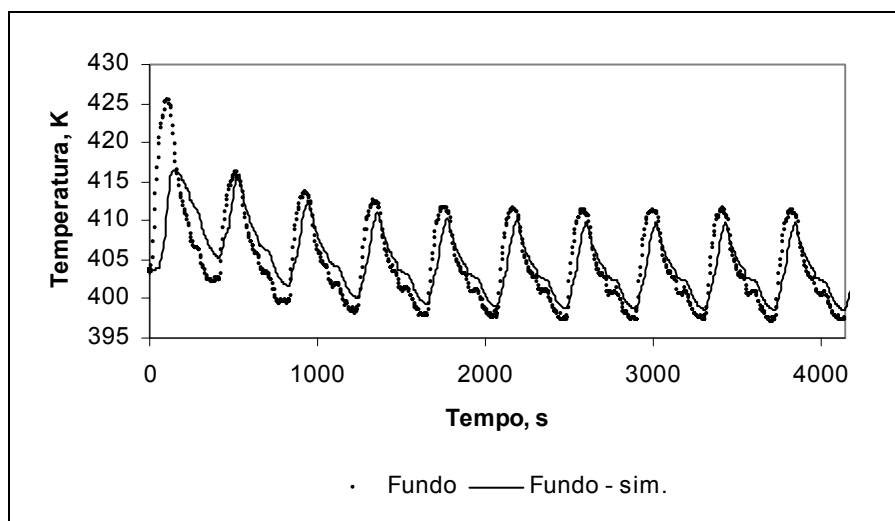


Figura 5.35 – Temperatura medida e simulada a 0.2 m do fundo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 22

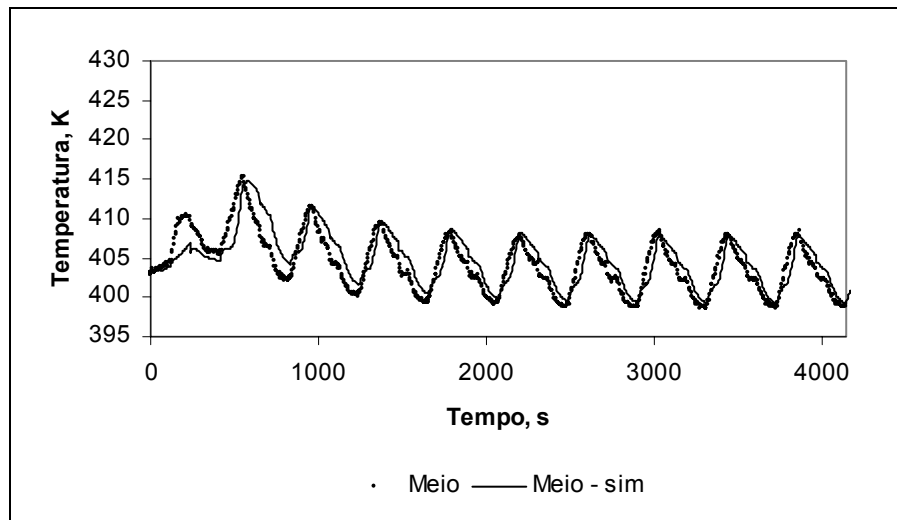


Figura 5.36– Temperatura medida e simulada no meio da coluna durante o processo de VSA para o experimento 22

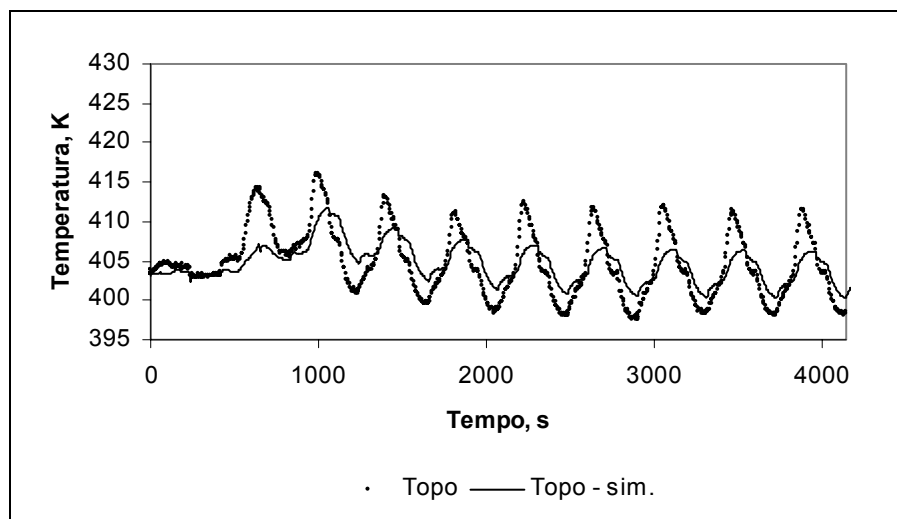


Figura 5.37 – Temperatura medida e simulada a 0.2 m do topo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 22

Com o objectivo de encontrar as melhores condições operatórias do sistema 15/85 para uma pureza elevada, realizou-se uma série de simulações, nas quais procedeu-se a avaliação da influência da relação P/F na pureza do produto final. Para a obtenção de uma relação purga/alimentação (P/F) diferente, procedeu-se a alteração do tempo das etapas de alimentação e purga. Verificou-se também a influência do tempo de despressurização. As simulações foram realizadas com os parâmetros da Tabela 5.7, e os resultados em termos de pureza e recuperação de propileno são apresentados na Tabela 5.16.

Observa-se que para uma relação P/F baixa, 0.27, como nas simulações 2 e 3, pode-se obter um produto com alta pureza (>99.5%), como é possível prever com estas simulações, tendo-se obtido uma melhor recuperação e produtividade na simulação 3, que apresenta um tempo de produção maior do que a simulação 2.

Tabela 5.16 – Propostas experimentais para a separação propano/propileno do sistema 15/85 com a coluna de 0.80 m de comprimento

Sim	t _{FEED} s	t _{HPUR} s	t _{HBLO} s	t _{LBLO} s	% C ₃ H ₆ HPUR	P/F	Pureza C ₃ H ₆ %	Recuperação % C ₃ H ₆	Produtividade mol/kg 4A.h
15	60	120	60	120	7.7	0.31	99.03	45.17	1.96
16	60	180	60	120	7.7	0.27	99.72	34.41	1.31
17	60	180	60	180	7.7	0.27	99.72	42.79	1.44

P_H = 5bar; P_M = 0.5bar; P_L = 0.1 bar; T = 433.15 K

t_{PRES} = 60s; Q_{PRES} = 1.5 SLPM; Q_{FEED} = 1.5 SLPM; Q_{HPUR} = 1.5 SLPM

Resultados semelhantes a estes esperam ser obtidos na simulação 18, com a relação P/F de 0.27 para uma coluna com 0.9 m de comprimento e 0.021 m de diâmetro, com Q_{PRES} = 3.0 SLPM; Q_{FEED} = 3.0 SLPM; Q_{HPUR} = 3.0 SLPM. P_H = 5bar; P_M = 0.5bar; P_L = 0.1 bar; T = 433.15 K. A pureza é de 99.74 %, a recuperação de propileno é de 40.06 % e a produtividade é de 1.39 mol/kg 4A.h.

O Experimento 23, mostrado esquematicamente na Tabela 5.17, com relação P/F 0.27 apresenta uma boa previsão pelo simulador. Este experimento foi realizado com a coluna com 0.90m de comprimento e 0.021m de diâmetro.

Tabela 5.18 - Esquema para o experimento 23

Temperatura: 433.15K Comprimento da coluna: 0.90 m Diâmetro da coluna: 0.021 m					
	42.5% C ₃ H ₆ 7.5% C ₃ H ₈ 50% N ₂	42.5% C ₃ H ₆ 7.5% C ₃ H ₈ 50% N ₂	8% C ₃ H ₆ 92% N ₂		C ₃ H ₆
ETAPA	PRES	FEED	HPUR	HBLO	LBLO
Tempo, s	60	60	180	60	180
Pressão, bar	5.0	5.0	5.0	0.5	0.1
Caudal C ₃ H ₆ , SLPM	1.275	1.275	0.23	0.0	0.0
Caudal C ₃ H ₈ , SLPM	0.225	0.225	0.00	0.0	0.0
Caudal N ₂ , SLPM	1.50	1.50	2.77	0.0	0.0

Os resultados obtidos no experimento 23 indicam 98.15% de pureza, 65.71% de recuperação e produtividade de 2.29mol/Kg4A.h. Em comparação com os dados experimentais, a simulação indica pureza superior, mas os valores previstos para recuperação e produtividade são menores.

O caudal molar para propano e propileno saindo da coluna durante o ciclo 21 é apresentado na Figura 5.38. Pode-se fazer uma boa previsão do comportamento experimental com o simulador em todas as etapas.

Na Figura 5.39 é apresentado o historial da pressão para os 10 primeiros ciclos do experimento 23, havendo uma correcta previsão. A Figura 5.40 apresenta o historial da temperatura no meio da coluna para este experimento, e pode-se ver uma boa previsão dos dados experimentais. Na Figura 5.41 é apresentado o historial para a temperatura no topo da coluna, havendo também uma boa previsão pelo simulador.

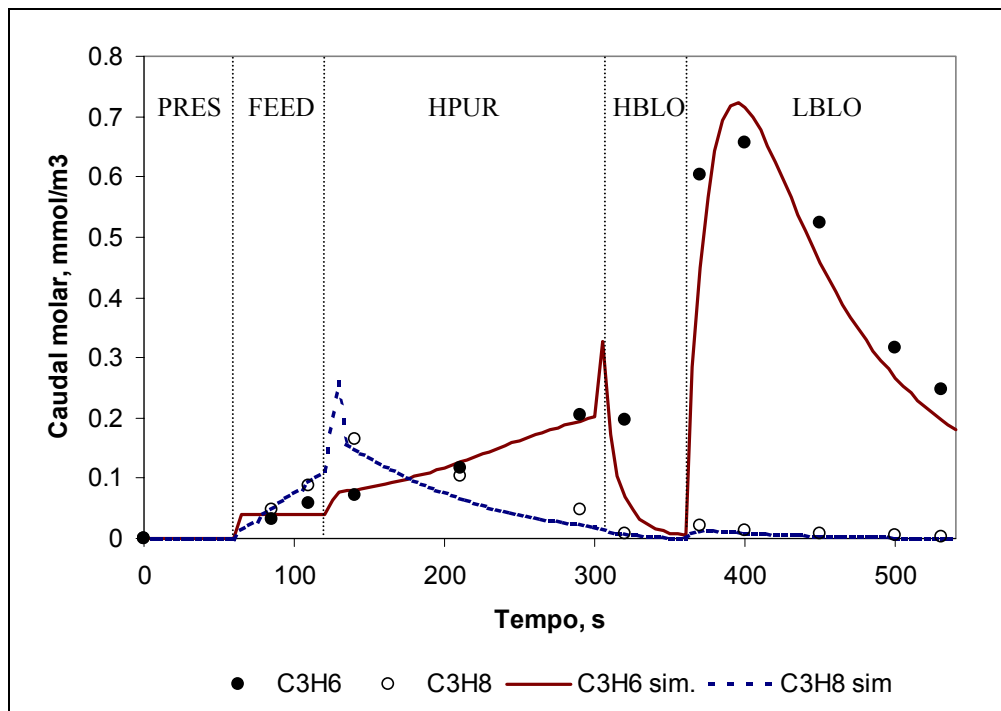


Figura 5.38 – Caudal molar à saída da coluna durante o ciclo 21 do experimento 23

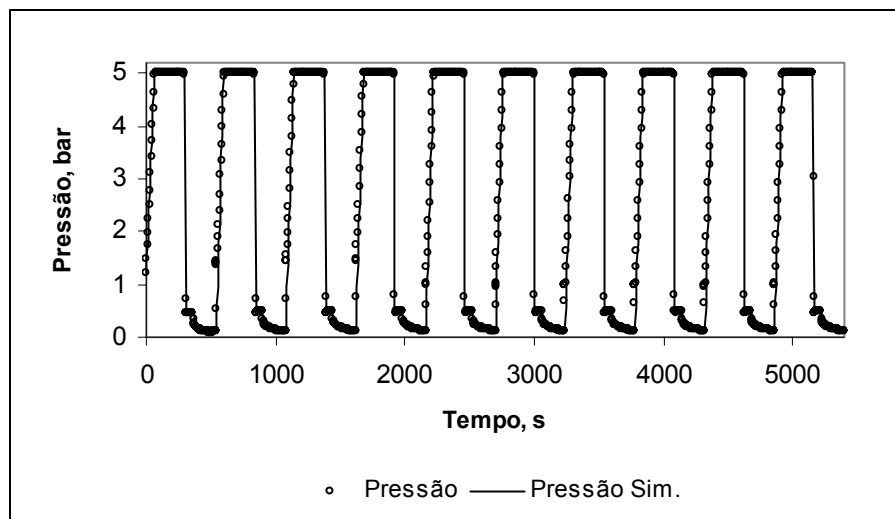


Figura 5.39 – Historial da pressão durante os 10 primeiros ciclos do experimento 23

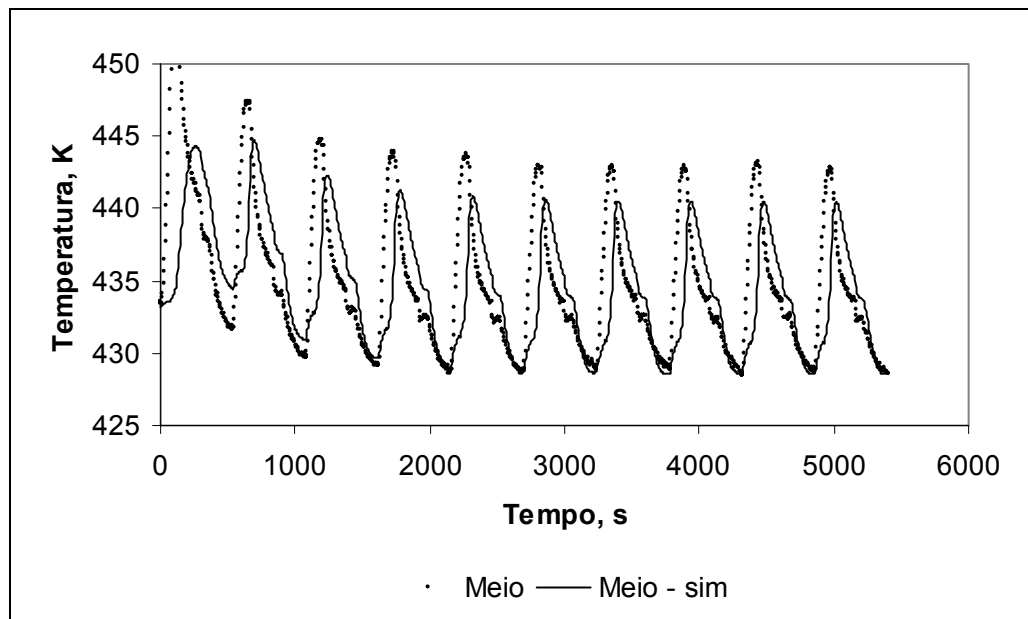


Figura 5.40 – Temperatura medida e simulada no meio da coluna durante o processo de VSA para o experimento 28

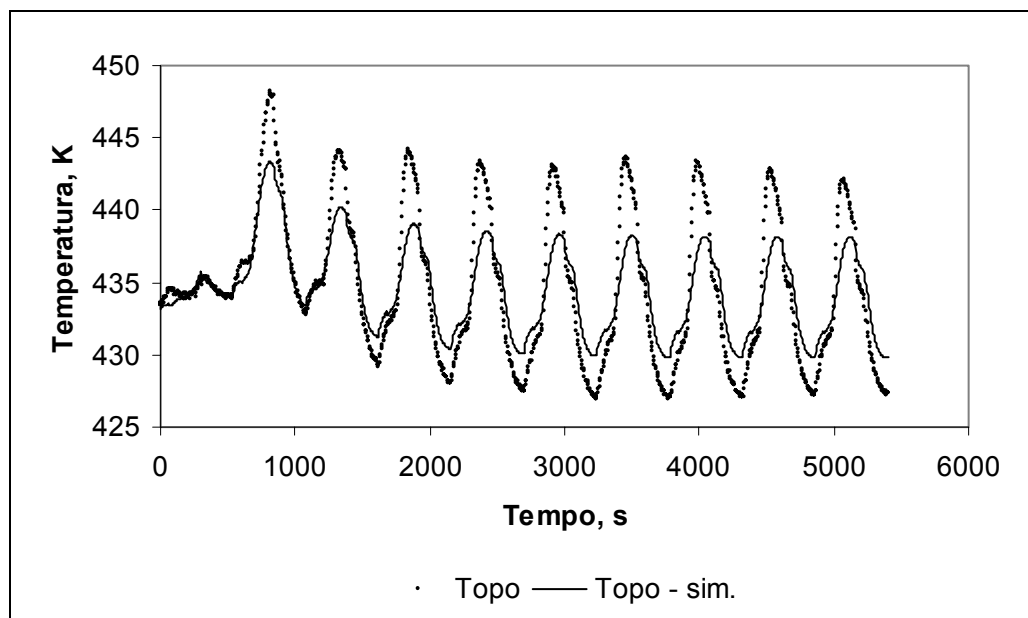


Figura 5.41 – Temperatura medida e simulada no topo da coluna durante o processo de VSA para o experimento 28

5.9 – Análise comparativa com ciclos de PSA da literatura

Na literatura de patentes as mais relevantes para a separação propano/propileno são as de Ramachandran et al. (1998, 1994). Em particular, Ramachandran et al. (1994) sugere um ciclo de VSA de 5 etapas com duas colunas (equalização 9s até 0.7bar; pressurização com produto não adsorvido em contracorrente, 7s; alimentação 12%propano/88% propileno a 2 bar, 34 s; equalização 9s até 0.7bar ; despressurização contracorrente 41s, até 0.1-0.2mbar) tendo um tempo total de ciclo de 100s, recuperação de mais de 90% e pureza de 99% para zeólito comercial 4A.

Outro grupo de investigação importante é de Yang e colaboradores. A separação propano/propileno tem sido abordada com base na complexação- π de Cu^+ e Ag^+ em vários suportes (Cheng e Yang, 1995; Yang e Kikinides, 1995; Sikavitsas et al., 1995; Rege et al., 1998; Padin e Yang, 2000; Padin et al., 2000; Rege e Yang, 2002). O ciclo de PSA proposto tem quatro etapas: Pressurização com alimentação 50/50 propano/propileno, Adsorção a pressão alta , 1bar; Purga a co-corrente a 1 bar e Despressurização a contracorrente a 0.1. Este ciclo difere do usado no presente trabalho por não ter a etapa de despressurização até uma pressão intermédia. Rege et al., 1998 reportam purezas de 90% e recuperações de cerca 20% para uma resina- Ag^+ e para um zeólito 4A purezas de 74% com recuperação de 26%, todos resultados obtidos por simulação

Neste grupo de investigação tem-se usado zeólitos 13X e 4A, tendo-se obtido com ciclo descrito na secção anterior purezas de 95% e recuperação de 62% a partir duma alimentação propano/propileno 50/50 e pureza de 98.7% e recuperação de 52% a partir duma alimentação 15/85.

Conclusões

Observou-se que a relação P/F tem uma grande influência sobre a pureza do produto final, sendo desejável que o tempo da etapa de purga seja prolongado em relação ao tempo de 120 s inicialmente proposto por Da Silva (1999) para a separação da mistura propano/propileno em zeólito 4A. Observou-se que o aumento do tempo da etapa de produção, LBLO, aumenta os valores de recuperação e produtividade, e mantém o produto na mesma gama pureza de propileno.

Para a mistura 50/50 conclui-se que a utilização de uma só coluna é recomendada na configuração proposta na simulação 13, onde se tem 60 s de pressurização, 90 s de alimentação, 240 s de purga, 60 s de despressurização concorrente e 240 s de despressurização em contracorrente, com os caudais de 3.0 SLPM para as etapas de pressurização e alimentação, e 5.0 SLPM para a etapa de purga, com 7.7 % de propileno, obtidos em uma coluna com 0.90 m de comprimento e 0.021 m de diâmetro, operada a 433.15 K. Para obter um produto com alta pureza, propileno a 99.5 %, era importante a implementação de um sistema que utilizasse uma configuração com duas colunas, pois além do produto com elevada pureza poderia obter-se recuperação elevadas.

No caso da separação da mistura 15/85, a utilização da configuração proposta na simulação 17 para uma coluna com 0.80 m de comprimento e 0.016 m de diâmetro, com 60 s de pressurização, 60 s de alimentação, 180 s de purga, 60 s de despressurização concorrente e 180 s de despressurização em contracorrente, e caudais de 1.5 SLPM para as etapas de pressurização e alimentação, e purga, com 7.7 % de propileno, seria viável para a obtenção de um produto com alta pureza (>99.5 %), com recuperação de 42.79 % e produtividade de 1.44 mol/kg 4A.h. Para a utilização de uma coluna com 0.9 m de comprimento e 0.021 m de diâmetro, experimento 23, com a relação P/F de 0.27, com caudal de 3.0 SLPM para as etapas de pressurização e alimentação, e purga com 7.7 % de propileno, $P_H = 5\text{bar}$, $P_M = 0.5\text{bar}$, $P_L = 0.1\text{ bar}$, $T = 433.15\text{ K}$, a pureza experimental é de 98.15%, a recuperação de propileno é de 65.71% e a produtividade é de 2.29 mol/kg 4A.h.

Notação

- a área específica da pelota, m^{-1}
 A_i é a constante empírica para o componente i
 b_i é o parâmetro da afinidade de equilíbrio, kPa
 Bi_{mi} é o número de Biot para massa para o componente i
 C concentração molar total do gás, mol/m^3
 \bar{c}_i é a concentração volumétrica molar média para o componente i , mol/m^3
 C_i concentração do componente i na fase gasosa, mol/m^3
 \tilde{C}_p é o calor específico molar a pressão constante da mistura, J/mol.K
 \tilde{C}_{ps} é o calor específico molar a pressão constante do sólido, J/mol.K
 \tilde{C}_{pw} é o calor específico molar a pressão constante da parede, J/mol.K
 \tilde{C}_{vi} é o calor específico molar a volume constante do componente, J/mol.K
 \tilde{C}_v é o calor específico molar a volume constante da mistura, J/mol.K
 $\tilde{C}_{vi,ads}$ é o calor específico molar do gás adsorvido, J/mol.K
 d_p é o diâmetro de pelota, m
 D_{ci} é a difusividade do cristal para o componente i , m^2/s
 \bar{D}_{pi} é a difusão de poro média para o componente i , m^2/s
 $D_{zm,i}$ coeficiente de dispersão axial para massa para o componente i , m^2/s
FEED é a etapa de alimentação
 h_f é o coeficiente de transferência de calor no filme entre gás e fase sólida, $W/m^2.K$
 k_g é a condutividade do gás, $W/m.K$
 $-\Delta H_i$ é o calor de adsorção do componente i , J/mol
HBLO é a etapa de despressurização à alta pressão
HPUR é a etapa de purga a alta pressão
 h_w é o coeficiente de transferência de calor da parede da coluna, $W/m^2.K$
 k é o parâmetro de heterogeneidade
 k_g é a condutividade térmica da mistura de gás, $W/m.K$
 K_{mi} é o coeficiente de transferência de massa externo para o componente i , m/s
 L é o comprimento do leito, m
LBLO é a etapa de despressurização à baixa pressão
 m é o coeficiente de saturação, mol/kg

- n é o número de componentes
- N_i é a taxa volumétrica de transferência de massa, mol/m³.s
- \bar{q}_i é uma segunda concentração média da fase adsorvida sobre a pelota, mol/kg
- q_i^* é a concentração adsorvida de equilíbrio como uma função da concentração média de gás dentro dos poros \bar{c}_i , mol/kg
- P é a pressão, kPa
- Pr é o número de Prandtl
- $PRES$ é a etapa de pressurização
- \mathcal{R} é a constante do gás ideal, J/mol.K
- r_c é o raio dos cristais, m
- Re é o número de Reynolds para a partícula
- R_p é o raio da pelota, m
- Sc_i é o número de Schmidt para o componente i
- t tempo, s
- T_g é a temperatura do gás, K
- T_s é a temperatura da pelota, K
- T_w é a temperatura de parede, K
- T_∞ é a temperatura externa, K
- u é a velocidade superficial do gás na direcção axial, m/s
- U é o coeficiente global de transferência de calor, W/m².K
- w_c é a percentagem em peso de cristais na pelota
- Y_i fracção molar do componente i
- z é a coordenada axial do leito

Letras gregas

- α_w é a relação da área da superfície interna em relação ao volume da parede da coluna, m⁻¹
- α_{wl} é a relação do logarítmico da área da superfície média da parede da coluna em relação ao volume da parede de coluna, m⁻¹
- ε porosidade do leito
- ε_p é a porosidade da pelota

- λ é a dispersão de calor axial, W/m².K
 λ_w é a condutividade da parede, W/m.K
 μ é a viscosidade da mistura, poise
 ρ_p é a densidade de pelota, kg/m³
 ρ_s é a densidade do sólido, kg/m³
 ρ_w é a densidade da parede da coluna, kg/m³
 τ é o factor de tortuosidade

sobrescritos

- * equilíbrio
o componente puro
- média volumétrica
= média volumétrica dupla
~ por mol

subscritos

- c cristal
g gás
h calor
i, j componente *i* ou *j*
o condição de referência
m massa
p pelota; pressão constante
s solido
v volume constante
w parede
z coordenada axial
 ∞ externo

Referências

- Cheng, L. S., e R. T. Yang, "Monolayer Cuprous Chloride dispersed on pillared clays for olefins-paraffin separations by π -complexation", *Adsorption*, 1, 61-75 (1995).
- Da Silva, F. A., "Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane/Propylene Separation", Ph.D. Thesis, Faculty of Engineering of Porto University (1999).
- Da Silva, F. A. e A. E., Rodrigues, "Propylene/Propane separation by Vacuum Swing Adsorption using 13X zeolite," *AIChE J.*, 47, 341 (2001a).
- Da Silva, F. A. e A. E. Rodrigues, "Vacuum Swing Adsorption for propylene/propane separation with 4A zeolite", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5758 (2001b).
- Da Silva, F. A. e A. E. Rodrigues, "Adsorption Equilibria and Kinetics for Propylene and Propane over 13X and 4A Zeolite Pellets," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2051–2058 (1999a).
- Da Silva, J.A. Silva, e A. E. Rodrigues, A general package for the simulation of cyclic adsorption processes, *Adsorption* 5, 229-244(1999b).
- Davesac, R. R., F. A., Da Silva e A. E. Rodrigues, "Simulações e Experiências para o melhoramento da Separação Propano/Propileno através de PSA utilizando Zeólito 4A," *IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Rio de Janeiro (2002).
- Davesac, R. R., F. A., Da Silva e A. E. Rodrigues, "Improvements on a Five-Step PSA Process for Propane/Propylene Separation Using 4A Zeolite," *CHEMPOR'2001*, Aveiro (2001).
- Padin, J., Rege, S. U., Yang, R. T., Cheng, L. S., "Molecular sieve sorbents for kinetic separation of propane/propylene", *Chem. Eng. Sci.*, 55, 4525 (2000).
- Padin, J., e Yang, R. T., "New sorbents for olefin/paraffin separations by adsorption via π -complexation: synthesis and effects of substrates, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 2607 (2000).

Ramachandran, R., L. H. Dao e B. Brook, "Method of Producing Unsaturated Hydrocarbons and Separating the same from Saturated Hydrocarbons," U.S. Patent 5,365,011 (1994).

Ramachandran, R., L. H. Dao e B. Brook, "Process for Recovering Alkenes from Cracked Hydrocarbon Streams," U.S. Patent 5,744,687 (1998).

Rege, S. U., e Yang, R. T., "Propane/Propylene separation by pressure swing adsorption: sorbent comparasion and multiplicity of cyclic steady states," *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1139 (2002).

Rege, S. U., Padin, J., e Yang, R. T., "Olefin/Paraffin Separations by Adsorption: π -Complexation vs. Kinetic Separation," *AIChE, J.*, 44, 799 (1998).

Sikavitsas, V. I., R. Yang, M. Burns e E. Langenmayr, "Magnetically Stabilized Fluidized Bed for Gas Separations: Olefin-Paraffin Separations by π -complexation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(8), 2873–2880 (1995).

Silva, J. A. e A. E. Rodrigues, "Sorption and diffusion of n-pentane in pellets of 5A zeolite", *Ind Eng. Chem Res.*, 36, 493 (1997a).

Silva, J. A. e A. E. Rodrigues "Equilibria and Kinetics of n-hexane sorption in pellets of 5A zeolite", *AIChE J.*, 43, 2524 (1997b).

Silva, J. A. e A. E. Rodrigues, "Fixed bed adsorption of n/iso-pentane mixtures in pellets of 5A zeolite", *Ind Eng. Chem Res.*, 36, 3769 (1997c).

Silva, J. A., "Separation of n/iso- paraffins by adsorption processes", Ph. D. Thesis, Faculty of Engineering, Porto University, (1998).

Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, USA (1987).

Yang, R. T. e E. S. Kikkinides, "New Sorbents for Olefin/Paraffin Separations by Adsorption Via π -Complexation," *AIChE J.*, 41, 509 (1995).

Capítulo 6

Desidrogenação oxidativa de propano

As reacções de desidrogenação de parafinas estão sendo muito investigadas nos últimos anos, devido ao potencial interesse comercial na utilização deste processo. Deste ponto de vista, a desidrogenação oxidativa é um meio atractivo para a produção de olefinas $C_2 - C_5$ que são produtos com uma demanda em crescimento, a partir das respectivas parafinas. Neste capítulo apresenta-se uma revisão da bibliografia em torno da produção de propileno a partir da reacção de desidrogenação oxidativa de propano e alguns mecanismos desta reacção, e também exemplos de reacção de desidrogenação oxidativa de etano e butano. Apresenta-se, ainda, os resultados por nós obtidos nos experimentos para a determinação da cinética desta reacção utilizando CuO/Al_2O_3 como catalisador.

6.1 – O processo

A desidrogenação catalítica de parafinas para a produção de olefinas tem estado em uso comercial desde os anos 1930, enquanto que a reacção de desidrogenação oxidativa de parafinas para a produção de olefinas não está sendo ainda comercializada. Apesar disso, existem alguns desenvolvimentos recentes, o que pode significar um interessante campo de pesquisa e desenvolvimento.

Durante a Segunda Guerra Mundial, a desidrogenação catalítica de butano sobre o catalisador cromo-alumina foi levada a cabo para a produção de buteno, que eram então dimerizados a octenos e hidrogenados a octanos para a produção de gasolina de alta octanagem para aviação (Bhasin et al., 2001). O catalisador mais empregado para a desidrogenação é o de cromo-alumina e, mais recentemente, catalisadores de platina ou platina modificada tem sido utilizados.

Os processos comerciais para a desidrogenação de propano e butano atingem conversões da ordem dos 30-60 %. No ano 2000, aproximadamente 7 milhões de toneladas de olefinas C₃-C₄ foram produzidas através de desidrogenação catalítica. O processo de desidrogenação catalítica de alcanos, como uma rota alternativa para a produção de olefinas leves, mostra algumas desvantagens principais: limitações termodinâmicas, uma tendência alta para a formação de coque e vida de catalisador conseqüentemente curta.

Um modo conceptualmente interessante para superar a limitação termodinâmica na reacção de desidrogenação directa é acoplá-la com a oxidação de hidrogénio. Este conceito de produção de olefinas, genericamente chamados desidrogenação oxidativa (ODH), foi estudado intensivamente na literatura, motivado pela perspectiva de um novo processo alternativo com a vantagem acima mencionada. Apesar dos esforços de pesquisa investidos, a aplicação industrial de reacção de ODH não foi realizada até a data, devido a baixa selectividade da olefina mostrada pelos catalisadores empregados. O problema principal com a maioria dos catalisadores estudados em ODH, é que os rendimentos da olefina tipicamente não excedem os 30%.

Muitos processos estudados para a produção de olefinas por desidrogenação oxidativa empregam catalisadores contendo vanádio, que são óxidos de metais de transição com propriedades redox convencionais, e, mais recentemente, platina. Em temperaturas de operação da ordem dos 1000°C e para tempos de residência curtos sobre catalisadores de Pt e Pt-Sn, etileno pode ser produzido em maiores quantidades do que as alcançadas em craqueamento a vapor.

Entretanto, existe um número de questões relacionadas com a segurança e aspectos do processo que precisam ser levados em conta. O principal problema desta reacção é a baixa selectividade da olefina em questão, em virtude da existência de reacções secundárias. A selectividade depende da natureza do catalisador e da parafina; a quebra das ligações C – H parece ser a etapa determinante da velocidade da reacção. O problema da oxidação total, o que parece limitar o rendimento da olefina tem sido também um impedimento para esse processo.

Dois conceitos diferentes relacionados com diferentes tipos de catalisador estão sendo pesquisados hoje em dia (Wolf et al., 2001).

1 – A combinação da oxidação de propano exotérmica com a desidrogenação térmica de propano endotérmica como foi sugerido através de Beretta et al. (2001) para catalisadores de Pt e por Buyevskaya et al. (2001) para catalisadores de óxidos de terras raras. A ideia principal deste processo é superar limitações termodinâmicas e evitar a fase de regeneração do catalisador operando com uma reação exotérmica que usa O₂ ou ar. Esta operação com um reactor autotérmico ainda apresenta algumas desvantagens como a perda de valioso subproduto H₂ que é transformado em água e a baixa selectividade como resultado da formação preferida de óxidos de carbono e a quebra da ligação C – C a altas temperaturas. O rendimento de propileno mais alto alcançado até agora através de desidrogenação auto-térmica chega a aproximadamente 20%.

2 – O segundo modo de desidrogenação oxidativa de propano está baseado em catalisadores do tipo redox que já são activos abaixo de 500°C. Sobre estes catalisadores propileno é formado por um mecanismo heterogéneo de Mars–van Krevelen. Comparado ao conceito de reação auto-térmica é obtida selectividade mais alta (Wolf et al., 2001).

6.2 – Catalisadores para desidrogenação oxidativa

Desidrogenação oxidativa de propano

A oxidação de propano utilizando como catalisadores óxidos de V – Mn – K suportados em alumina foi investigada por Ermini et al. (2000). A adição de K para o catalisador de vanádio-alumina diminui a actividade mas aumenta significativamente a selectividade de propileno. Isto ocorre devido ao envenenamento dos sítios ácidos do suporte de alumina, os quais convertem o propileno em vários subprodutos orgânicos. Reciprocamente, a adição de Mn ocasiona diminuição na actividade e na selectividade. Em ambos os casos o estado de coordenação dos sítios de vanádio é perturbado com o aumento do campo cristalino. Os estudos efectuados para observar o mecanismo através de FT-IR

suportam a ideia de que os isopropóxidos são intermediários na formação de propileno através da desidrogenação oxidativa de propano.

Os efeitos da introdução de tetraclorometano (TCM) na corrente de alimentação para a desidrogenação oxidativa de propano foi investigada por Sugiyama et al. (2001) em hidroxiapatitas de estrôncio e de bário (SrHAp e BaHAp) com e sem adição de Cu^{2+} e Pb^{2+} . As actividades na hidroxiapatita de estrôncio foram maiores do que as actividades na hidroxiapatita de bário na ausência de TCM. Ao adicionar TCM na corrente de alimentação para a oxidação de propano em hidroxiapatitas de estrôncio e de bário, ocorre a diminuição da conversão de propano, apesar da selectividade de propileno aumentar com o aumento do tempo de contacto, como observado na oxidação de outros alcanos em hidroxiapatitas. O tratamento de ambas as hidroxiapatitas com chumbo resultou na diminuição do rendimento de propileno apesar da adição de TCM, e as actividades foram melhoradas nesses catalisadores com a adição de cobre na presença de TCM. Particularmente a hidroxiapatita de estrôncio tratada com Cu^{2+} apresentou aproximadamente 80% de selectividade de propileno, com 16% de conversão de propano para 0.5h de operação com TCM e esta actividade foi mantida por 6h. Eles concluíram que a adição de TCM para controlar a redução de Cu^{2+} no catalisador conduz à melhoria do desempenho catalítico.

Viparelli et al. (1999) estudaram a desidrogenação oxidativa de propano sobre óxidos de nióbio e de vanádio suportados em TiO_2 com uma grande área superficial. Os dois óxidos foram investigados como única fase e misturados ao suporte. Os catalisadores que contêm vanádio são muito activos mas apresentam uma baixa selectividade para propileno, sendo que a presença de nióbio aumenta o desempenho do catalisador a uma baixa relação de V/Nb. As propriedades ácida e redox dos catalisadores foram investigadas através do teste de decomposição do álcool isopropílico. Os resultados mostraram que a forte acidez é associada com vanádio e nióbio se presente como único óxido suportado. A interacção entre vanádio e nióbio conduz à formação de centros ácidos mais fracos. A presença em simultâneo de redox e sítios ácidos é necessária para activação de propano. À mesma conversão de propano, aumenta a selectividade para propileno quando nióbio, a uma cobertura alta, é associado a vanádio com uma baixa cobertura, mas a selectividade

diminui quando nióbio está associado a uma cobertura mais alta de vanádio. Isto foi explicado através das diferenças no ambiente local dos sítios de vanádio com sítios de nióbio à superfície de TiO_2 . A comparação dos mesmos catalisadores para a desidrogenação oxidativa de etano e de propano mostra que a formação de óxidos de carbono é mais sensível à estrutura do catalisador para desidrogenação oxidativa de etano.

A desidrogenação oxidativa de propano em catalisadores de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi investigada na gama de temperatura 673-773 K por Monaci et al., 2001. As amostras preparadas foram caracterizadas através de difracção de Raio-X (XRD), espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR), reflectância difusa de UV-VIS (DRUV-VIS), redução com temperatura programada (TPR) e quimissorção de O_2 . V_2O_5 cristalino não foi revelado em qualquer amostra, embora a dispersão das espécies de superfície diminuiu abruptamente com o aumento da quantidade de vanádio. V^{5+} tetraédrico não-isolado estava presente na superfície a qualquer concentração de vanádio. No caso do catalisador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ fornecido Aldrich, a presença de espécies de vanádio octaédrico também foi observada. Durante o teste do catalisador, propileno, dióxido de carbono e monóxido de carbono foram os produtos principais. Eles não observaram a formação de produtos parcialmente oxigenados.

Materiais do tipo hidrotalcita com relações de Ni:Mg:Al diferentes foram preparados e caracterizados por Holgado et al., 2001, através de diferentes métodos (difracção de raio-X de pó, análise térmica diferencial e análise de termo-gravimetria, FT-IR e VIS-UV / espectroscopia de reflectância difusa e avaliações da área superficial específica e da distribuição do tamanho dos poros). As amostras foram calcinadas às 600°C para que a estrutura em camadas seja destruída, e sejam formados por óxidos de NiO-MgO não estequiométricos. A actividade catalítica desses catalisadores em desidrogenação oxidativa de propano e de n-butano foi estudada evidenciando a produção de metano e etileno, além de CO_2 e H_2O . A amostra sem Ni não foi activa nestes reacções, mas a amostra contendo Ni apresenta a maior actividade.

Jiménez-López et al., 2001, utilizaram duas séries de catalisadores de óxido de cromo suportados (1-5% em peso de Cr) preparadas a partir de dois diferentes sólidos

mesoporosos do tipo MCM-41, utilizando sílica enriquecida com zircónio e sílica enriquecida com lantânio como suporte. Estes catalisadores foram caracterizados completamente para correlacionar as suas propriedades superficiais, principalmente a natureza das espécies de cromo e a acidez, com o comportamento catalítico na desidrogenação oxidativa de propano, entre 350 e 550°C. A substituição parcial dos iões Cr(III) por alumínio ou gálio no óxido de cromo suportado revelou que o melhoramento da concentração dos centros ácidos de Bronsted devido aos iões de alumínio favorece a selectividade do propano, considerando que os iões de gálio aumentaram o número de sítios ácidos de Lewis e o poder oxidante deste catalisador. A mais baixa actividade catalítica do óxido de cromo suportado em sílica enriquecida com lantânio foi atribuída à formação das espécies de cromato polimerizadas que são menos activas na ODH de propano.

Kondratenko e Baerns (2001) derivaram as taxas iniciais de formação de produtos sobre os catalisadores $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diferentemente carregados (0.5-9.5% em peso de vanádio) para a desidrogenação oxidativa de propano (ODP), próximas do grau de conversão diferencial através da utilização de oxidantes diferentes: O_2 e N_2O . Através da substituição de O_2 com N_2O , a actividade global diminuiu, enquanto a selectividade para formação de propileno aumentou para o mesmo grau de conversão de propano. As informações fundamentais sobre composição de fase, redução, estrutura e dispersão de locais de vanádio assim como as propriedades electrónicas de $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram derivadas da caracterização dos materiais por XRD, TPR, EPR, UV-VIS espectroscopia de reflectância difusa (UV-VIS-DRS), diferença de potencial de contacto (CPD) e medidas de condutividades eléctricas. UV-VIS e medidas de condutividade foram aplicadas para estudos in situ. Como resultado dos estudos de caracterização, as seguintes relações entre desempenho catalítico e propriedades de sólido-material foram obtidas. Os sítios isolados são benéficos para a selectividade de propileno mas eles não cobrem completamente a superfície do suporte na qual o propileno pode ser adsorvido e mais adiante pode ser oxidado a CO_x . Uma selectividade alta para propileno pode ser alcançada através da cobertura completa do suporte através de espécies de vanádio bem dispersas. Como a decomposição de N_2O sobre os materiais estudados é menos favorável do que a activação

de O₂, uma diminuição na concentração em estado estacionário dos sítios activos e um aumento da selectividade de propileno é alcançada.

Grzybowski et al., 2002, realizaram estudos de produção de catalisadores através da deposição de vanádio (em uma única camada) em TiO₂ modificado com iões Ca²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ e W⁶⁺, e os catalisadores obtidos (VMeTi) foram caracterizados através de XPS e decomposição de isopropanol (uma reacção de prova para propriedades acido-básicas) e testado através da desidrogenação oxidativa de propano. A modificação do suporte de TiO₂ altera as propriedades catalíticas e fisico-químicas da fase de vanádio activa com respeito ao TiO₂ sem modificação. A actividade específica na desidrogenação oxidativa de propano diminui na seguinte ordem: VFeTi > VWTi > VTi > VAlTi > VCaTi, considerando que a selectividade para propileno segue a sucessão: VWTi < VTi < VFeTi < VAlTi < VCaTi. Eles não observaram nenhuma correlação clara entre a actividade dos catalisadores e as propriedades acido-básicas. Por outro lado, a taxa da desidratação de isopropanol (a acidez) diminui na mesma ordem que a selectividade aumenta. O aumento na selectividade com a diminuição na acidez foi designado a mais fácil dessorção de propileno da superfície menos ácida, o que faz com que ocorra prevenção da consecutiva combustão total de propileno.

Grabowski et al., 2002, estudaram a desidrogenação oxidativa de propano sobre catalisadores de V₂O₅/TiO₂ através de métodos cinéticos em estado estacionário e transiente. Experiências de estado estacionário foram levadas a cabo medindo conversões e selectividades para várias composições de alimentação com C₃H₈, O₂ e He, com a utilização de vários tempos de contacto, à 225, 250 e 280°C. Os testes transientes consistiram em submeter um leito fixo de catalisador a um caudal constante de alimentação com etapas de concentração alternadas de O₂ em He e C₃H₈ em He, separados por etapas de He puro. A influência da temperatura da reacção e da pressão parcial de C₃H₈ nas concentrações dos produtos da reacção (C₃H₆, CO, CO₂, H₂O) foi estudada deste modo dentro da gama de temperatura de 166-446°C. Os resultados obtidos por ambos os métodos poderiam ser interpretados com base em um mecanismo no qual a formação de C₃H₆ se dá sem a participação das espécies de propano adsorvidas. Com base nos resultados, foram comparados dois modelos de reacção, considerando o oxigénio da estrutura como a única

espécie de oxigénio que participa na reacção. No primeiro modelo, diferentes ordens de reacção com respeito a concentração das espécies de óxidos da superfície foram consideradas, para a reacção de ODH selectiva (ordem = 1) e para reacções de combustão totais (ordem = 2). No segundo modelo, foram assumidos dois tipos diferentes de oxigénio na estrutura: um deles dá origem a oxidação selectiva e o outro a produtos de combustão total. Ambos os modelos apresentaram uma boa representação dos resultados experimentais, mas os autores concluíram que o primeiro modelo é mais plausível. Eles obtiveram as constantes cinéticas para ambos os modelos (energias de activação, factores pré-exponenciais) com base nos resultados em estado estacionário.

Várias aluminas suportadas em catalisadores de óxido de cromo foram preparados por Cherian et al., 2002, através da variação da carga dos óxidos de cromo, precursores e áreas superficiais do suporte. Os catalisadores preparados foram caracterizados através das técnicas BET, XRD, XPS e espectroscopia UV-VIS. O limite de monocamada foi observado para ser de aproximadamente $9 \mu\text{mol Cr/m}^2$. Abaixo dos limites de monocamada, a superfície das espécies de óxido de cromo estavam presentes independente dos precursores e da área superficial do suporte. Eles testaram a actividade das amostras preparadas através da desidrogenação oxidativa de propano, e observaram que as amostras de óxido de cromo suportadas eram activas para a reacção de desidrogenação oxidativa, e que o propileno era o produto principal. A actividade e a selectividade aumentaram com o aumento dos limites de monocamada. O catalisador Cr_2O_3 sozinho também foi estudado para a reacção de desidrogenação oxidativa e eles encontraram comportamentos diferentes daqueles observados com os catalisadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. A eficiência de cada espécie de óxido de cromo na superfície em alumina para levar a cabo a desidrogenação oxidativa de propano, foi independente do óxido de cromo carregado para os catalisadores de monocamada. Porém, eles observaram que uma fracção constante da superfície das espécies de óxido de cromo é activa para a desidrogenação oxidativa de propano.

Cadus e Ferretti, 2002, examinaram catalisadores de óxido de manganês impregnados com molibdénio para a desidrogenação oxidativa de propano. Estes catalisadores apresentam actividade catalítica e rendimento para propano a temperaturas tão baixo quanto 623K. Independentemente da carga de molibdénio, nenhum dos catalisadores

impregnados apresentam os padrões que correspondam ao óxido de molibdénio por XRD. Assim, os autores apresentaram diversas hipóteses para a caracterização deste fenómeno responsável pelas modificações na composição da superfície. Os testes catalíticos para a reacção de desidrogenação oxidativa de propano mostram que o rendimento de propileno é semelhante ao obtido à temperatura de teste mais alta (823 K) em todos os catalisadores, levando em conta que a quantidade de molibdénio aumenta de 3 a 10%.

Barbero e Cadus, 2002, prepararam catalisadores baseados em óxidos de Samário e Vanádio (Sm-V-O) através da saturação de V_2O_5 com diferentes quantidades de Sm_2O_3 . Foi estudado o comportamento catalítico de V_2O_5 , Sm_2O_3 , $SmVO_4$ na desidrogenação oxidativa de propano, e os resultados mostram que os produtos principais foram propileno, CO, e CO_2 , não tendo sido encontrados outros produtos oxigenados. O V_2O_5 provou ser um catalisador activo na desidrogenação oxidativa de propano, mas sua selectividade para propileno diminui rapidamente com o aumento da conversão de propano. Assim, o rendimento em propileno está abaixo de 3%, apesar da temperatura de reacção estar acima dos 500°C. Sm_2O_3 é muito activo, mas a sua selectividade é praticamente desprezável, sendo CO_2 o produto principal obtido. $SmVO_4$ é activo e mantém uma selectividade muito boa quando a conversão aumenta, embora o $SmVO_4$ seja menos selectivo do que o V_2O_5 a baixos níveis de conversão. A selectividade de $SmVO_4$ é mais alta do que a de V_2O_5 quando a conversão de propano é maior do que 8%, apresentando mais que o dobro do rendimento em propileno.

Barbero e Cadus (2002) estudaram a reacção de desidrogenação oxidativa de propano para a formação de propileno utilizando como catalisador misturas mecânicas de V_2O_5 e $SmVO_4$ em duas relações de massa diferentes. Os resultados da actividade catalítica indicam a presença de um efeito de sinergia no rendimento de propileno a temperaturas de reacção abaixo de 450°C. Este efeito de sinergia desaparece quando a temperatura da reacção é aumentada. Quando os catalisadores foram testados a 500°C e foram reavaliados a baixas temperaturas (350-400°C), uma diminuição significativa no rendimento de propileno foi observada, e pelos resultados obtidos para a caracterização físico-química (BET, difracção de raio-X (XRD), temperatura programada de redução (TPR), espectroscopia de raio-X de fotoelectrões (XPS)), concluíram que a sinergia era devida a um

estado transiente do sistema catalítico. Assim, a superfície das espécies vanádio adsorvidas em SmVO_4 e originadas pela migração de V_2O_5 constituiria os centros activos e selectivos para a desidrogenação oxidativa de propano. A razão para a perda de sinergia quando os aumentos de temperatura de reacção é devida a transformação do sistema catalítico continua até a cobertura de SmVO_4 por V_2O_5 . Esta transformação da superfície modificou o desempenho catalítico do sistema.

A conversão de propano na presença de oxigénio em catalisadores de V-K/ Al_2O_3 com diferentes áreas superficiais e com diferentes condições de alimentação foi investigada por Resini et al., 2002. A energia de activação que eles mediram à baixa conversão foi de 21 kcal/mol (88 kJ/mol) e a reacção de propano foi de 1ª ordem. Para propor o mecanismo da reacção, foram executadas experiências complementares com um catalisador de V/ Al_2O_3 livre de potássio, e também foram realizados testes de oxidação em propileno e em 2-propanol. Foi proposto um esquema de reacção para o processo de oxidação de propano. Eles observaram dois regimes de reacção diferentes. Abaixo de 950K acontecem verdadeiras reacções catalíticas com propileno, etileno, CO_2 e CO como os únicos produtos detectados. A produção de CO_x e de etileno provavelmente ocorre através de um esquema de reacções sucessivas e paralelas com respeito a produção de propileno. Acima de 950K um novo regime que envolve espécies da fase gás é observado. Nesta gama, onde o consumo de oxigénio já é total ou quase total, o craqueamento de propano a etano + metano fica predominante.

Mitchell et al, 2002, realizaram a preparação de catalisadores com molibdénio intercalado em uma hidrotalcita derivada de hidróxi-carbonato de alumínio e magnésio, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Os materiais produzidos foram caracterizados e testados como catalisadores para a desidrogenação de propano, oxidativa e não-oxidativa. O material mais activo na desidrogenação oxidativa de propano e o mais selectivo para propileno foi preparado a partir de uma hidrotalcita comercial calcinada e dimolibdato de amónio com impregnação com ácido tereftálico e ácido nítrico. Este catalisador teve um conteúdo de Mo alto (27.3%). A conversão e a selectividade de propano foram obtidos para experimentos realizados na gama de temperatura entre 400 e 600°C. São requeridas temperaturas superiores a 550°C para conversões maiores do que 5%. As conversões de

propano para o sistema oxidativo e não-oxidativo com a utilização dos catalisadores são maiores do que a conversão homogénea, logo os materiais estão agindo como catalisadores. As selectividades de propileno na desidrogenação não-oxidativa são mais altas do que na reacção homogénea, mas na desidrogenação oxidativa, apenas uma amostra de catalisador apresenta uma selectividade mais apreciável (quase 100%) em relação a reacção homogénea (60%) a 550 e a 600°C. Comparando o comportamento catalítico do catalisadores que contém molibdénio com a hidrotalcita comercial, observa-se que o molibdénio aumenta a actividade e a selectividade na desidrogenação oxidativa, e aumenta a selectividade, mas quase não aumenta a actividade na desidrogenação não-oxidativa. Assim, o molibdénio tem um papel catalítico específico na desidrogenação oxidativa.

Modelos cinéticos

Creaser et al., 2000, desenvolveram vários modelos cinéticos redox do tipo Mars – Van Krevelen para a desidrogenação oxidativa catalítica de propano e estudaram a capacidade desses modelos em prever um alto rendimento de propileno com baixas relações de alimentação de oxigénio/propano. A intenção deste estudo foi usar modelagem como meio de extrair uma compreensão adicional do mecanismo a partir de dados experimentais em vez de identificar o melhor modelo. Assim, um modelo redox convencional com um mecanismo de reacções sucessivas e um único caminho para a produção de óxidos de carbono prevê a selectividade de propileno mais alta mas à custa de uma baixa conversão de propano. Porém, os dados experimentais indicaram que à mesma conversão de propano, a selectividade de propileno aumentou com a diminuição da pressão parcial de oxigénio. Modelos que descrevem os dados com sucesso tiveram uma etapa adicional para a produção de óxido de carbono que envolve a reacção de propano com a oxidação profunda das espécies de oxigénio na superfície. Os modelos cinéticos e os dados experimentais examinados não mostram completamente como estas espécies que sofrem oxidação profunda na superfície são formados. Porém, eles reflectem o ponto de vista aceite de que a selectividade do oxigénio da estrutura produz propileno considerando que a ligação mais fraca do oxigénio adsorvido na superfície reage para oxidar completamente o propano.

O modelo proposto por Creaser et al., 2000, para a modelagem cinética da dependência de oxigénio na desidrogenação oxidativa de propano com a utilização de V-Mg-O como catalisador está apresentado na Tabela 6.1. Na Tabela 6.2 estão apresentados os parâmetros do modelo redox baseado no mecanismo de Mars-van Krevelen. Eles concluíram que esse modelo demonstra que a melhora na selectividade de propileno obtida a baixas relações oxigénio/propano na alimentação é devida a uma reacção adicional para a produção de óxidos de carbono no mecanismo da reacção de desidrogenação oxidativa de propano.

Al-Zahrani et al. (2000), utilizaram óxidos de V, Cr, Mn, Zr e Ba como catalisadores da reacção de desidrogenação oxidativa de propano. Eles encontraram actividade nestes óxidos como catalisadores desta reacção na faixa de temperatura de 350 – 450°C, com um caudal volumétrico de 75 cm³/min (26.7% de propano, 6.6% de oxigénio e o balanço com hélio). Eles encontraram com vanádio a 450°C a máxima conversão de propano (26%) e a maior selectividade de propileno (70%). Os outros óxidos metálicos apresentaram conversões menores (9 – 17 %) e selectividades de propileno também menores, entre 36 e 58%.

Chen et al., (2000) estudaram o mecanismo e a cinética da desidrogenação oxidativa de propano com óxidos de vanádio, molibdénio e tungsténio suportados em ZrO₂ como catalisadores. O modelo proposto, apresentando todas as características está apresentado na Tabela 6.3. Na Tabela 6.4 está apresentado o modelo proposto por Genser e Pietrzyk (1999) para a desidrogenação oxidativa de propano utilizando V₂O₅/TiO₂ como catalisador. Os experimentos foram realizados sob condições transientes utilizando etapas de concentração dos gases activos (propano e oxigénio) em hélio. As curvas experimentais de pressão parcial dos produtos foram bem representadas através de simulação do mecanismo por eles proposto. As constantes da taxa de reacção em função da temperatura e os coeficientes de Arrhenius por eles calculados estão dispostos na Tabela 6.5.

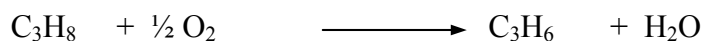
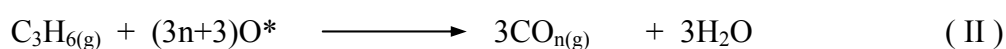
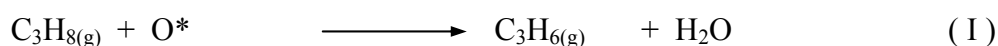
A Tabela 6.6 apresenta o modelo proposto por Wolf et al., para o mecanismo da reacção de desidrogenação oxidativa catalítica de propano para dois diferentes tipos de processos: desidrogenação oxidativa autotérmica de propano sobre Pt/Al₂O₃, desidrogenação oxidativa isotérmica de propano sobre V₂O₅/TiO₂, e o processo comercial de desidrogenação não-oxidativa de propano (processo UOP). Eles concluíram que se a

produção exclusiva de propileno é o objectivo, o processo oxidativo não representa uma alternativa a desidrogenação não-oxidativa de propano. De outro modo, se a produção total de olefina é considerada, o processo de desidrogenação oxidativa autotérmica de propano deve competir com o processo comercial não-oxidativo, enquanto que desidrogenação oxidativa isotérmica de propano não apresenta nenhuma vantagem. Na Tabela 6.7 são apresentadas as taxas de reacção e os parâmetros cinéticos com a utilização de V_2O_5/TiO_2 .

O mecanismo proposto por Baldi et al., 1998, para a desidrogenação oxidativa de propano sobre óxido de manganês está apresentado na Tabela 6.8. Os experimentos foram realizados com a relação oxigénio:propano de 2:1. Foram obtidas altas selectividades de propileno para uma baixa conversão de propano, com produção de 5% e produtividade de $1.5 \text{ Kg}_{C_3H_6}/\text{Kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. A principal sub-reacção com respeito a desidrogenação oxidativa é a oxidação de propileno a CO_2 . Esta reacção pode se tornar predominante em caso de excesso de oxigénio. As espécies de isopropóxidos provavelmente agem como espécies intermediárias na superfície para a síntese de propileno. Na Tabela 6.9 são apresentados os parâmetros calculados para o mecanismo da Tabela 6.8 e na Tabela 6.10 são calculadas as constantes de equilíbrio de redução e oxidação para o mecanismo da Tabela 6.8.

Na Tabela 6.11 está apresentado o modelo proposto por Hou et al., 2001, para a simulação de um reactor de membrana para a desidrogenação oxidativa de propano com a incorporação de perfis radiais de concentração e os perfis de temperatura. As simulações do modelo foram comparadas com os resultados obtidos por eles em um reactor experimental, e os efeitos do aumento do diâmetro do reactor e alterações na condições operacionais foram estudadas com o auxílio do modelo. O modelo que eles propuseram prediz os perfis de concentração radial e perfis de temperatura radiais no reactor de membrana. Para a reacção de desidrogenação oxidativa de propano uma relação de alimentação propano/oxigénio ao redor de 1 apresenta a maior produção de propileno. Na Tabela 6.12 são apresentados os parâmetros cinéticos para o modelo da Tabela 6.11.

Tabela 6.1 – Modelo proposto por Creaser et al. (2000).

Catalisador: V-Mg-O**Temperatura:** 510°C**Reacção****Mecanismo**

$$r_1 = k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - \beta)$$

$$r_2 = k_2 P_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta)$$

$$r_3 = k_3 P_{\text{O}_2} \beta$$

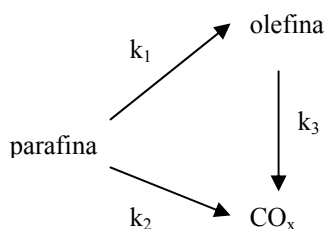
$$\beta = \frac{0.5k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8} + \frac{3(3x+2)}{2(2x+1)} k_2 P_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_3 P_{\text{O}_2} + 0.5k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8} + \frac{3(3x+2)}{2(2x+1)} k_2 P_{\text{C}_3\text{H}_6}}$$

$$x = \frac{17.08 P_{\text{C}_3\text{H}_6}^{0.1589} P_{\text{O}_2}^{0.4529}}{96.62 P_{\text{C}_3\text{H}_6}^{0.6233} P_{\text{O}_2}^{0.2540}}$$

Tabela 6.2 – Parâmetros do model redox baseado em Mars-Van Krevelen para o mecanismo da Tabela 6.4 (Creaser et al., 2000)

Parâmetro	Valor	Unidade
k ₁	2.040x10 ⁻⁹	mol / (s.kg.Pa)
k ₂	1.020x10 ⁻¹¹	mol / (s.kg.Pa)
k ₃	1.519x10 ⁻⁸	mol / (s.kg.Pa)

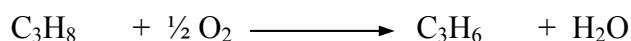
Tabela 6.3 – Modelo proposto por Chen et al., 2000.



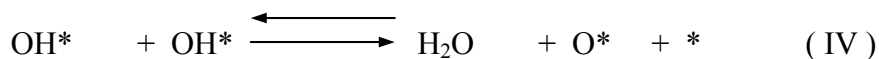
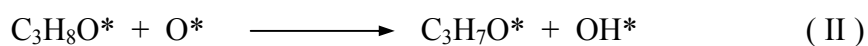
Catalisadores: WO_x/ZrO_2 ; $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$; VO_x/ZrO_2

Temperatura: 300 – 450°C

Reacção



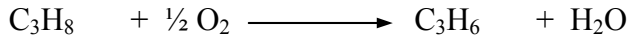
Mecanismo



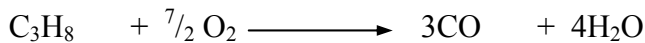
Equação da velocidade da reacção

$$r = \frac{k_{II} K_I [\text{C}_3\text{H}_8]}{\left\{ 1 + (K_{IV} [\text{O}_2])^{0.5} \left(\frac{k_{II} K_I [\text{C}_3\text{H}_8]}{2k_V [\text{O}_2]} \right)^{0.25} \right\}^2}$$

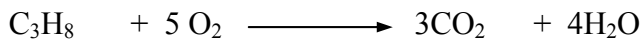
Tabela 6.4 – Modelo proposto por Genser e Pietrzyk, 1999.

Catalisador: V₂O₅/TiO₂**Temperatura:** 375 – 450°C**Reacções**

$\Delta\text{H}^\circ(700\text{K}) = -116.8\text{KJ/mol}$, $\Delta\text{G}^\circ(700\text{K}) = -176.7 \text{ KJ/mol}$ (valores estimados utilizando as tabelas de Stull et al., 1969).



$\Delta\text{H}^\circ(700\text{K}) = -1190.7\text{KJ/mol}$, $\Delta\text{G}^\circ(700\text{K}) = -1452.7 \text{ KJ/mol}$



$\Delta\text{H}^\circ(700\text{K}) = -2041.2\text{KJ/mol}$, $\Delta\text{G}^\circ(700\text{K}) = -2117.6 \text{ KJ/mol}$

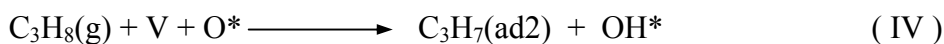
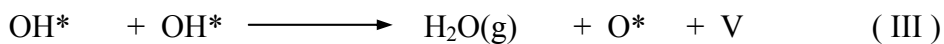
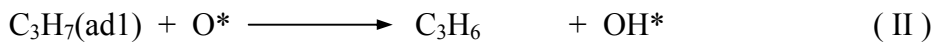
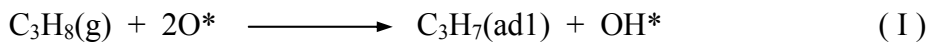
Mecanismo

Tabela 6.5 – Constantes da taxa em função de temperatura, coeficientes de Arrhenius para o mecanismo da Tabela 6.4 (Genser e Pietrzyk, 1999)

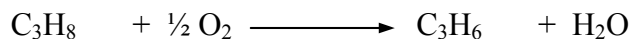
	k°	$\text{Ea}(\text{kJ/mol})$	
k_1	5.9	29.1	C ₃ H ₆
k_2	0.96	24.9	formation
k_3	6.5	58.2	H ₂ O
k_4	10.5	45.7	CO _x
k_5	5.1	37.4	formation
k_6	19.4	117.2	O migration

Tabela 6.6 – Modelo proposto por Wolf et al., 2001.

Catalisador: Pt/Al₂O₃; V₂O₅/TiO₂

Temperatura: 400°C

Reacção



Mecanismo



Tabela 6.7 – Definição das taxas de reacção para o catalisador V₂O₅/TiO₂ e parâmetros cinéticos para o mecanismo da Tabela 6.6 (Wolf et al., 2001)

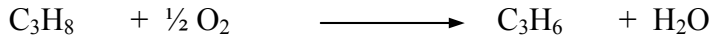
	$k_{823\text{K}} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}$	$E_a(\text{kJ/mol})$
$r_1 = k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} \theta_{\text{O}}^2$	6.3×10^{-5}	74
$r_2 = k_2 \theta_{\text{OH}}^2$	1.5×10^{-2}	59
$r_3 = k_3 p_{\text{O}_2} \theta_{\text{vac}}^2$	7.1×10^{-1}	51
$r_4 = k_4 p_{\text{C}_3\text{H}_6} \theta_{\text{O}}^2$	4.5×10^{-4}	61
$r_5 = k_5 p_{\text{C}_2\text{H}_4} \theta_{\text{O}}^2$	1.3×10^{-1}	73
$r_6 = k_6 p_{\text{CH}_2} \theta_{\text{O}}^2$	9.6×10^{-5}	140
$r_7 = k_7 p_{\text{C}_3\text{H}_8} \theta_{\text{O}_2}^2$	1.0×10^{-14}	108

Tabela 6.8 – Modelo proposto por Baldi et al., 1998.

Catalisador: Mn₃O₄

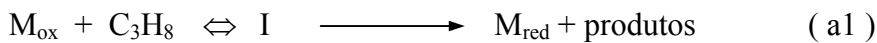
Temperatura: 300 – 420°C

Reacção

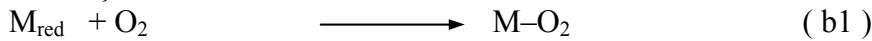


Mecanismo

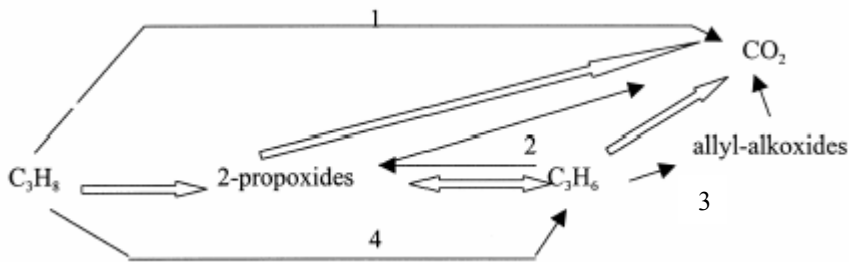
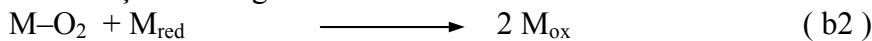
Síntese do intermediário:



Interacção dos sítios reduzidos com O₂:



Dissociação do oxigénio adsorvido:



$$r_1 = \frac{A_{1red} e^{-(Ea_{1red}/RT)} C_{C_3H_8} A_{1ox} e^{-(Ea_{1ox}/RT)} C_{O_2}}{5 A_{1red} e^{-(Ea_{1red}/RT)} C_{C_3H_8} + A_{1ox} e^{-(Ea_{1ox}/RT)} C_{O_2}} A_S^{\gamma_1}$$

$$r_2 = A_2 e^{-(Ea_2/RT)} C_{C_3H_6} A_S^{\gamma_2}$$

$$r_3 = \frac{A_{3red} e^{-(Ea_{3red}/RT)} C_{C_3H_6} A_{3ox} e^{-(Ea_{3ox}/RT)} C_{O_2}}{4.5 A_{3red} e^{-(Ea_{3red}/RT)} C_{C_3H_6} + A_{3ox} e^{-(Ea_{3ox}/RT)} C_{O_2}} A_S^{\gamma_3}$$

$$r_4 = \frac{A_{4red} e^{-(Ea_{4red}/RT)} C_{C_3H_8} A_{4ox} e^{-(Ea_{4ox}/RT)} C_{O_2}}{0.5 A_{4red} e^{-(Ea_{4red}/RT)} C_{C_3H_8} + A_{4ox} e^{-(Ea_{4ox}/RT)} C_{O_2}} A_S^{\gamma_4}$$

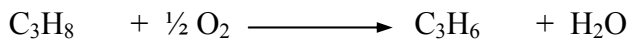
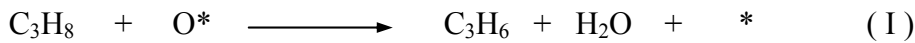
Tabela 6.9 – Parâmetros cinéticos calculados para o mecanismo da Tabela 6.8 (Baldi et al., 1998)

Reacção	A _{red} (s/m ²)	Ea _{red} (Kcal/mol)	A _{ox} (s/m ²)	Ea _{ox} (Kcal/mol)
1	7.5 x 10 ⁶	19.5	5.1 x 10 ⁷	19.8
2	<1	não disponível		
3	1.4 x 10 ⁸	16.7	6.8 x 10 ⁵	13.9
4	1.7 x 10 ⁷	19.1	2.6 x 10 ⁷	19.8

Tabela 6.10 – n k_{red} e k_{ox} das equações 1, 3 and 4 vs T para a Tabela 6.8 (Baldi et al., 1998)

Temperatura(K)	$5 k_{1red}$	k_{1ox}	$4.5 k_{3red}$	k_{3ox}	$0.5 k_{4red}$	k_{4ox}
450	8.4×10^{-3}	1.1×10^{-2}	$4.6 \times 10^{+0}$	1.3×10^{-1}	4.4×10^{-3}	5.7×10^{-3}
500	7.7×10^{-2}	1.1×10^{-1}	$3.0 \times 10^{+1}$	5.9×10^{-1}	3.7×10^{-2}	5.3×10^{-2}
550	4.8×10^{-1}	6.5×10^{-1}	$1.4 \times 10^{+2}$	$2.1 \times 10^{+0}$	2.1×10^{-1}	3.2×10^{-1}

Tabela 6.11 – Modelo proposto por Hou et al., 2001.

Catalisador: V/MgO**Temperatura:** 525°C; 550°C**Reacção****Mecanismo**Table 6.12 – Parâmetros Cinéticos ($k_i = k_i^o e^{(-E_i/RT)}$) para a Tabela 6.11 (Hou et al., 2001)

Equation	Reaction Rate	k_i^o kmol/kg s bar	E_i (KJ/mol)
1	$r_1 = k_1 p_{C_3H_8} \theta_0 f_{H_2O}$	$1.756 \times 10^{+6}$	154.50
2	$r_2 = k_2 p_{C_3H_8} \theta_0 f_{H_2O}$	$1.862 \times 10^{+1}$	97.36
3	$r_3 = k_3 p_{C_3H_8} \theta_0 f_{H_2O}$	1.960×10^{-2}	48.41
4	$r_4 = k_4 p_{C_3H_6} \theta_0 f_{H_2O}$	$6.320 \times 10^{+9}$	208.50
5	$r_5 = k_5 p_{C_3H_6} \theta_0 f_{H_2O}$	$2.274 \times 10^{+8}$	182.30
6	$r_6 = k_6 p_{O_2} \theta_*$	$1.986 \times 10^{+11}$	205.10
K_h	-	$2.765 \times 10^{+10}$	139.90 (ΔH_h)

Tabela 6.13 - Definições para a Tabela 6.12 (Hou et al., 2001)

$$\theta_0 = \frac{k_6 p_{O_2}}{k_6 p_{O_2} + (k_1 + 7k_2 + 10k_3) p_{C_3H_8} + (6k_4 + 9k_5) p_{C_3H_6}}$$

$$\theta_* = 1 - \theta_0$$

$$f_{H_2O} = \frac{1}{1 + K_h p_{H_2O}}$$

Desidrogenação oxidativa de etano

Wang et al., 2000, investigaram a desidrogenação oxidativa de etano em etileno através de gás carbónico sobre Cr_2O_3 sem suporte e vários catalisadores de Cr_2O_3 suportados em óxidos metálicos como Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , e ZrO_2 . Estudaram também o efeito do suporte na actividade catalítica. O Cr_2O_3 sem suporte mostrou actividade catalítica nesta reacção; o suporte mostrou um efeito bastante diferente no comportamento catalítico. Eles demonstraram que a actividade catalítica varia com a natureza dos suportes. Catalisadores de Cr_2O_3/SiO_2 exibem um desempenho excelente nesta reacção. A quantidade de Cr_2O_3 também afecta a actividade catalítica; 8% em peso de catalisadores Cr_2O_3/SiO_2 podem produzir 55.5% de rendimento em etileno e 61% de conversão de etano a $650^\circ C$. A caracterização do catalisador indica que a distribuição do óxido de cromo nos suportes e a estrutura das espécies de cromo à superfície são influenciadas pela natureza dos suportes. A acidez ou basicidade e a propriedade redox de catalisadores determinam a actividade catalítica na desidrogenação de etano através de gás carbónico.

Estudos de desidrogenação oxidativa catalítico e não catalítico de etano para etileno foi levado a cabo por Mulla et al., 2002, entre 600 e $800^\circ C$ na presença de 30% de vapor na alimentação e em sua ausência a um tempo de contacto de 0.2 g s ml^{-1} , e com a relação de C_2H_6/O_2 variando de 2 a 8. Para o experimento catalítico, $Sr_{1.0}La_{1.0}Nd_{1.0}O_x$ foi usado como catalisador. Para um baixo volume morto de reactor, reacções homogéneas na fase gás não foram significativas até $700^\circ C$ quando comparado ao processo catalítico. Acima de $700^\circ C$,

a reacção de desidrogenação oxidativa não catalítica ocorreu em uma grande extensão, o que resulta em rendimentos de etileno de 46% (Selectividade = 66%) e 53% (Selectividade = 65%) a 750 e 800°C, respectivamente. Na presença de um catalisador de $\text{Sr}_{1,0}\text{La}_{1,0}\text{Nd}_{1,0}\text{O}_x$ o rendimento de etileno mais alto chegou a 46% (Selectividade = 71%) a uma temperatura de entrada de 700°C. Para a reacção de desidrogenação oxidativa catalítica, a ignição da mistura de reacção que resultou em um aumento da temperatura na zona do catalisador quando comparada à temperatura de entrada não pôde ser excluída nem sequer a uma baixa velocidade espacial. A adição de vapor para o gás de alimentação afectou ligeiramente a desidrogenação oxidativa catalítica bem como também a reacção de desidrogenação oxidativa não catalítica.

A utilização de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suportada em fosfato de vanádio e fosfato de vanádio e ferro (VOPO_4 e $\text{Fe}_{0,23}(\text{VO})_{0,77}\text{PO}_4$) calcinada a 550 ou 650°C foi investigado por Casaletto et al., 2002, como catalisadores para a desidrogenação oxidativa (ODH) de etano para etileno na temperatura 450-650°C em um reactor de leito fixo que opera à pressão atmosférica. Os catalisadores foram caracterizados através de difracção de raio-X (XRD), medidas da área da superfície BET, espectroscopia de fotoelectrões de raio-X (XPS), temperatura de dessorção programada de NH_3 (TPD) e temperatura programada redução (TPR). Nos testes realizados com os catalisadores para a composição da alimentação com 4% de C_2H_6 e 2% de O_2 em um balanço de Hélio a 450, 550 e 650°C, foram encontrados como produtos da desidrogenação oxidativa de etano apenas C_2H_4 , CO e CO_2 .

A desidrogenação oxidativa de etano para etileno sobre fases de fosfato e ferro estequiométricas, por exemplo FePO_4 , $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ e $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, e fases de ferro e fosfato não-estequiométricas (misturados) foram examinadas por Miller et al., 2002, com relações de P:Fe de 1.2:1 e 2:1 a temperaturas que variam de 400 a 675°C. Sob certas condições, as fases não-estequiométricas exibem um comportamento de activação incomum com o passar do tempo, pois ocorre um aumento da selectividade e da conversão. Eles obtiveram excelentes resultados sobre as formas activas dos catalisadores não-estequiométricos; com rendimento de etileno próximo de 50% para um material com uma relação de P:Fe de 1.2:1.

6.3 – Medidas da cinética da reacção

Nesta secção faz-se a descrição do procedimento e do equipamento utilizado para os experimentos de medida da cinética da reacção de desidrogenação oxidativa de propano. O equipamento, mostrado esquematicamente na Figura 6.1, é composto pela secção de alimentação, reacção e análise. A alimentação dos reagentes, uma mistura de propano, oxigénio e azoto, é feita com 3 controladores de caudais mássicos. O catalisador, CuO suportado em alumina, está empacotado dentro de uma coluna com 0,05 m de comprimento e 0,016 m de diâmetro. A coluna encontra-se no interior de um forno do tipo camisa, da Termolab, que pode ser operado até 1000°C. A pressão de operação é a atmosférica. O equipamento possui um *by-pass* para a análise do gás de alimentação, o que permite identificar a composição do gás a ser alimentado ao reactor. A análise de gás é efectuada com um cromatógrafo de gás em linha, o qual contém um colector automático de amostras com uma interface computacional que faz toda a parte de controlo e registo.

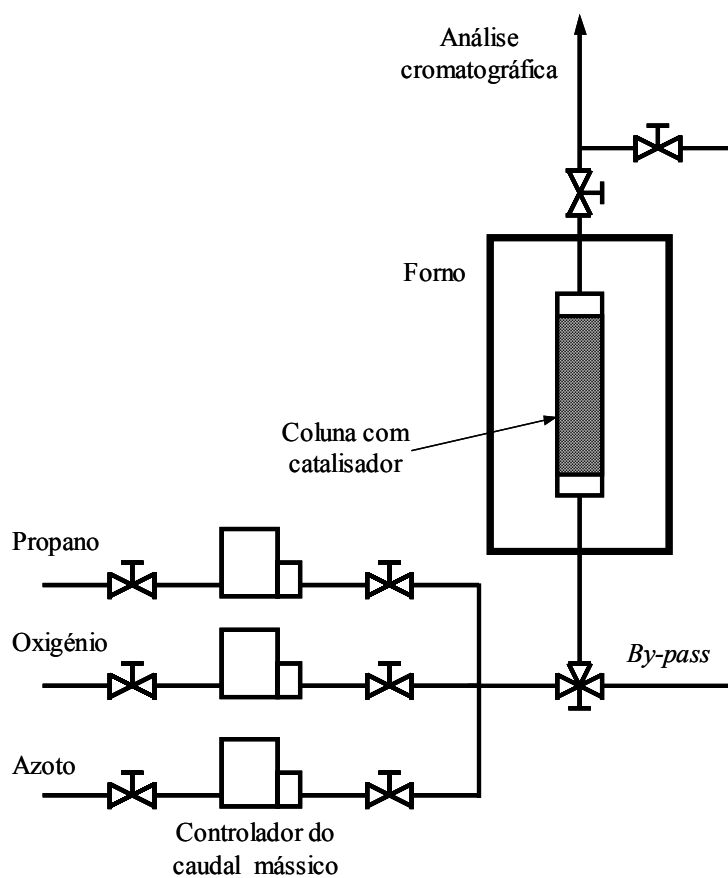


Figura 6.1 – Esquema do reactor

Como descrito no Capítulo 4, o cromatógrafo está equipado com um detector por ionização da chama (FID) e contém uma coluna GS-AL P/N 115-3532 da J&W Scientific com 30m de comprimento e 0.53mm de diâmetro interno.

Os experimentos foram realizados pela passagem de uma mistura de propano, oxigénio e azoto em uma coluna de reacção com 9.6 g de CuO suportado em alumina, com as características apresentadas na Tabela 6.14. O caudal de alimentação em todos os experimentos foi de 0.710 L/min.

Tabela 6.14 – Propriedades do catalisador (Fonte: Sigma-Aldrich)

Fórmula molecular	CuO
Peso molecular	79.55 g/mol
Titulação	11.1% Cu (Método Complexométrico)
Aparência	Grânulos pretos e verdes
Diâmetro das partículas	1mm

A conversão de propano foi calculada em função do fluxo molar de propano que foi alimentado no reactor e do fluxo molar de propano que saiu do reactor:

$$Conversão_{propano} = \frac{F_{propano, entrada} - F_{propano, saída}}{F_{propano, entrada}} \quad (6.1)$$

A selectividade para propileno, etileno, etano e metano foi calculada tendo-se em conta o caudal de cada um destes produtos à saída do reactor:

$$Selectividade_i = \frac{F_{i, saída}}{F_{propano, entrada} - F_{propano, saída}} \quad (6.2)$$

Na Figura 6.2 apresenta-se a conversão de propano em função da fracção molar de oxigénio a 673K, tendo-se mantido a fracção molar de propano constante em 0.282. Observa-se que com o aumento da quantidade de oxigénio na alimentação a conversão de propano aumentou, atingindo-se o máximo de 6.53% de conversão para a fracção molar de oxigénio igual a 0.14. Na Figura 6.3 apresenta-se a conversão de propileno a 673K em função da fracção molar de propano para uma fracção molar de oxigénio constante em 0.064. Observa-se nesta figura que com o aumento da quantidade de oxigénio na alimentação do reactor há a diminuição da conversão de propano. A máxima conversão de propano, 6.22%, foi obtida com uma alimentação composta por 13.2% de propano e 6.4% de oxigénio. Pela análise destas duas figuras, pode-se concluir que a alimentação nas condições estequiométricas da reacção de desidrogenação oxidativa de propano proporciona uma maior conversão de propano.

Para a avaliação da selectividade de propileno, são apresentadas as Figuras 6.4 e 6.5. Na Figura 6.4 apresenta-se a selectividade de propileno, etano, etileno e metano, obtidas a 673K, em função da fracção molar de oxigénio para uma fracção molar de propano constante de 0.282. Observa-se que a quantidade de etano é maior na situação onde tem-se uma menor quantidade de oxigénio, diminuindo com o aumento da quantidade de oxigénio, até a situação onde a reacção é levada a cabo com a relação estequiométrica. A selectividade do propileno aumenta com o aumento da quantidade de oxigénio na reacção.

Na Figura 6.6 apresenta-se a conversão de propano em função da temperatura da reacção, para a alimentação do reactor com fracção molar de propano igual a 0.282 e de oxigénio de 0.064. Observa-se o aumento da conversão de propano com o aumento da temperatura do reactor. Na Figura 6.7 mostra-se a selectividade de propileno, etano, etileno e metano em função da temperatura de reacção, com a alimentação introduzida no reactor composta de 28.2% de propano, 6.4% de oxigénio e 65.4% de azoto. Observa-se que a selectividade de propileno, etileno e metano aumenta com o aumento da temperatura de operação, enquanto a selectividade de etano diminui com o aumento da temperatura.

Da Figura 6.8 pode-se concluir que a ordem da reacção com respeito ao propano é 0.6, e a energia de activação calculada pela Figura 6.9 é de 21.6kJ/mol. O factor pré-

exponencial calculado para essa reacção catalisada por CuO/Al₂O₃ é de 4.2×10^{-5} mol/kgcat.s.Pa^{0.6}.

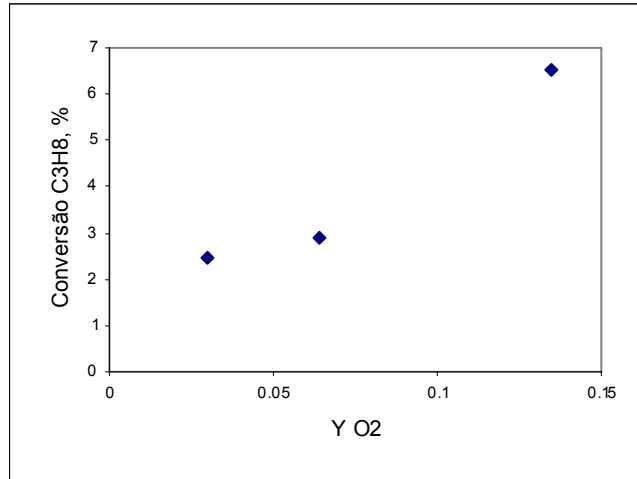


Figura 6.2 – Conversão de propano em função da fracção molar de oxigénio para uma fracção molar de propano constante de 0.282

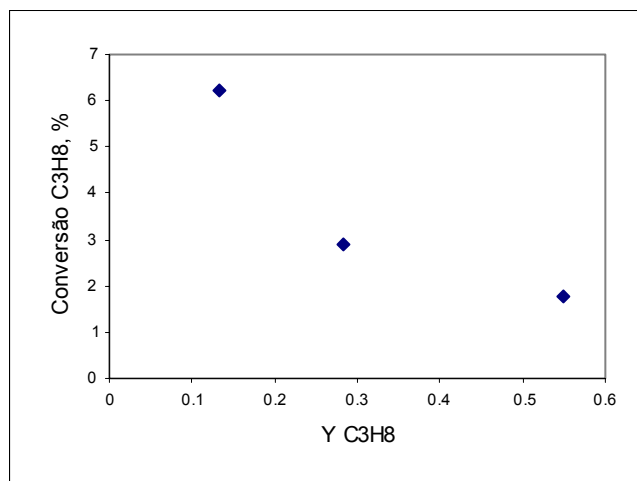


Figura 6.3 – Conversão de propano em função da fracção molar de propano para uma fracção molar de oxigénio constante de 0.064

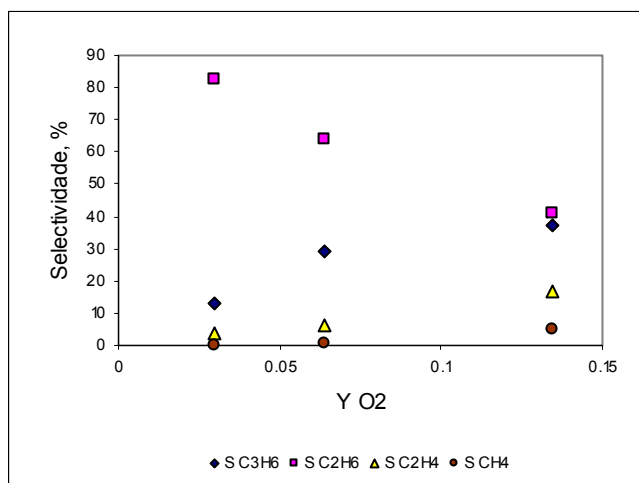


Figura 6.4 – Selectividade de propileno, etano, etileno e metano em função da fracção molar de oxigénio para uma fracção molar de propano constante de 0.282

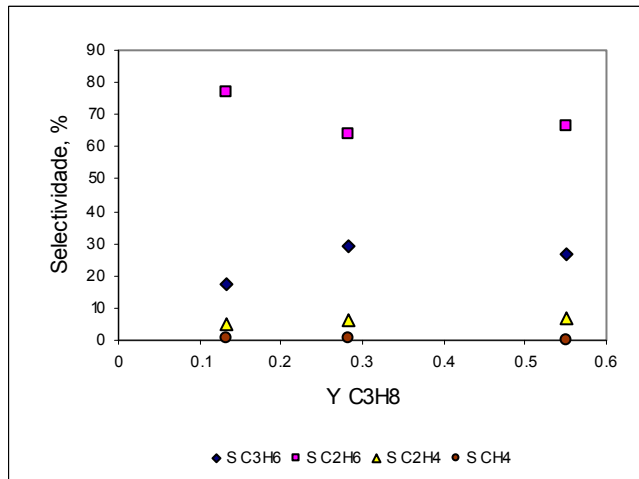


Figura 6.5 – Selectividade de propileno, etano, etileno e metano em função da fracção molar de propano para uma fracção molar de oxigénio constante de 0.064

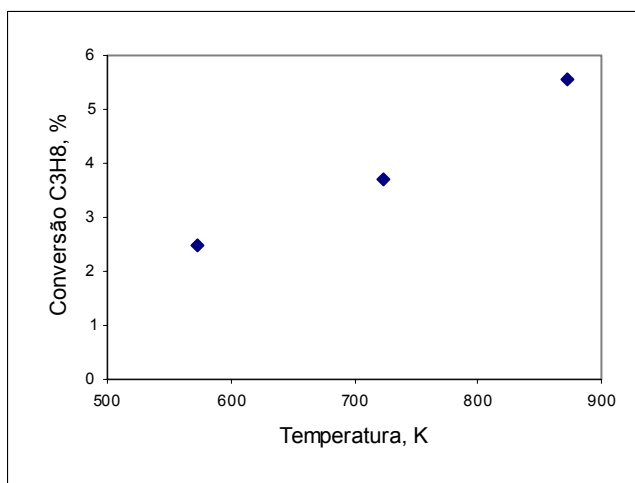


Figura 6.6 – Conversão de propano em função da Temperatura para uma fração molar de propano de 0.282 e de oxigénio de 0.064

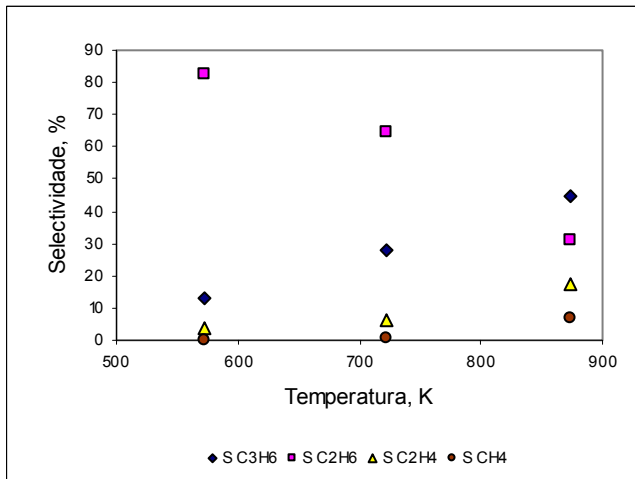


Figura 6.7 – Selectividade de propileno, etano, etileno e metano em função da Temperatura para uma fração molar de propano de 0.282 e de oxigénio de 0.064

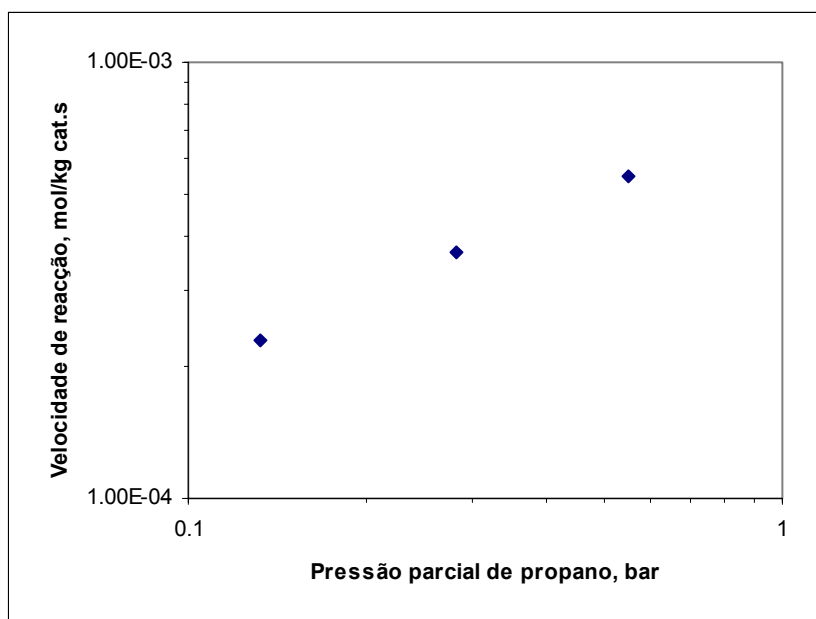


Figura 6.8 – Velocidade de formação de propileno em função da pressão de propano

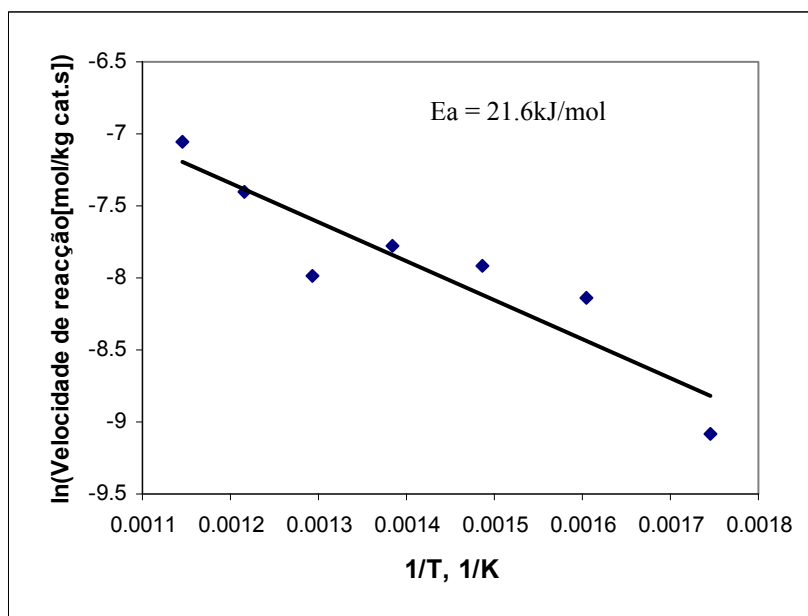


Figura 6.9 – Velocidade da reacção em função de 1/T

Conclusões

A desidrogenação oxidativa de propano, que combina alta conversão de propano e alta selectividade de propileno tem sido uma meta difícil de ser alcançada, e desidrogenação oxidativa de propano como um caminho para a produção de propileno parece estar longe de alcançar o seu potencial de comercialização. Uma dificuldade é que o propileno é oxidado mais facilmente do que o propano, de forma que a selectividade tende a diminuir rapidamente com a conversão. Outra é que a temperaturas acima de 700°C, o craqueamento do propano atinge proporções significativas, e uma variedade de produtos diferente de propileno é produzida. Os esforços para aumentar a selectividade de propileno estão centradas nas áreas de catalisadores mais selectivos a temperaturas inferiores a 700°C, catalisadores mais selectivos a temperaturas altas, reactores com novas configurações, e diferentes modos de operação de reactores, como os que operam em ciclo.

A desidrogenação oxidativa apresenta a vantagem de minimizar a desactivação do catalisador e necessitar de uma menor quantidade de energia, em comparação com a desidrogenação térmica directa. Entretanto, a selectividade da desidrogenação oxidativa continua sendo um problema sério para que seja adoptada como uma opção comercial. A selectividade das reacções de oxidação parcial são dependentes de como os reagentes, hidrocarbonetos e oxigénio, entram em contacto com o catalisador. Assim, projectos de reactores não convencionais e modos de operação alternativos são utilizados para permitir o contacto entre os reagentes e o catalisador para minimizar a oxidação dos produtos.

Com a utilização de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi possível obter uma conversão suficiente para um dos objectivos propostos neste trabalho, que é a obtenção de propileno a partir de propano através da reacção de desidrogenação oxidativa, obtendo-se 6.53% de conversão para a reacção levada a cabo a 673K, o que é uma temperatura de operação baixa para esta reacção, com alimentação do reactor composta por 28.2% de propano 14.0% de oxigénio, e o balanço com azoto.

Referências

- Alfonso, M. J.; A. Julbe, D. Farrusseng, M. Menéndez, J. Santamaría, “Oxidative dehydrogenation of propane on V/Al_2O_3 catalytic membranes. Effect of the type of membrane and reactant feed configuration,” *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1265 – 1272 (1999).
- Al-Zahrani, S. M.; B. Y. Jibril, A. E. Abasaheed, “Propane oxidative dehydrogenation over alumina-supported metal oxides,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4070 – 4074 (2000).
- Baldi, M.; E. Finocchio, C. Pistarino, G. Busca, “Evaluation of the mechanism of the oxydehydrogenation of propane over manganese oxide,” *App. Cat. A*, 173, 61-74 (1998).
- Barbero, B. P.; L. E. Cadus, “Evaluation and characterization of Sm-V-O catalytic system for propane oxydehydrogenation: Sm_2O_3 -impregnated V_2O_5 catalysts,” *App. Cat. A*, 234, 245–258 (2002a).
- Barbero, B. P.; L. E. Cadus, “ V_2O_5 – $SmVO_4$ mechanical mixture: oxidative dehydrogenation of propane,” *App. Cat. A*, 237, 263–273 (2002b).
- Beretta, A.; E. Ranzi, P. Forzatti, “Oxidative dehydrogenation of light paraffins in novel short contact time reactors. Experimental and theoretical investigation,” *Chem. Eng. Sci.*, 56, 779 – 787 (2001).
- Bhasin, M. M.; J. H. McCaina, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó, “Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins,” *App. Cat. A*, 221, 397–419 (2001).
- Boudeville, Y.; M. Kolb, A. Pantazidis, C. Marquez-Alvarez, C. Mirodatos, V. Elokhin, “Monte-Carlo methods for simulating the catalytic oxidative dehydrogenation of propane over VMgO catalyst,” *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4295 – 4304 (1999).
- Buyevskaya, O. V.; A. Brückner, E. V. Kondratenko, D. Wolf and M. Baerns, “Fundamental and combinatorial approaches in the search for and optimisation of

catalytic materials for the oxidative dehydrogenation of propane to propene,” *Cat. Today*, 67, 369 – 378 (2001).

Cadus, L. E.; O. Ferretti, “Characterization of Mo-MnO catalyst for propane oxidative dehydrogenation,” *App. Cat. A*, 233, 239–253 (2002).

Casaletto, M. P.; L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, G. Ruoppolo, G. Russo, “Oxidative dehydrogenation of ethane on γ -Al₂O₃ supported vanadyl and iron vanadyl phosphates. Physico-chemical characterisation and catalytic activity,” *App. Cat. A*, 226, 41–48 (2002).

Chen, K.; A. T. Bell, E. Iglesia, “Kinetics and mechanism of oxidative dehydrogenation of propane on vanadium, molybdenum, and tungsten oxides,” *J. Phys. Chem. B*, 104, 1292-1299 (2000).

Cherian, M.; M. Someswara Rao, W. T. Yang, J. M. Jehng, A. M. Hirt, G. Deo, “Oxidative dehydrogenation of propane over Cr₂O₃/Al₂O₃ and Cr₂O₃ catalysts: effects of loading, precursor and surface area,” *App. Cat. A*, 233, 21–33 (2002).

Creaser, D. C.; B. Andersson, R. R. Hudgins and P. L. Silveston, “Kinetic modeling of oxygen dependence in oxidative dehydrogenation of propane,” *The Can. J. of Chem. Eng.*, 78, 182-193 (2000).

Creaser, D.; B. Andersen, R. R. Hudgins, P. L. Silverston, “Oxygen partial pressure effects on the oxidative dehydrogenation of propane,” *Chem. Eng. Sci*, 54, 4365 – 4370 (1999a).

Creaser, D.; B. Andersen, R. R. Hudgins, P. L. Silverston, “Cyclic operation of the oxidative dehydrogenation of propane,” *Chem. Eng. Sci*, 54, 4437 – 4448 (1999b).

Ermini, V.; E. Finocchio, S. Sechi, G. Busca, S. Rossini, "Propane oxydehydrogenation over alumina-supported vanadia doped with manganese and potassium," *App. Cat. A*, 198, 67–79 (2000).

Genser, F.; S. Pietrzyk, "Oxidative dehydrogenation of propane on V₂O₅/TiO₂ catalysts under transient conditions," *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4315-4325 (1999).

Grabowski, R.; S. Pietrzyk, J. Sloczynski, F. Genser, K. Wcislo, B. Grzybowska-Swierkosz, "Kinetics of the propane oxidative dehydrogenation on vanadia/titania catalysts from steady-state and transient experiments," *App. Cat. A*, 232, 277–288 (2002).

Grzybowska, B.; J. Sloczynski, R. Grabowski, K. Samsona, I. Gressel, K. Wcislo, L. Gengembre, Y. Barbaux, "Effect of doping of TiO₂ support with altermultivalent ions on physicochemical and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane of vanadia–titania catalysts," *App. Cat. A*, 230, 1–10 (2002).

Holgado, M. J.; V. Rives, M. S. San Román, "Characterization of Ni–Mg–Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of *n*-butane and propene," *App. Cat. A*, 214, 219–228 (2001).

Hou, K.; R. Hughes, R. Ramos, M. Menéndez, J. Santamaría, "Simulation of a membrane reactor for oxidative dehydrogenation of propane, incorporating radial concentration and temperature profiles," *Chem. Eng. Sci.*, 56, 57-67 (2001).

Jiménez-López, A.; E. Rodríguez-Castellón, P. Maireles-Torres, L. Díaz, J. Mérida-Robles "Chromium oxide supported on zirconium- and lanthanum-doped mesoporous silica for oxidative dehydrogenation of propane," *App. Cat. A*, 218, 295–306 (2001).

Kondratenko, E.V.; M. Baerns, "Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of O₂ and N₂O – the role of vanadia distribution and oxidant activation," *App. Cat. A*, 222, 133–143 (2001).

- Lemonidou, A. A. "Oxidative dehydrogenation of C₄ hydrocarbons over VMgO catalyst – kinetic investigations," *App. Cat. A*, 216, 277–284 (2001).
- Marcu, I. C.; I. Sandulescu, J. M. M. Millet, "Oxidative dehydrogenation of *n*-butane over tetravalent metal phosphates based catalysts," *App. Cat. A*, 227, 309–320 (2002).
- Miller, J. E.; M. M. Gonzales, L. Evans, A. G. Sault, C. Zhang, R. Rao, G. Whitwell, A. Maiti, D. King-Smith, "Oxidative dehydrogenation of ethane over iron phosphate catalysts," *App. Cat. A*, 231, 281–292 (2002).
- Mitchell, P. C. H.; S. A. Wass, "Propane dehydrogenation over molybdenum hydrotalcite catalysts," *App. Cat. A*, 225, 153–165 (2002).
- Monaci, R.; E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentino, E. Santacesaria, G. Colon, "Oxidative dehydrogenation of propane over V₂O₅/TiO₂/SiO₂ catalysts obtained by grafting titanium and vanadium alkoxides on silica," *App. Cat. A*, 214, 203–212 (2001).
- Mulla, S.A.R.; O.V. Buyevskaya, M. Baerns, "A comparative study on non-catalytic and catalytic oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene," *App. Cat. A*, 226, 73–78 (2002).
- Resini, C.; M. Panizza, L. Arrighi, S. Sechi, G. Busca, R. Miglio, S. Rossini, "A study of the reaction pathway upon propane oxidation over V–K/Al₂O₃ catalysts," *Chemical Engineering Journal*, 89, 75–87 (2002).
- Sugiyama, S.; T. Shono, E. Nitta, H. Hayashi, "Effects of gas- and solid-phase additives on oxidative dehydrogenation of propane on strontium and barium hydroxyapatites," *App. Cat. A*, 211, 123–130 (2001).

Viparelli, P.; P. Ciambelli, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, J. C. Volta, “Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium and niobium oxides supported catalysts,” *App. Cat. A*, 184, 291-301 (1999).

Wang, S.; K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, “Dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over supported chromium oxide catalysts,” *App. Cat. A*, 196, 1–8 (2000).

Wolf, D.; N. Dropka, Q. Smejkal, O. Buyevskaya, “Oxidative dehydrogenation of propane for propylene production – comparison of catalytic processes,” *Chem. Eng. Sci*, 56, 713-719 (2001).

Capítulo 7

Reacção e separação num PSAR

Este capítulo apresenta a modelagem matemática utilizada para o sistema de reacção e separação proposta para a operação de um processo de reactor adsorptivo com modulação da pressão – PSAR, no qual fazemos a produção de propileno através da reacção de desidrogenação oxidativa de propano. Realizou-se primeiramente a simulação do processo de PSAR com dados de cinética e equilíbrio disponíveis na literatura. Em seguida realizaram-se experiências utilizando zeólito 4A como adsorvente e $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador, bem como as respectivas simulações.

7.1 Descrição do Processo

O presente capítulo tem como objectivo apresentar o estudo da produção de propileno através da desidrogenação oxidativa de propano e respectiva separação da mistura propano/propileno num Reactor Adsorptivo com Modulação da Pressão (PSAR). A escolha dessa reacção se justifica pela importância do propileno na indústria química actual; muitos grupos têm estudado esta reacção de desidrogenação através da preparação de novos catalisadores e diferentes relações da mistura de alimentação.

Apesar de muitos processos para o sistema PSAR terem sido estudados utilizando-se a mistura de catalisador e adsorvente em diversas proporções (Carvill et al., 1996, Lu et al., 1994, Vaporciyan e Kadlec, 1987, 1989), a utilização desta reacção num sistema conjunto de reacção e separação ainda não foi implementado na literatura. Portanto, propõe-se um processo que opera à temperatura de 400°C , e o leito contém 50% de adsorvente e 50% de catalisador com as seguintes etapas que foram já utilizadas para a separação propano/propileno (Da Silva, 1999, Da Silva e Rodrigues 2001a, b):



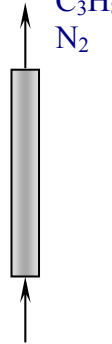
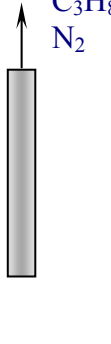

PRES	FEED	HPUR	HBLO	LBLO
				
26.67% C ₃ H ₈ 6.67% O ₂ 66.66% N ₂ 5.0bar 1.0SLPM 60s	26.67% C ₃ H ₈ 6.67% O ₂ 66.66% N ₂ 5.0bar 1.0SLPM 120s	1.0% C ₃ H ₆ 99.0% N ₂ 5.0bar 1.0SLPM 120s	0.5bar 60s	C ₃ H ₆ 0.1bar 120s

Figura 1- Etapas do processo de PSAR

1 – Pressurização com alimentação (PRES). A pressão do sistema é aumentada desde a pressão inferior 0.1bar, até a pressão máxima 5.0bar. O escoamento faz-se do fundo da coluna para o topo da coluna. Há a formação de propileno a partir da reacção de desidrogenação oxidativa, e adsorção de propileno e propano no zeólito 4A.

2 – Alimentação a alta pressão (FEED). Nesta etapa, a alimentação é mantida à alta pressão 5.0bar com um caudal estabelecido. O leito acumula propileno na fase sólida e uma corrente de propano diluída com azoto é produzida.

3 – Purga a alta pressão (HPUR). Uma quantidade pequena de propileno é adicionada ao sistema com a finalidade de deslocar o propano adsorvido nas partículas para o topo da coluna.

4 – Despressurização co-corrente a pressão intermédia (HBLO). Nesta etapa é realizada uma diminuição da pressão de operação desde a pressão mais elevada, 5.0bar, até uma pressão intermediária, 0.5bar, com o objectivo de recolher no topo da coluna um produto rico em propano.

5 – Despressurização contracorrente à baixa pressão (LBLO). Durante essa etapa a pressão é baixada desde a pressão intermediária, 0.5bar, até a pressão mínima, 0.1bar, em fluxo contracorrente. Esta é a etapa de produção, onde se pretende colectar propileno com alta pureza.

7.2 – Modelo matemático para PSAR

O modelo matemático, envolvendo um sistema de equações diferenciais parciais algébricas, composto pelos balanços de massa para os componentes, balanço de massa global para a fase gás, e utilizou-se o “modelo de transferência de massa bidisperso” que inclui o balanço de massa num elemento de volume da partícula e a equação de difusão no cristal do sólido. Utilizou-se também o “balanço de energia heterogéneo”, composto pelo balanço de energia para o gás, pelo balanço de energia para o sólido e pelo balanço de energia para a parede da coluna.

A equação de Toth estendida foi usada para descrever o equilíbrio de adsorção dos componentes da mistura. A equação de Ergun foi utilizada para descrever a queda de pressão dentro da coluna.

Apresenta-se na Tabela 7.1 o resumo da modelagem matemática descrita acima, e utilizada para as simulações deste capítulo. Na Tabela 7.2 são apresentadas as condições de fronteira para a etapa de pressurização. As condições de fronteira para a etapa de alimentação e purga são apresentadas na Tabela 7.3, e as condições de fronteira para a etapa de despressurização são mostradas na Tabela 7.4.

7.3 – Solução numérica

O sistema de equações propostas para a simulação do processo de adsorção com modulação da pressão também foi resolvido utilizando gPROMS. O método da colocação ortogonal em elementos finitos foi utilizado para a discretizar o domínio axial. A coluna foi dividida em 15 elementos iguais, com dois pontos de colocação em cada elemento. Para uma simulação típica de dez ciclos, utilizando um computador com processador Pentium IV 1700 MHz, com 1536 Mb de memória RAM, o tempo de CPU é da ordem dos 2400s.

Tabela 7.1 – Modelagem Matemática
Balço de massa global

$$\varepsilon_t \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(uC) - \sum_{i=1}^n \left[(1-\varepsilon)(1-\mathfrak{T})\rho_{ads} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - (1-\varepsilon)\mathfrak{T}\rho_{cat}r_i \right]$$

Balço de massa para o componente

$$\varepsilon_t \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon D_{zmi} C \frac{\partial Y_i}{\partial t} \right) - \frac{\partial (u C_i)}{\partial z} - (1-\varepsilon)(1-\mathfrak{T})\rho_{ads} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + (1-\varepsilon)\mathfrak{T}\rho_{cat}r_i$$

Equação de Ergun

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150 \mu (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u + \frac{1.75 (1-\varepsilon) \rho}{\varepsilon^3 d_p} |u|u$$

Fluxo de transferência de massa para o sólido

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{15 \bar{D}_{ci}}{r_c^2} (q_i^* - \bar{q}_i)$$

Balço de energia homogéneo

$$\left\{ \varepsilon_t C \tilde{C}_v + (1-\varepsilon) \left[(1-\mathfrak{T})\rho_{ads} \sum_{i=1}^n \bar{q}_i \tilde{C}_{v,ads_i} + (1-\mathfrak{T})\rho_{ads} \tilde{C}_{p,ads} + \mathfrak{T}\rho_{cat} \tilde{C}_{p,cat} \right] + \varepsilon_w \rho_w \tilde{C}_{pw} \right\} \frac{\partial T}{\partial t} =$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - u C \tilde{C}_p \frac{\partial T}{\partial z} + \varepsilon_t R T \frac{\partial C}{\partial t} + (1-\mathfrak{T})\rho_{ads} \sum_{i=1}^n (-\Delta H_{ads}) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}$$

$$+ (1-\varepsilon)\mathfrak{T}\rho_{cat} \sum_{j=1}^{nr} -\Delta H_{Rj} \mathfrak{R}_j - U_w (T - T_\infty)$$

Equação de Toth estendida

$$q_i^* = \frac{m b_i C_i R T}{\left\{ 1 + \sum_{i=1}^n [b_i C_i R T]^k \right\}^{1/k}}$$

Dispersão axial para massa

$$\frac{\varepsilon D_{zmi}}{D_{mi}} = 20 + 0.5 Sc_i Re$$

Dispersão axial para calor

$$\frac{\lambda}{k_g} = 7 + 0.5 Pr Re$$

Definições

$$r_{ij} = \sum_{j=1}^{neq} v_{ij} R_j \quad \mathfrak{T} = \frac{V_{cat}}{V_{cat} + V_{ads}}; \quad U_w = \frac{2}{R_w} \frac{\alpha_{wl}}{\alpha_w} U; \quad \varepsilon_w = \frac{2}{R_w \alpha_w}; \quad \varepsilon_t = \varepsilon + (1-\varepsilon)\varepsilon_p$$

Tabela 7.2 – Condições de fronteira. Etapa de Pressurização





	z = 0 Condições de entrada	
	Caudal	$P(0) = P_{entrada}(\theta)$
	Composição	$-\frac{\varepsilon D_{zm}(i)}{u(0)} \frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \Big _{z^-} + Y(i,0) \Big _{z^+} - Y(i,0) \Big _{z^-} = 0$
	Temperatura	$-\frac{k_{hx}}{C_0 C_{p_g} u(0)} \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big _{z^-} + T_g(0) \Big _{z^+} - T_g(0) \Big _{z^-} = 0$
	z = L Condições de saída	
	Caudal	$u(L) = 0$
	z = 0 Condições de saída	
	Caudal	$u(0) = 0$
	Composição	$\frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
	z = L Condições de entrada	
	Caudal	$P(L) = P_{entrada}(\theta)$
Composição	$-\frac{\varepsilon D_{zm}(i)}{u(L)} \frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \Big _{z^-} + Y(i,L) \Big _{z^+} - Y(i,L) \Big _{z^-} = 0$	
Temperatura	$-\frac{k_{hx}}{C_0 C_{p_g} u(L)} \frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \Big _{z^-} + T_g(L) \Big _{z^+} - T_g(L) \Big _{z^-} = 0$	

Tabela 7.3 – Condições de fronteira. Etapas de alimentação e purga.

↑	z = 0 Condições de entrada	
	Caudal	$u(0)C(i,0) _{z^+} = u(0)C(i,0) _{z^-}$
	Composição	$-\frac{\varepsilon D_{zm}(i)}{u(0)} \frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \Big _{z^-} + Y(i,0) _{z^+} - Y(i,0) _{z^-} = 0$
	Temperatura	$-\frac{k_{hx}}{C_0 C_{p_g} u(0)} \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big _{z^-} + T_g(0) _{z^+} - T_g(0) _{z^-} = 0$
↑	z = L Condições de saída	
	Caudal	$P(L) = P_{saída}$
	Composição	$\frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
↓	z = 0 Condições de saída	
	Caudal	$P(0) = P_{saída}$
	Composição	$\frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \Big _{z^-} = 0$
↓	z = L Condições de entrada	
	Caudal	$u(L)C(i,L) _{z^+} = u(L)C(i,L) _{z^-}$
	Composição	$-\frac{\varepsilon D_{zm}(i)}{u(L)} \frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \Big _{z^-} + Y(i,L) _{z^+} - Y(i,L) _{z^-} = 0$
	Temperatura	$-\frac{k_{hx}}{C_0 C_{p_g} u(L)} \frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \Big _{z^-} + T_g(L) _{z^+} - T_g(L) _{z^-} = 0$

Tabela 7.4 – Condições de fronteira. Etapa de despressurização

	z = 0	
	Condições de entrada	
	Caudal	$u(0) = 0$
	Composição	$\left. \frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\left. \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
	z = L	
Condições de saída		
Caudal	$P(L) = P_{saída}(\theta)$	
Composição	$\left. \frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$	
Temperatura	$\left. \frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$	
	z = 0	
	Condições de saída	
	Caudal	$P(0) = P_{saída}(\theta)$
	Composição	$\left. \frac{\partial Y(i,0)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
	Temperatura	$\left. \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$
	z = L	
Condições de entrada		
Caudal	$u(L) = 0$	
Composição	$\left. \frac{\partial Y(i,L)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$	
Temperatura	$\left. \frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \right _{z^-} = 0$	

Foi realizada a simulação usando o esquema cinético proposto por Chen et al. (2000) para a desidrogenação oxidativa de propano e mostrado na Figura 7.1, com a equação principal para a produção de propileno e com duas reacções secundárias que originam a formação de CO_x a partir de propano e de propileno. As equações previstas ocorrerem por este modelo estão apresentadas na Tabela 7.5.

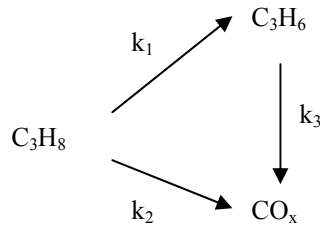


Figura 7.1- Conjunto de reacções na desidrogenação oxidativa de propano

Tabela 7.5 – Reacções propostas no modelo de Chen et al. (2000).

C_3H_8	$+ 0.5 \text{O}_2$	\longrightarrow	C_3H_6	$+ \text{H}_2\text{O}$	(1)
C_3H_8	$+ 3.5 \text{O}_2$	\longrightarrow	3CO	$+ 4 \text{H}_2\text{O}$	(2a)
C_3H_8	$+ 5 \text{O}_2$	\longrightarrow	3CO_2	$+ 4 \text{H}_2\text{O}$	(2b)
C_3H_6	$+ 3 \text{O}_2$	\longrightarrow	3CO	$+ 3 \text{H}_2\text{O}$	(3a)
C_3H_6	$+ 4.5 \text{O}_2$	\longrightarrow	3CO_2	$+ 3 \text{H}_2\text{O}$	(3b)

O modelo cinético proposto por Chen et al. (2000) pode ser sumariado nas seguintes equações:

$$R_1 = k_1 C_{\text{C}_3\text{H}_8} \quad (7.1)$$

$$R_2 = k_2 C_{\text{C}_3\text{H}_8} \quad (7.2)$$

$$R_3 = k_3 C_{C_3H_6} \quad (7.3)$$

A taxa de consumo ou formação do componente i , r_i , foi calculada pelo uso das equações 7.1, 7.2 e 7.3, como segue:

$$r_i = \sum_{j=1}^{neq} \nu_{ij} R_j \quad (7.4)$$

onde ν_{ij} é o coeficiente estequiométrico do componente i para a reacção j . Se i é um reagente, ν_{ij} é negativo, e se i for um produto, ν_{ij} é positivo. Assim, considerando-se as equações 1, 2a e 3a, obtém-se:

$$r_{C_3H_8} = -R_1 - R_2 \quad (7.4a)$$

$$r_{C_3H_6} = R_1 - R_3 \quad (7.4b)$$

$$r_{CO_x} = 3R_2 + 3R_3 \quad (7.4c)$$

$$r_{H_2O} = R_1 + 4R_2 + 3R_3 \quad (7.4d)$$

A equação para O_2 não foi levada em conta, pois a concentração de O_2 não influencia a formação dos produtos (Chen et al., 2000).

A constante cinética da reacção, k_j , pode ser calculada com:

$$k_j = A_j e^{(-E_j/(R_{gas}T))} \quad (7.5)$$

onde E_j é a energia de activação aparente, e A_j é o factor pré-exponencial, dado por:

$$A_j = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{(\Delta S_j / R_{gas})} \quad (7.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann (1.380658×10^{-23} J/K), h é a constante de Plank ($6.6260754 \times 10^{-34}$ J.s), ΔS_i reflecte a diferença de entropia entre o reagente (C_3H_8) na etapa I do mecanismo apresentado no Capítulo 6 proposto por Chen et al. (2000) e o estado de transição para a etapa II deste mecanismo.

Os valores obtidos por Chen et al. (2000) para a energia de activação aparente (E_j) e para a diferença de entropia (ΔS_j) para os catalisadores por eles estudados estão apresentados na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 – Constantes cinéticas para os catalisadores estudados por Chen et al. (2000) na desidrogenação oxidativa de propano.

	VO _x /ZrO ₂	MoO _x /ZrO ₂	WO _x /ZrO ₂
E_1 (KJ/mol)	99	117	126
E_2 (KJ/mol)	99	116	125
E_3 (KJ/mol)	51	60	65
ΔS_1 (J/mol.K)	-123	-121	-120
ΔS_2 (J/mol.K)	-134	-135	-126
ΔS_3 (J/mol.K)	-177	-179	-178

Apresenta-se, então, a seguir o conjunto de simulações utilizadas para descrever o processo de um reactor adsorptivo com modulação da pressão empacotado com zeólito 4X como adsorvente e como catalisador utilizou-se VO_x/ZrO₂, MoO_x/ZrO₂ ou WO_x/ZrO₂, fazendo-se, a seguir, a comparação dos resultados obtidos com cada um destes sistemas. Na Tabela 7.7 são apresentados os valores utilizados nas simulações, e a seguir apresenta-se o conjunto de resultados obtidos com cada um dos reactores adsorptivos simulados.

Tabela 7.7 – Características do reactor adsorptivo, propriedades físicas

Coluna:			
Raio do leito (R_b), m			0.008
Comprimento do leito (L), m			0.80
Porosidade do leito (ε)			0.58
Densidade (ρ_b), kg/m ³			700
Densidade da parede (ρ_w), kg/m ³			8238
Calor específico da parede (C_{pw}), J/kg. K			500
Coeficiente de transferência de calor da parede (h_w), W/m ² .K			60
Coeficiente global de transferência de calor (U), W/m ² .K			30
Temperatura de Operação (T), K			673
Adsorvente: zeólito 4A			
Raio do cristal (r_c), μm			1.6
Raio da partícula (R_p), mm			1.7
Densidade da partícula (ρ_p), kg/m ³			1700
Porosidade da partícula (ε_p)			0.34
Tortuosidade (τ)			2.2
Calor específico do sólido ($\tilde{C}_{p,ads}$), J/kg. K			920
Equilíbrio:			
Parâmetro de heterogeneidade (k)			0.67
Coeficiente de saturação (m), mol/kg			2.03
Parâmetro da afinidade de equilíbrio $b_i = b_{oi} e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}}$	propileno	propano	
b_{oi} , kPa ⁻¹	7.4×10^{-6}	1.0×10^{-5}	
$-\Delta H_i$, kJ/mol	29.9	15.8	
Catalisador: MO_x/ZrO₂ (M = V, Mo ou W)			
Porcentagem de catalisador, %			50
Densidade do catalisador (ρ_p), kg/m ³			1700
Diâmetro da partícula (d_p), mm			1.9
Capacidade calorífica ($\tilde{C}_{p,cat}$), J/kg. K			920
Parâmetros de Referência do Gás			
Temperatura de Referência (T_o), K			423
Pressão de Referência (P_o), bar			1.01
Viscosidade do Gás (μ_o), kg/m.s			1.5×10^{-5}
Condutividade Térmica do Gás (k_{go}), W/m.K			2.9×10^{-2}
Calor específico do Gás $\tilde{C}_{pg,i} = \sum_{i=0}^3 A_i T^i$	propileno	propano	azoto
A_0 , J/mol.K	3.71	-4.22	31.15
A_1 , J/mol.K ²	2.35×10^{-1}	3.06×10^{-1}	-1.357×10^{-2}
A_2 , J/mol.K ³	-1.16×10^{-4}	-1.60×10^{-4}	2.68×10^{-5}
A_3 , J/mol.K ⁴	2.21×10^{-8}	3.22×10^{-8}	-1.168×10^{-8}
Difusividade molecular ($D_{m,i,o}$), m ² /s	1.8×10^{-5}	1.7×10^{-5}	2.2×10^{-5}
Difusão no Cristal $D_{ci} = D_{c0i} e^{\frac{-E_i}{RT}}$	propileno*	propano #	
D_{c0i} , m ² /s	2.0×10^{-10}	2.0×10^{-12}	
E_i , kJ/mol	43318	24500	

* Da Silva e Rodrigues, 1999

Khodakov e Rees, 1995

Na Figura 7.2 apresenta-se a simulação do comportamento da velocidade em estado cíclico no fundo e no topo da coluna utilizando-se VO_x/ZrO_2 como catalisador. Na 1ª etapa, 0 – 60s, observa-se diminuição da velocidade do gás no fundo da coluna, indicando que o leito está sendo pressurizado. Na segunda etapa, 60 – 180s, observa-se que a velocidade se mantém constante durante a alimentação de reagentes pelo fundo da coluna. No topo da coluna observa-se a saída de produto indicada pelo aumento da velocidade. Na 3ª etapa, 180 – 300s, há entrada de gás pelo fundo da coluna e saída de produto pelo topo da coluna. Na 4ª etapa, 300 – 360s, o fundo da coluna é fechado e o material é retirado pelo topo da coluna. Na 5ª etapa, 360 – 480s, não há passagem de gás pelo topo da coluna, observando-se um pico de velocidade no fundo indicando a retirada de produto, em sentido descendente, caracterizada pelo valor negativo no gráfico.

O caudal molar para propileno e propano em estado cíclico na saída da coluna empacotada com VO_x/ZrO_2 é apresentado na Figura 7.3. Observa-se que na primeira etapa não há saída de gás pelo topo da coluna, que se encontra fechada. Na segunda etapa observa-se a saída de propano e propileno, e na 3ª etapa há diminuição da quantidade de propano e propileno à saída da coluna. Nas etapas 4 e 5 há uma pequena produção de propileno, melhor visualizada com a ampliação apresentada entre 300 e 500s.

Na Figura 7.4 apresenta-se a fracção molar de propileno em estado cíclico no fundo e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 . Observa-se que na 1ª etapa a fracção molar de propileno é maior na entrada do que na saída, dando indicação de que parte do propileno formado foi adsorvido. Na 2ª etapa, observa-se que houve produção de propileno e este foi deslocado para o topo da coluna. Na 3ª etapa, há injeção de propileno no fundo da coluna para fazer a purga de propano, e observa-se pelo comportamento da curva que ele é adsorvido no leito. Na 4ª etapa, há a produção de propileno no fundo da coluna, estando o fundo do leito fechado, e uma pequena quantidade removida pelo topo. Na 5ª etapa observa-se a retirada de propileno pelo fundo da coluna. Na Figura 7.5 apresenta-se a fracção molar de propano em estado cíclico no fundo e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 . Observa-se na 1ª etapa o consumo de propano no fundo da coluna, o qual deu origem ao propileno. Na 2ª etapa o propano começa a romper na coluna e na 3ª etapa é removido completamente pelo topo da coluna. Na 4ª e na 5ª etapas não se observa a presença de propano na coluna.

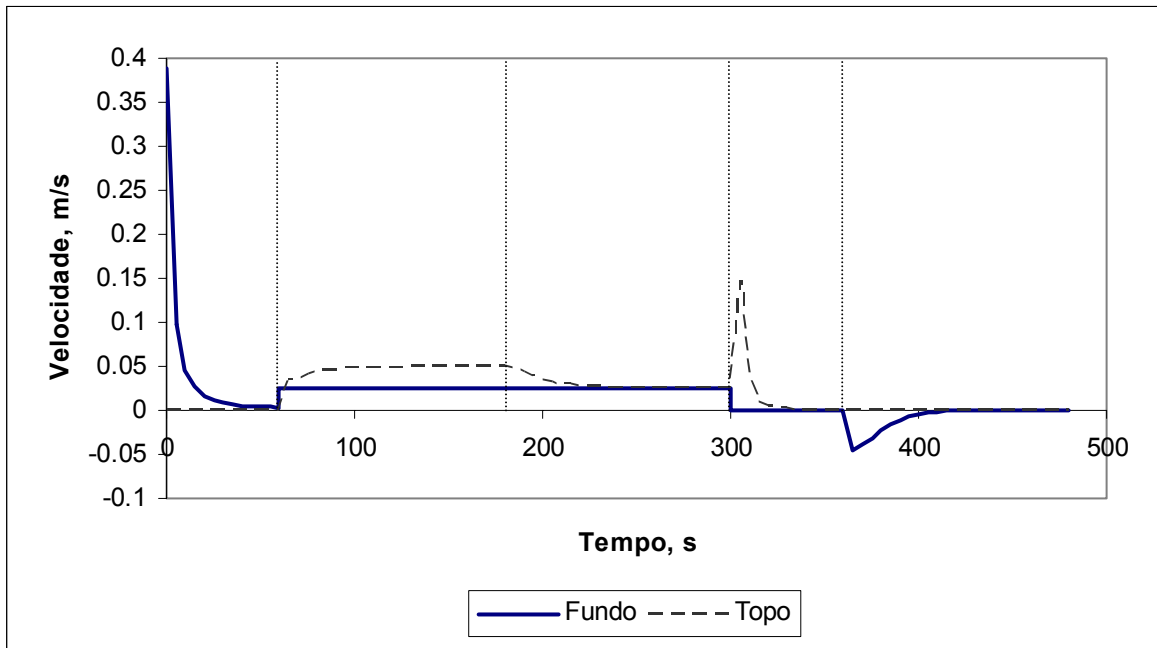


Figura 7.2 – Velocidade no fundo e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 .

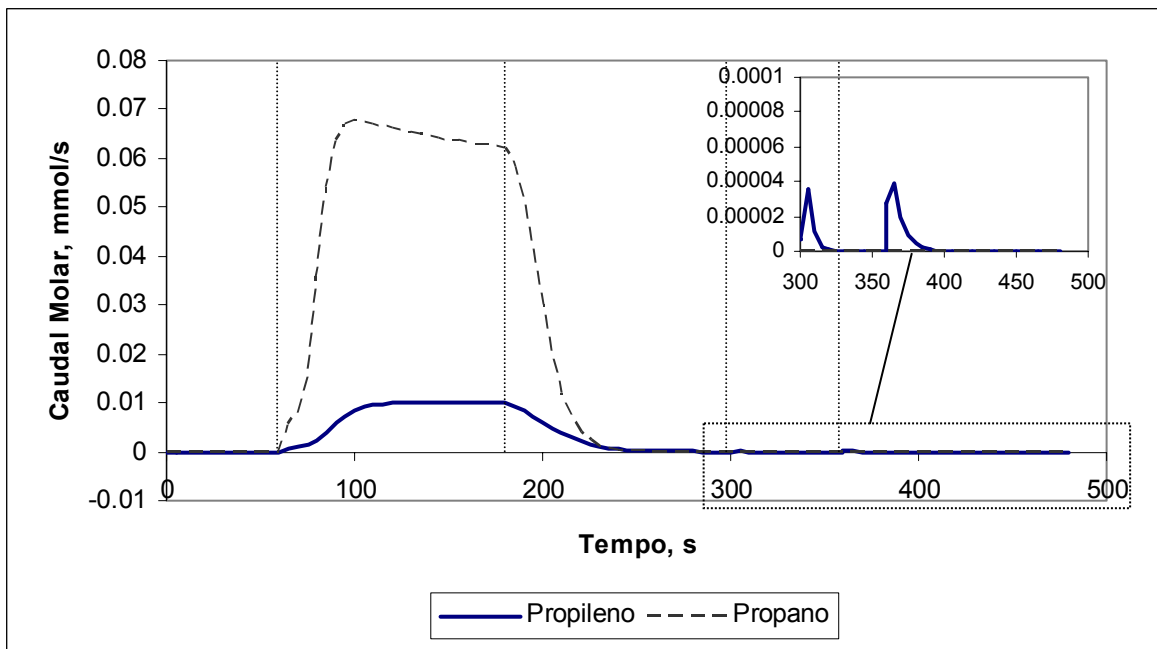


Figura 7.3 – Caudal molar para propileno e propano na saída da coluna para VO_x/ZrO_2 .

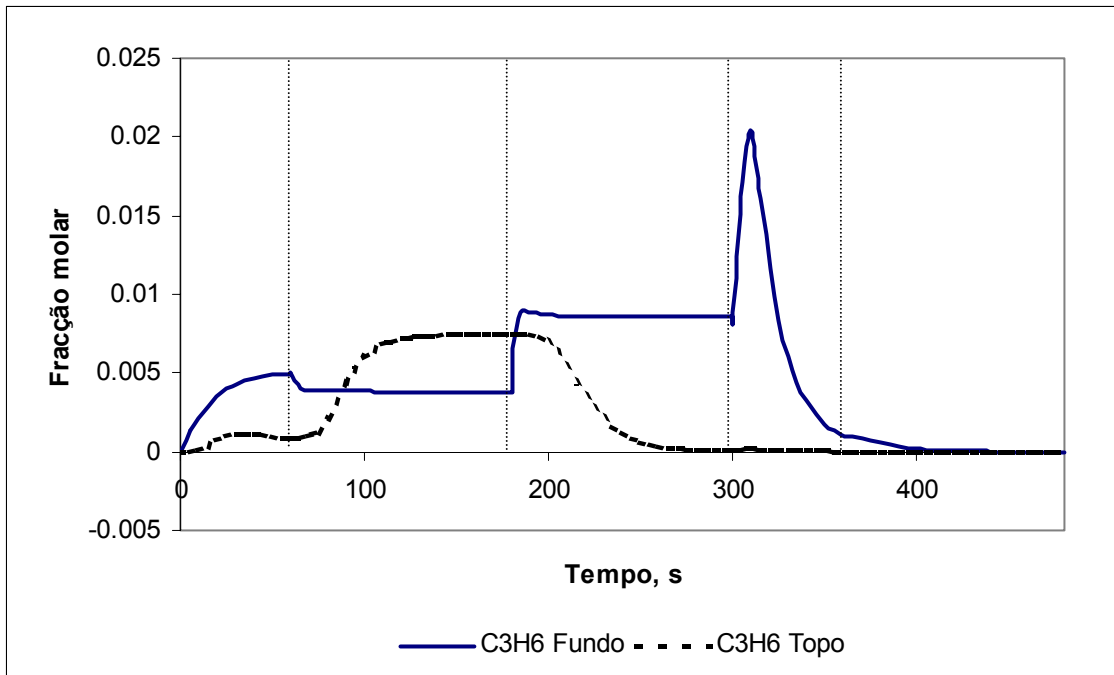


Figura 7.4 – Fração molar de propileno no fundo e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 .

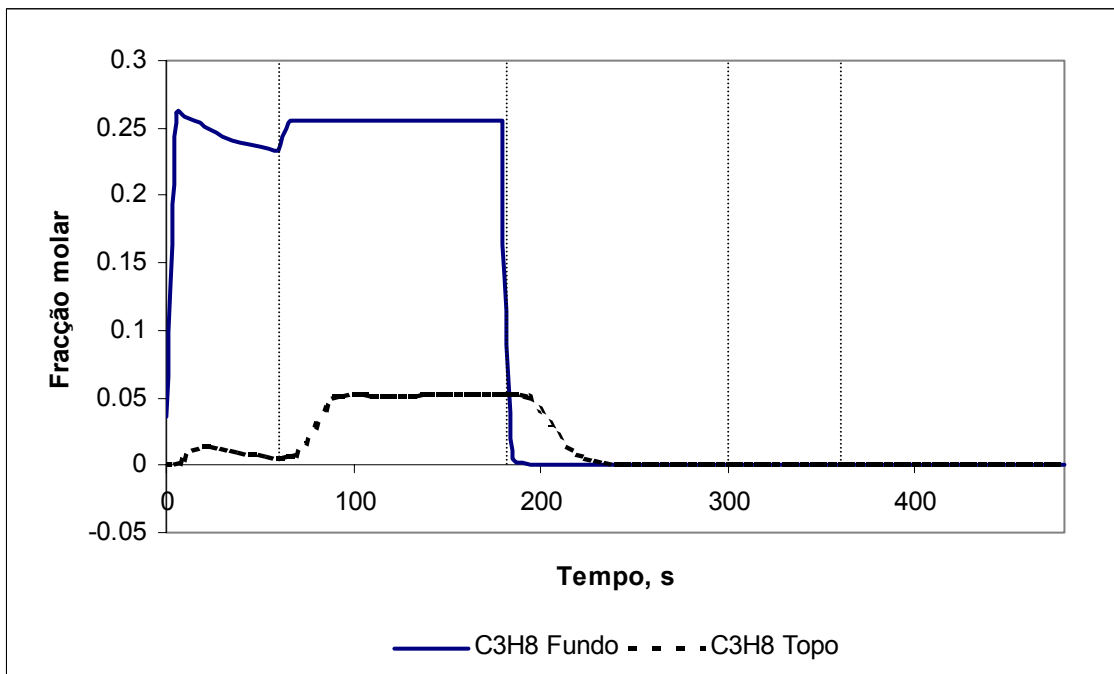


Figura 7.5 – Fração molar de propano no fundo e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 .

A Figura 7.6 apresenta a temperatura em função do tempo no fundo, no meio e no topo do leito empacotado com VO_x/ZrO_2 durante os 10 primeiros ciclos, e a Figura 7.7 apresenta a temperatura em estado cíclico no fundo, no meio e no topo da coluna empacotada com VO_x/ZrO_2 . Observa-se a elevação da temperatura da ordem de 10K no fundo da coluna, com diminuição do pico de temperatura no topo da coluna.

Na Figura 7.8 mostra-se a velocidade em função do tempo, em estado cíclico, no fundo e no topo da coluna que utiliza $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$ como catalisador. Na 1ª etapa, observa-se o comportamento da velocidade do gás no fundo da coluna de um leito está sendo pressurizado. Na segunda etapa, no fundo da coluna observa-se que a velocidade se mantém constante durante a alimentação de reagentes, e no topo da coluna observa-se a saída de produto. Na 3ª etapa, há entrada de gás pelo fundo da coluna e saída de produto pelo topo da coluna. Na 4ª etapa, o fundo da coluna está fechado e há a retirada de material pelo topo da coluna. Na 5ª etapa, não há passagem de gás pelo topo da coluna, e observa-se um pico de velocidade no fundo da coluna, indicando a retirada de produto em sentido descendente.

A Figura 7.9 apresenta o caudal molar de propileno e propano em estado cíclico, em função do tempo, na saída da coluna com catalisador $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$. Na primeira etapa não há saída de gás pelo topo da coluna. Na segunda etapa observa-se grande retirada de propano e uma pequena retirada de propileno. Na 3ª etapa há diminuição da quantidade de propano à saída da coluna. Nas etapas 4 e 5 há uma pequena produção de propileno.

Na Figura 7.10 apresenta-se a fracção molar de propileno em função do tempo, em estado cíclico, no fundo e no topo da coluna para $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$. No início da 1ª etapa a fracção molar de propileno é maior na entrada do que na saída, mas após 10s a fracção molar do propileno na saída da coluna é maior do que na entrada. Na 2ª etapa, observa-se que houve produção de propileno no topo da coluna. Na 3ª etapa, há injeção de propileno no fundo da coluna para fazer a purga de propano, e observa-se que há adsorção de propileno no leito. Na 4ª etapa, há maior quantidade de propileno no fundo da coluna, e há remoção de propileno pelo topo da coluna. Na 5ª etapa observa-se a retirada de propileno pelo fundo da coluna.

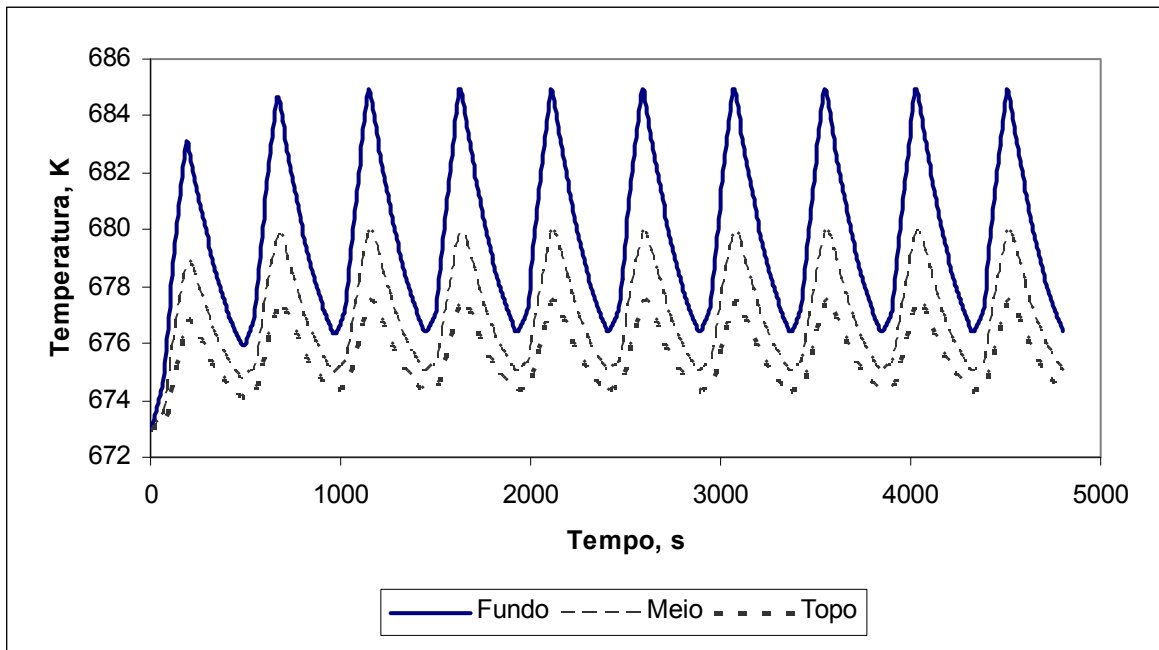


Figura 7.6 – Temperatura no fundo, no meio e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 durante os 10 primeiros ciclos.

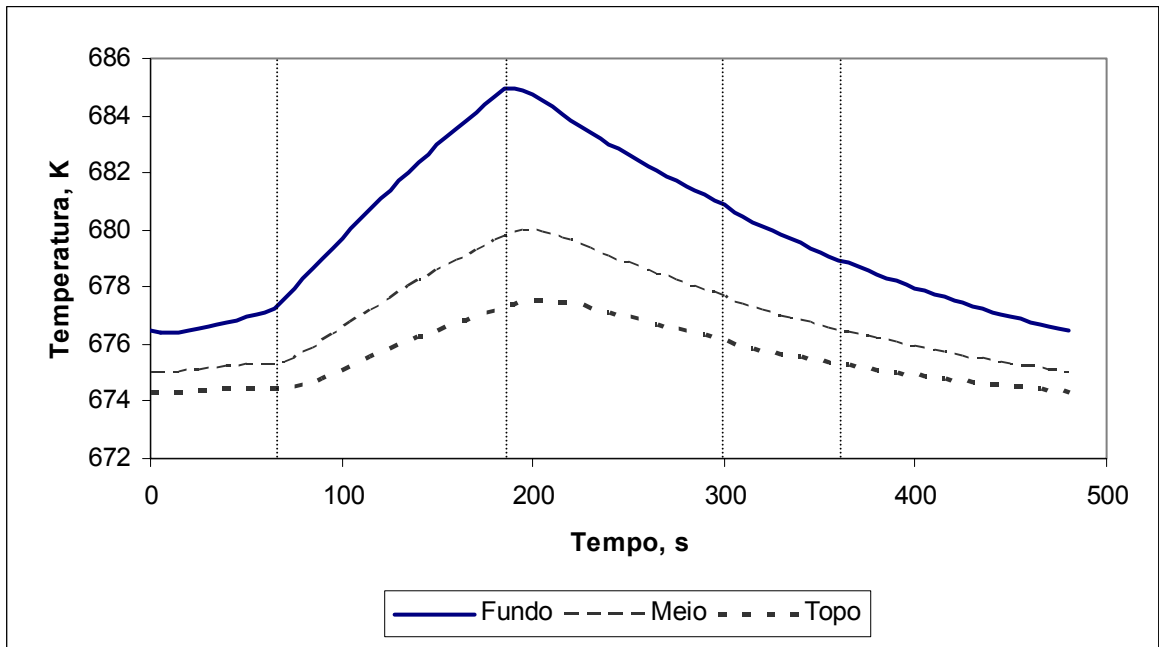


Figura 7.7 – Temperatura no fundo, no meio e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 em estado cíclico.

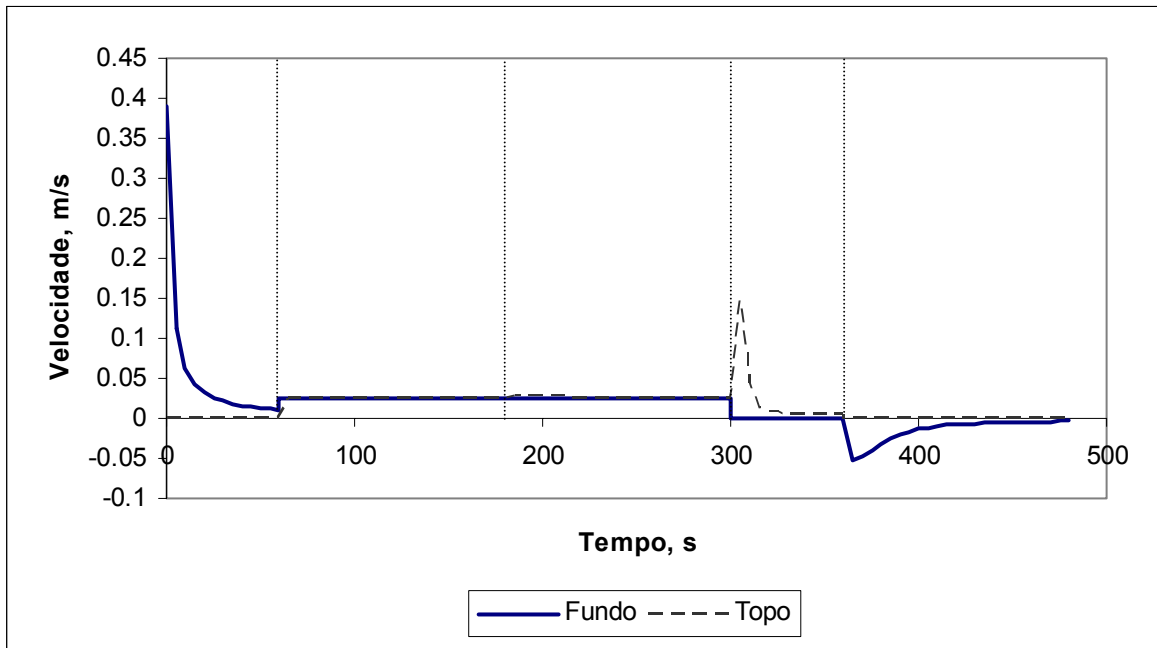


Figura 7.8 – Velocidade no fundo e no topo da coluna para $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$.

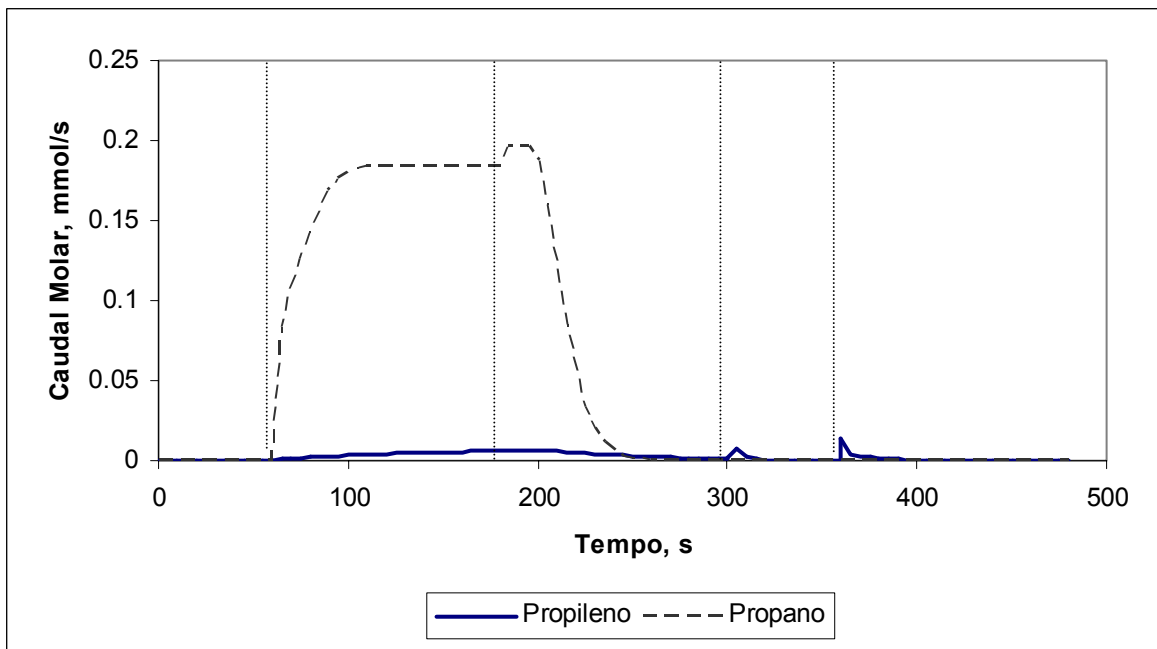


Figura 7.9 – Caudal molar para propileno e propano na saída da coluna para $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$.

Na Figura 7.11 apresenta-se a fracção molar de propano em estado cíclico no fundo e no topo da coluna que utiliza $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$ como catalisador. Observa-se na 1ª etapa o consumo de propano no fundo da coluna, para a formação de propileno. Na 2ª etapa observa-se que o propano começa a romper na coluna e na 3ª etapa observa-se que não há propano na composição do gás que entra pelo fundo da coluna, o qual é removido completamente até o final da etapa pelo topo da coluna. Na 4ª e na 5ª etapa não se observa a presença de propano na coluna.

A Figura 7.12 apresenta a história de temperatura no fundo, no meio e no topo do leito empacotado com $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$ durante os 10 primeiros ciclos, e a Figura 7.13 apresenta a evolução temporal da temperatura em estado cíclico no fundo, no meio e no topo da coluna empacotada com $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$. Observa-se que a elevação da temperatura é de apenas 0.5 K em todo o ciclo, podendo-se considerar uma temperatura constante analisando-se em uma escala mais ampla.

Na Figura 7.14 apresenta-se a velocidade em estado cíclico no fundo e no topo de uma coluna empacotada com WO_x/ZrO_2 como catalisador. Na 1ª etapa, o comportamento da velocidade do gás no fundo da coluna é de um leito que está sendo pressurizado, estando o topo da coluna fechado. Na segunda etapa, observa-se que a velocidade se mantém constante no fundo da coluna durante a alimentação de reagentes, e observa-se a saída de produto no topo da coluna. Na 3ª etapa, observa-se que há entrada de gás pelo fundo da coluna e saída de produto pelo topo da coluna, e na 4ª etapa, o fundo da coluna está fechado e o produto é retirado pelo topo da coluna. Na 5ª etapa, o topo da coluna está fechado, e observa-se a retirada de produto pelo fundo da coluna.

Apresenta-se na Figura 7.15 o caudal molar para propileno e propano em estado cíclico na saída da coluna que utiliza WO_x/ZrO_2 como catalisador. Na primeira etapa a coluna se encontra fechada e não há saída de gás pelo topo. Na segunda etapa há grande retirada de propano e uma pequena retirada de propileno. Na 3ª etapa há a diminuição da quantidade de propano à saída da coluna, e as etapas 4 e 5 apresentam uma pequena produção de propileno.

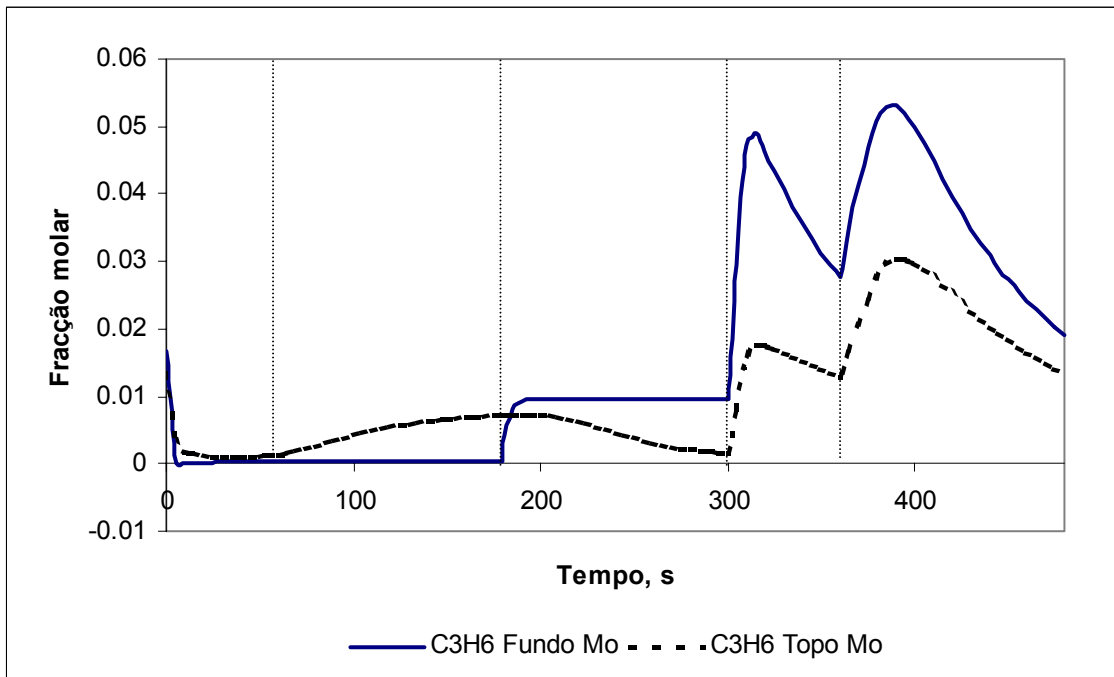


Figura 7.10 – Fração molar de propileno no fundo e no topo da coluna com MoO_x/ZrO₂.

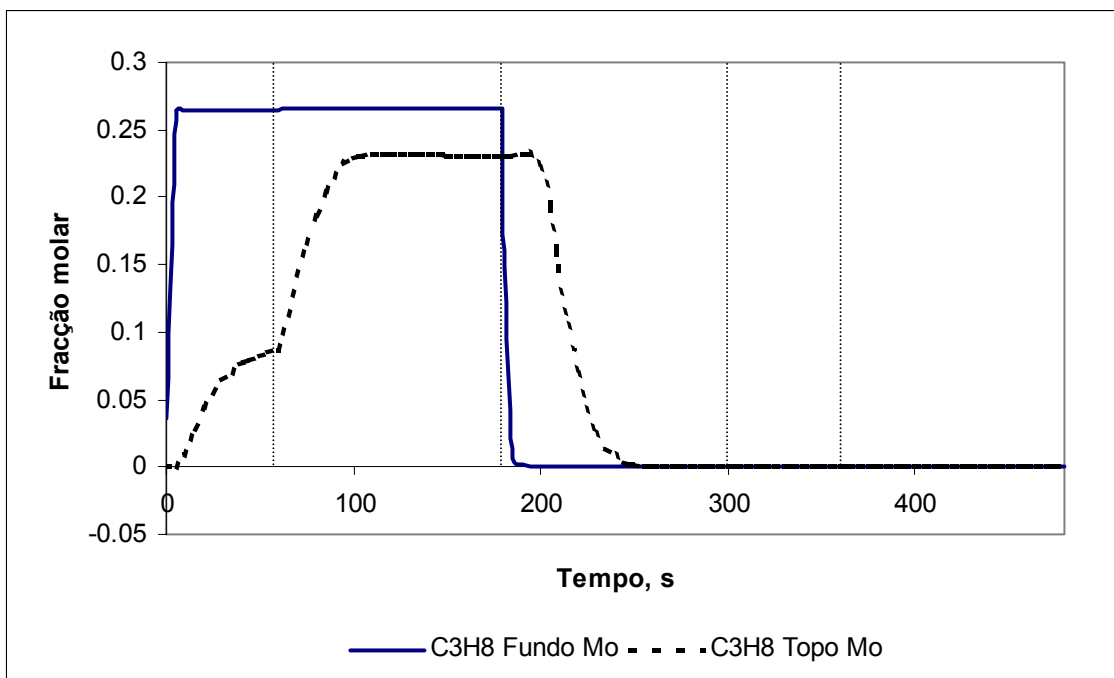


Figura 7.11 – Fração molar de propano no fundo e no topo da coluna com MoO_x/ZrO₂.

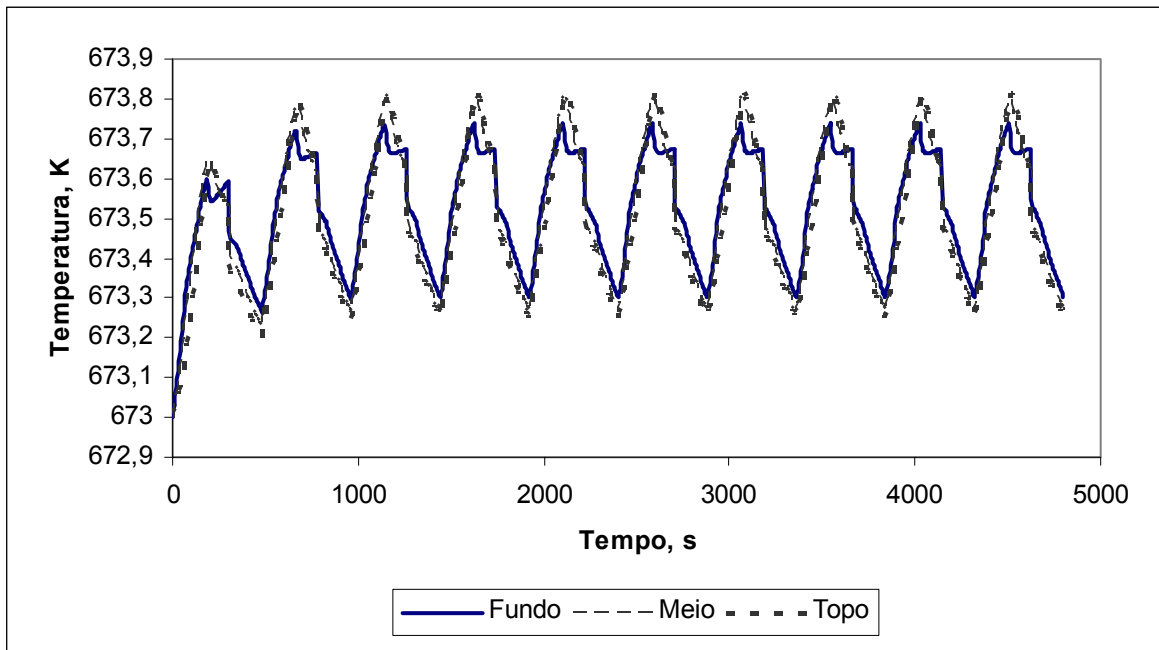


Figura 7.12 – Temperatura no fundo, no meio e no topo da coluna para $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$ durante os 10 primeiros ciclos.

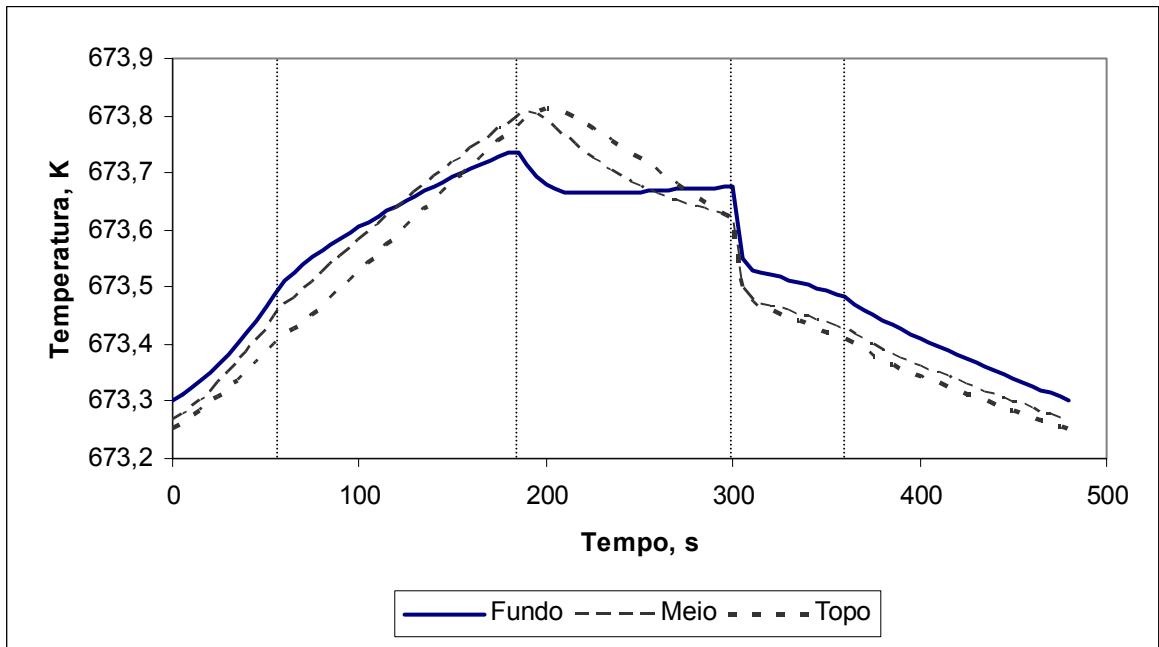


Figura 7.13 – Temperatura no fundo, no meio e no topo da coluna para $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$ em estado cíclico.

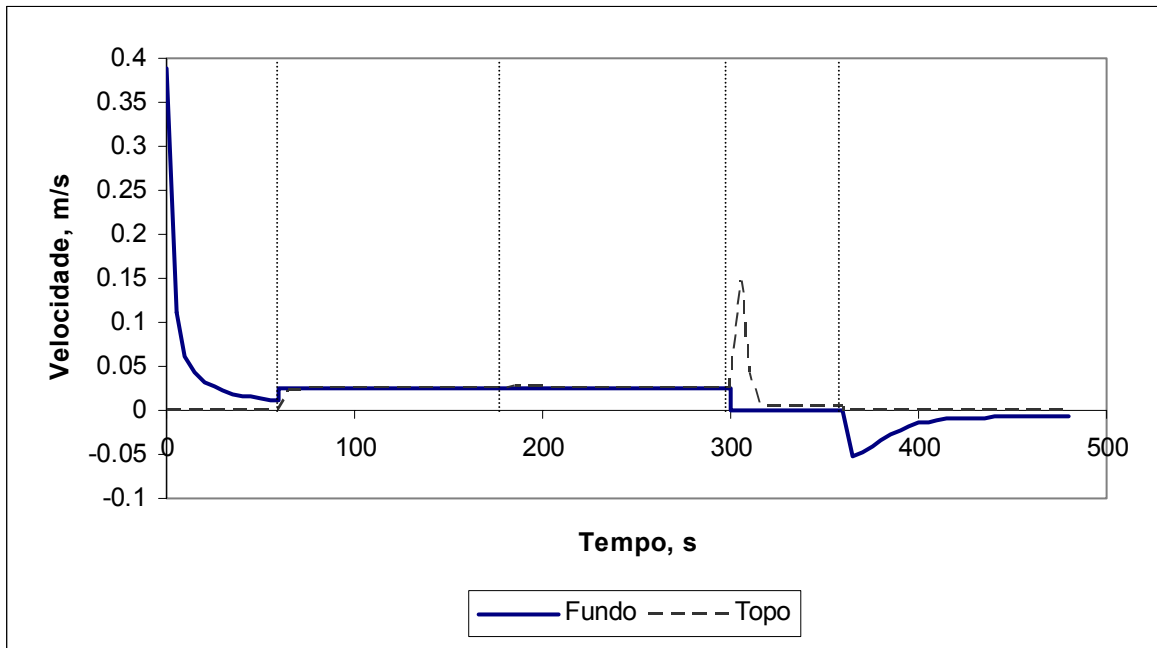


Figura 7.14 – Velocidade no fundo e no topo da coluna para WO_x/ZrO_2 .

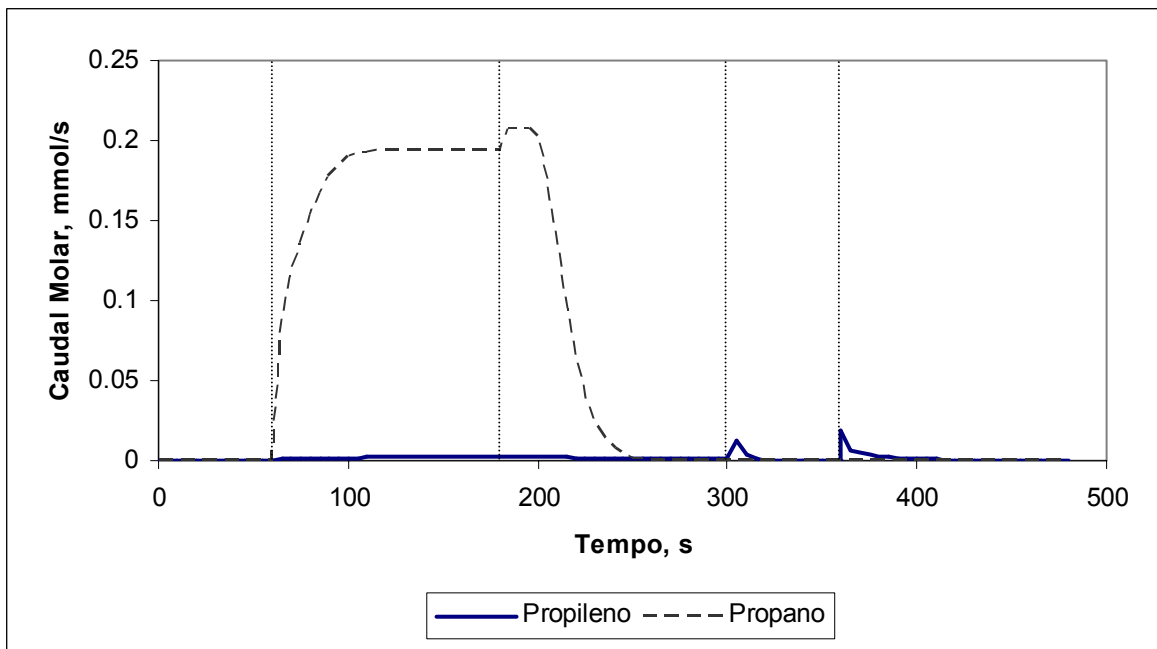


Figura 7.15 – Caudal molar para propileno e propano na saída da coluna para WO_x/ZrO_2 .

Na Figura 7.16 apresenta-se a história da fracção molar de propileno em estado cíclico no fundo e no topo da coluna com catalisador WO_x/ZrO_2 . No início da 1ª etapa observa-se que a fracção molar de propileno é maior na entrada do que na saída. Na 2ª etapa, observa-se que houve pequena perda de propileno no topo da coluna. Na 3ª etapa, há injeção de propileno no fundo da coluna para fazer a purga de propano, e observa-se que há adsorção de propileno no leito. Na 4ª etapa, há maior quantidade de propileno no fundo da coluna, e há remoção de propileno pelo topo da coluna. Na 5ª etapa observa-se a retirada de propileno pelo fundo da coluna.

Na Figura 7.17 apresenta-se a fracção molar de propano em estado cíclico no fundo e no topo da coluna empacotada com WO_x/ZrO_2 como catalisador. Na 1ª etapa, observa-se o consumo de propano no fundo da coluna, para a formação de propileno. Na 2ª etapa observa-se que o propano começa a romper na coluna e na 3ª etapa observa-se que não há propano na composição do gás que entra pelo fundo da coluna, o qual é removido completamente até o final da etapa pelo topo da coluna. Na 4ª e na 5ª etapa não há propano na coluna.

A Figura 7.18 apresenta a evolução da temperatura no fundo, no meio e no topo do leito empacotado com WO_x/ZrO_2 durante os 10 primeiros ciclos. Observa-se uma elevação mínima da temperatura, da ordem de 0.3K, podendo-se considerar uma temperatura constante se se analisar em uma escala mais ampla.

A Figura 7.19 apresenta a história da temperatura em estado cíclico no fundo, no meio e no topo da coluna empacotada com WO_x/ZrO_2 .

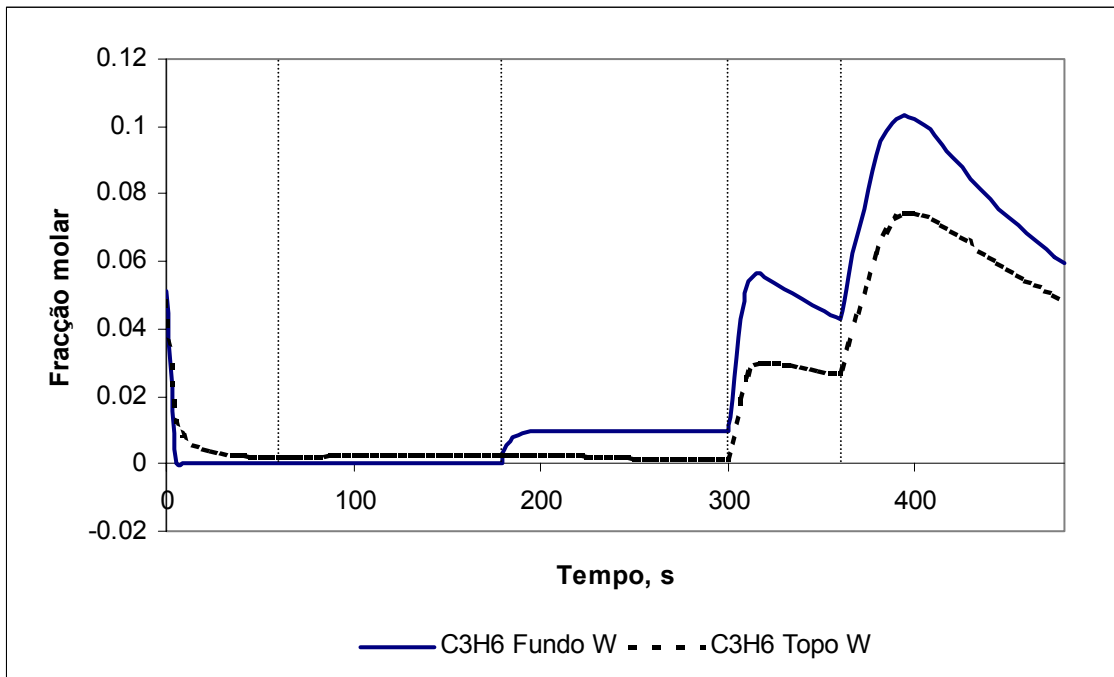


Figura 7.16 – Fração molar de propileno no fundo e no topo da coluna para WO_x/ZrO_2 .

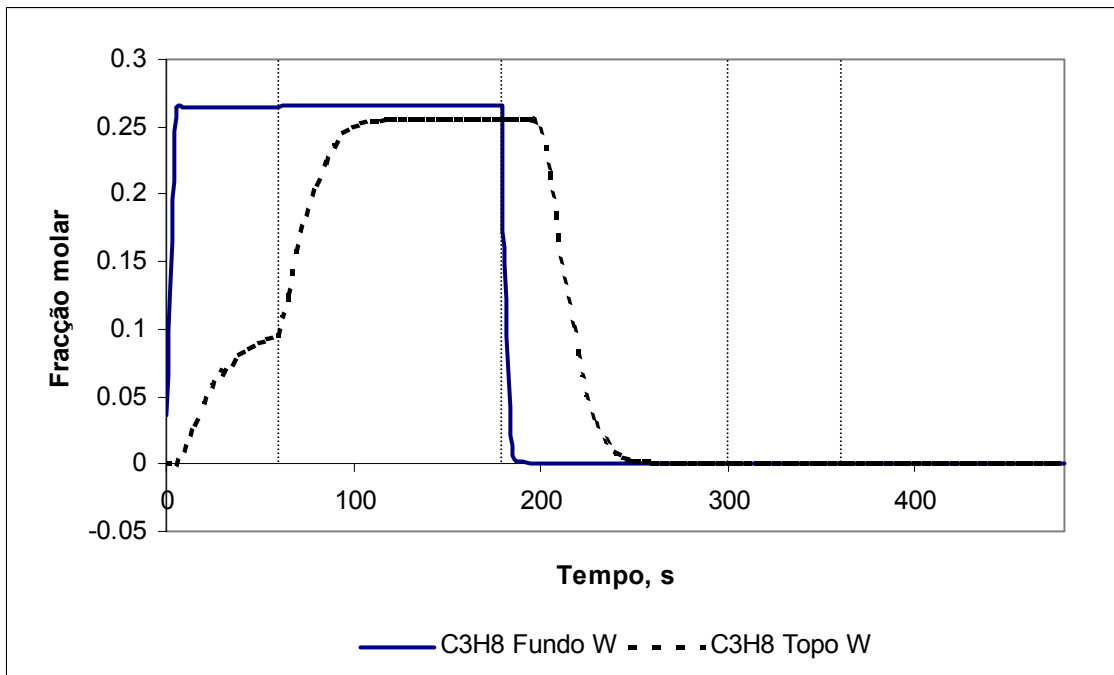


Figura 7.17 – Fração molar de propano no fundo e no topo da coluna para WO_x/ZrO_2 .

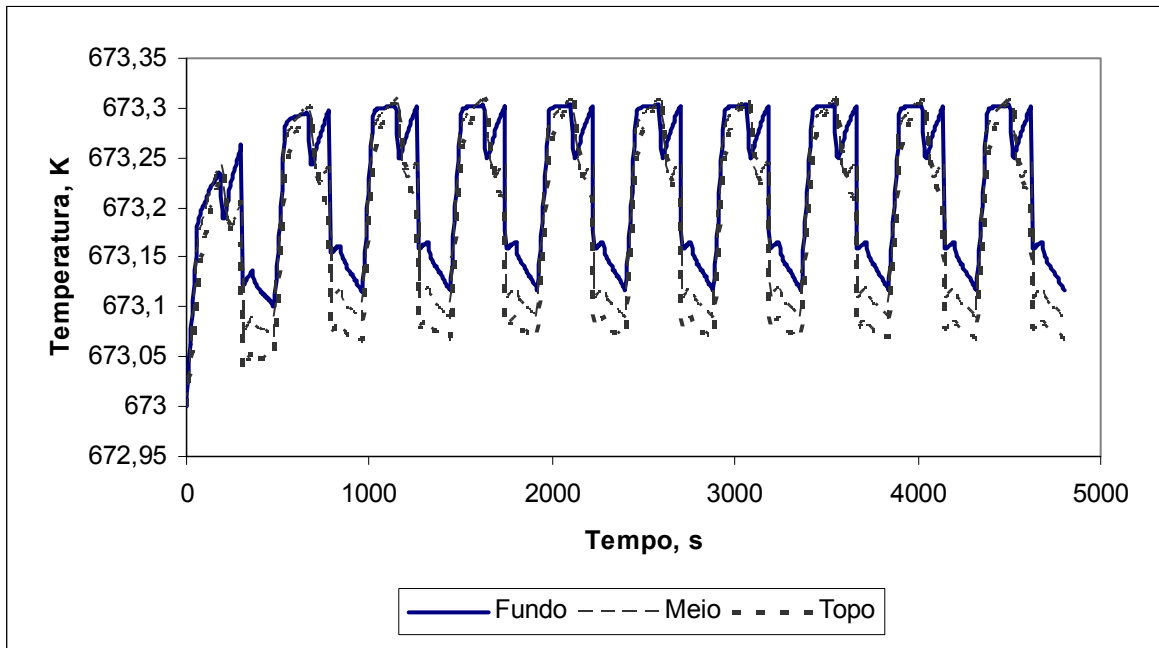


Figura 7.18 – Temperatura no fundo, no meio e no topo da coluna para WO_x/ZrO_2 durante os 10 primeiros ciclos.

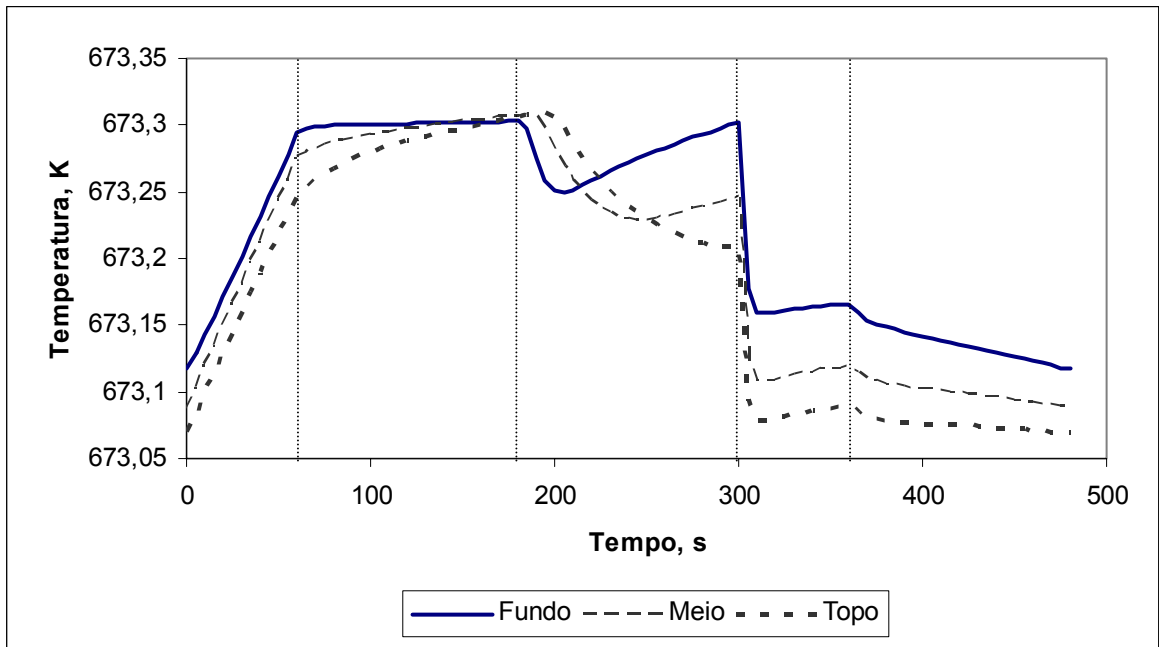


Figura 7.19 – Temperatura no fundo, no meio e no topo da coluna para WO_x/ZrO_2 em estado cíclico.

A Figura 7.20, compara os resultados simulados do caudal molar de propileno em estado cíclico para os três catalisadores MO_x/ZrO_2 ($M = \text{V}, \text{Mo}$ ou W); a retirada de propileno dá-se em dois momentos principais, na etapa 2 e na etapa 5. Na etapa 2 a saída indesejável de propileno aumenta na seqüência $\text{W} < \text{Mo} < \text{V}$ e na etapa 5 a produção de propileno aumenta na seqüência $\text{V} < \text{Mo} < \text{W}$. Estes resultados mostram que é necessário usar uma maior razão adsorvente/catalisador para evitar a saída de propileno na etapa 2.

A produção de propileno está em acordo com o que está se consumindo de propano, mostrado na Figura 7.21, que compara os resultados simulados do caudal molar de propano em estado cíclico na saída da coluna.

Os resultados para a fracção molar de propileno em estado cíclico no fundo da coluna (Figura 7.22) e no topo da coluna (Figura 7.23) estão em acordo com os resultados dos caudais molares. Da mesma forma, os caudais molares para o propano em estado cíclico estão de acordo com a fracção molar de propano obtido no fundo da coluna (Figura 7.24) e no topo da coluna (Figura 7.25).

A influência da temperatura pode ser analisada através da comparação entre as Figuras 7.9, 7.13 e 7.19, as quais apresentam as temperaturas no fundo, meio e topo da coluna para V , Mo e W , respectivamente, pode-se observar um comportamento diferente para os três catalisadores, indicando maior elevação da temperatura para VO_x/ZrO_2 , em relação aos demais catalisadores. O aumento na temperatura $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2 < \text{MoO}_x/\text{ZrO}_2 < \text{VO}_x/\text{ZrO}_2$ se dá em sentido inverso ao aumento da energia de activação (Chen et. al, 2000) $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 < \text{MoO}_x/\text{ZrO}_2 < \text{WO}_x/\text{ZrO}_2$, mostrando maior produção de propileno com o catalisador VO_x/ZrO_2 .

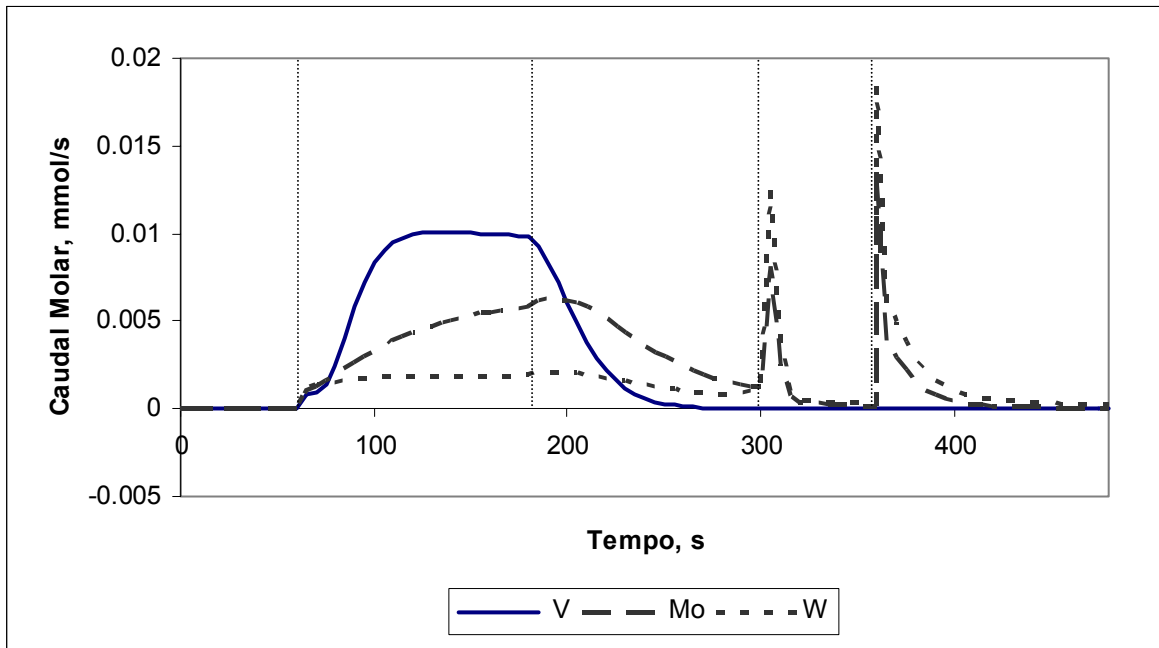


Figura 7.20 – Caudal molar de propileno na saída da coluna para MO_x/ZrO_2 . (V, Mo, W)

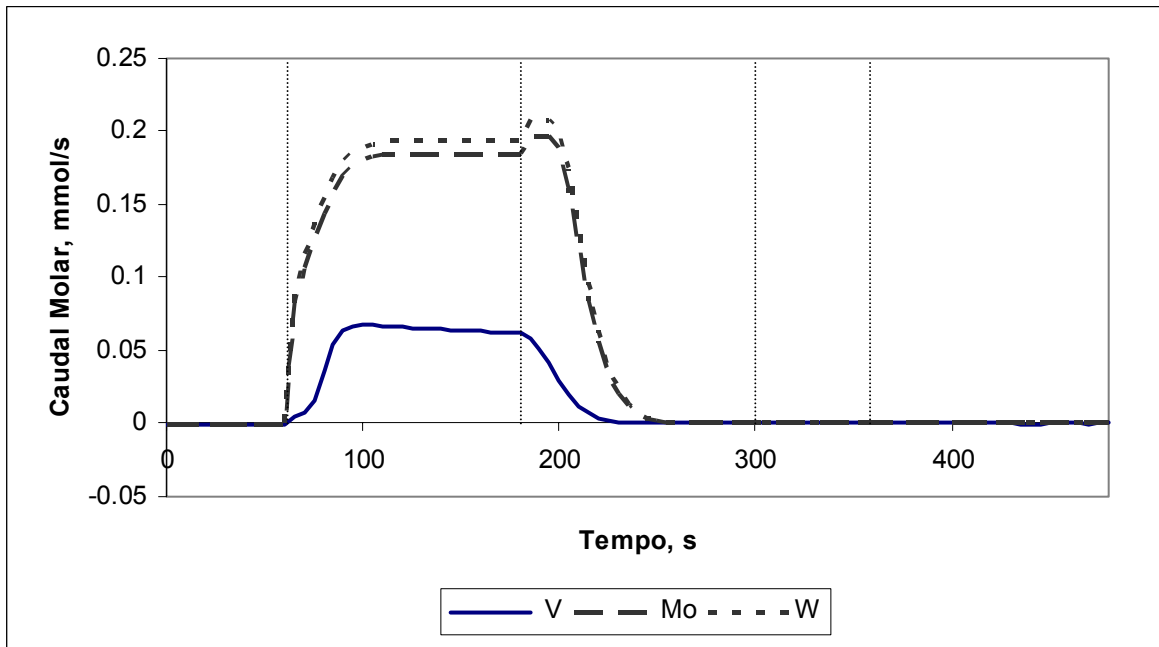


Figura 7.21 – Caudal molar de propano na saída da coluna para MO_x/ZrO_2 . (V, Mo, W)

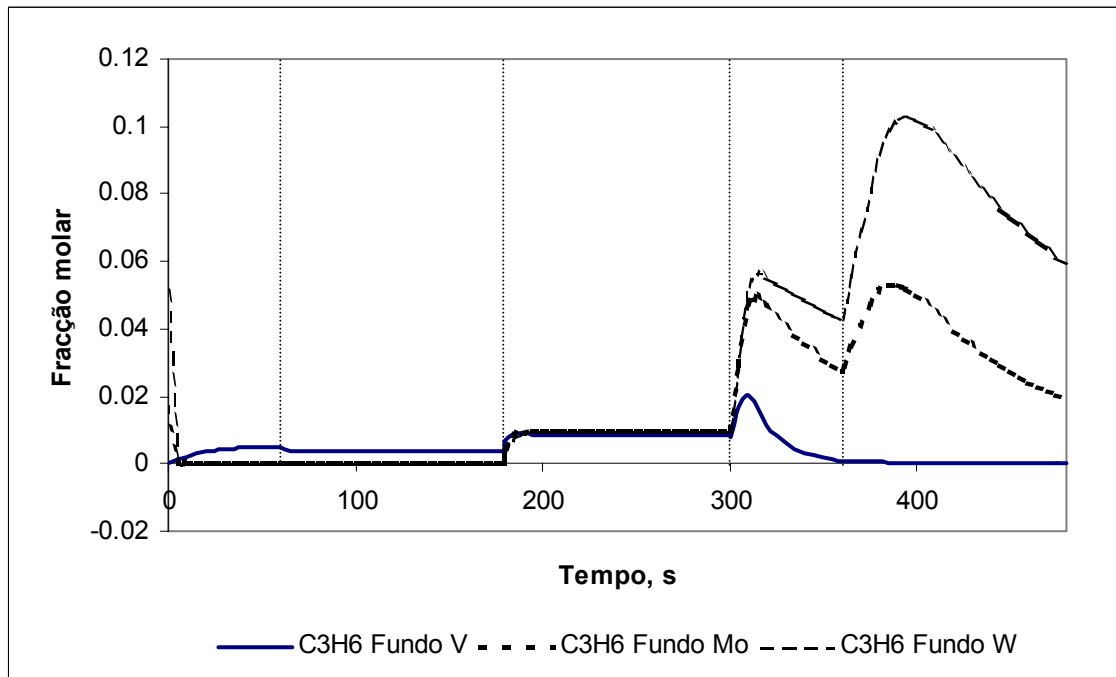


Figura 7.22 – Fracção molar de propileno no fundo da coluna para MO_x/ZrO_2 . (V, Mo, W)

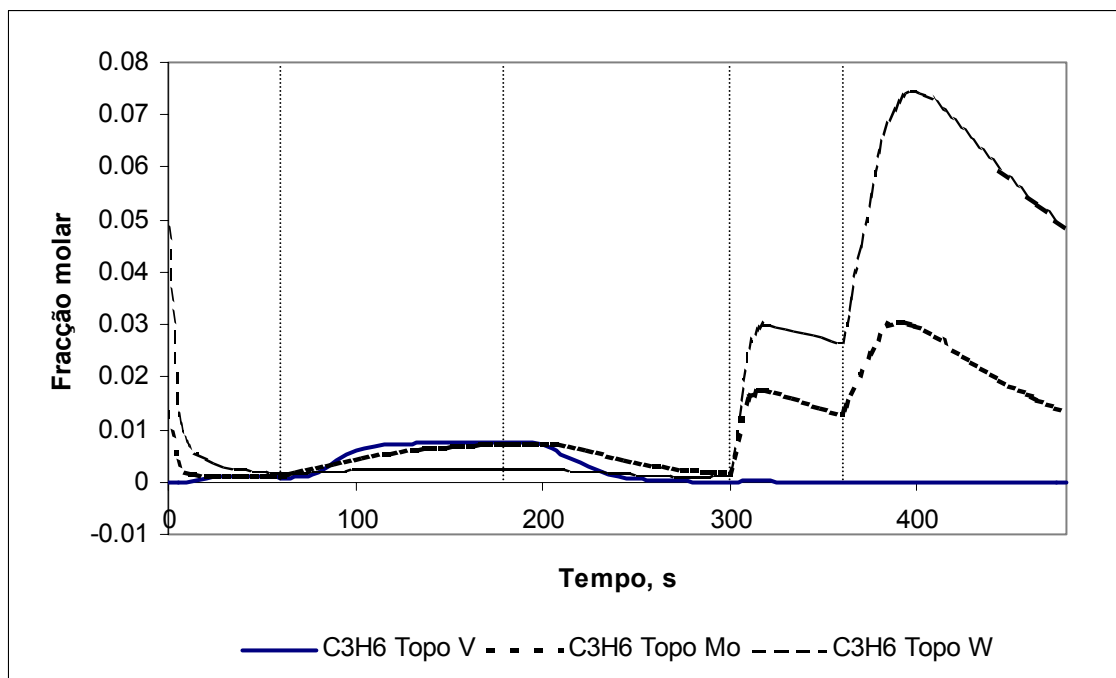


Figura 7.23 – Fracção molar de propileno no topo da coluna para MO_x/ZrO_2 . (V, Mo, W)

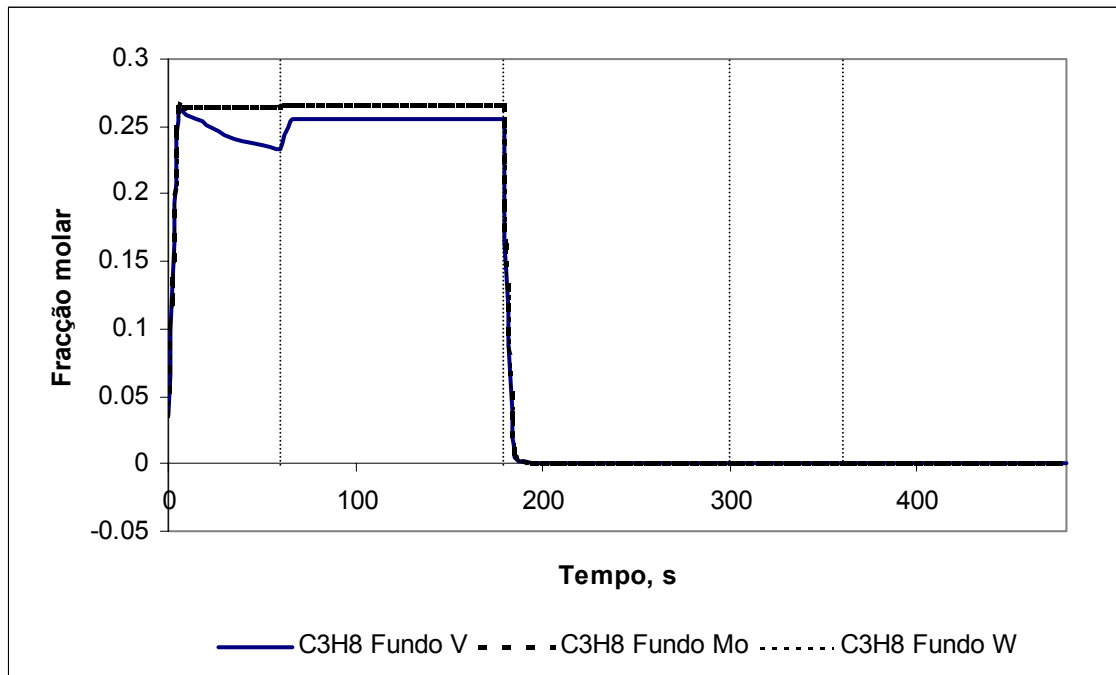


Figura 7.24 – Fracção molar de propano no fundo da coluna para MO_x/ZrO₂. (V, Mo, W)

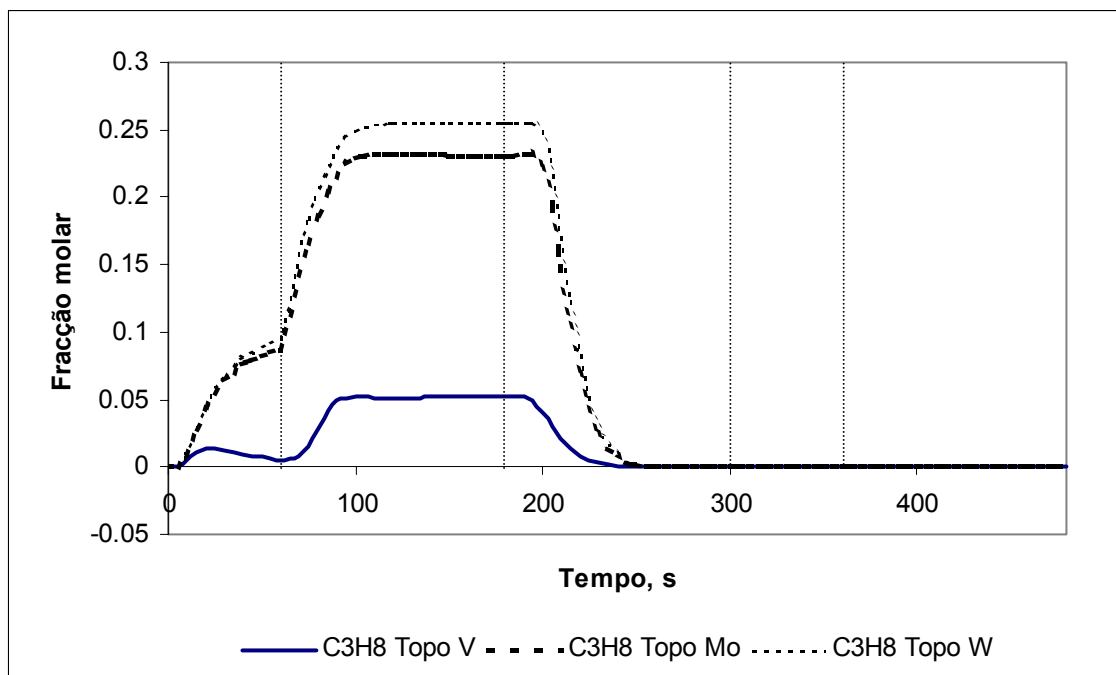


Figura 7.25 – Fracção molar de propano no topo da coluna para MO_x/ZrO₂. (V, Mo, W)

Como o catalisador com Vanádio apresentou melhor desempenho do que os demais, decidimos explorar qual seria a sua resposta para uma situação onde a relação adsorvente/catalisador favorecesse a separação da mistura propano/propileno.

Estudou-se, então, a situação onde se tem 9 partes de adsorvente para 1 parte de catalisador. Pode-se observar na Figura 7.26, que apresenta o caudal molar para propileno e propano na saída da coluna para VO_x/ZrO_2 , que nas etapas de produção de propileno (4 e 5) já não há contaminação com propano, sendo o propano recolhido nas etapas 2 e 3.

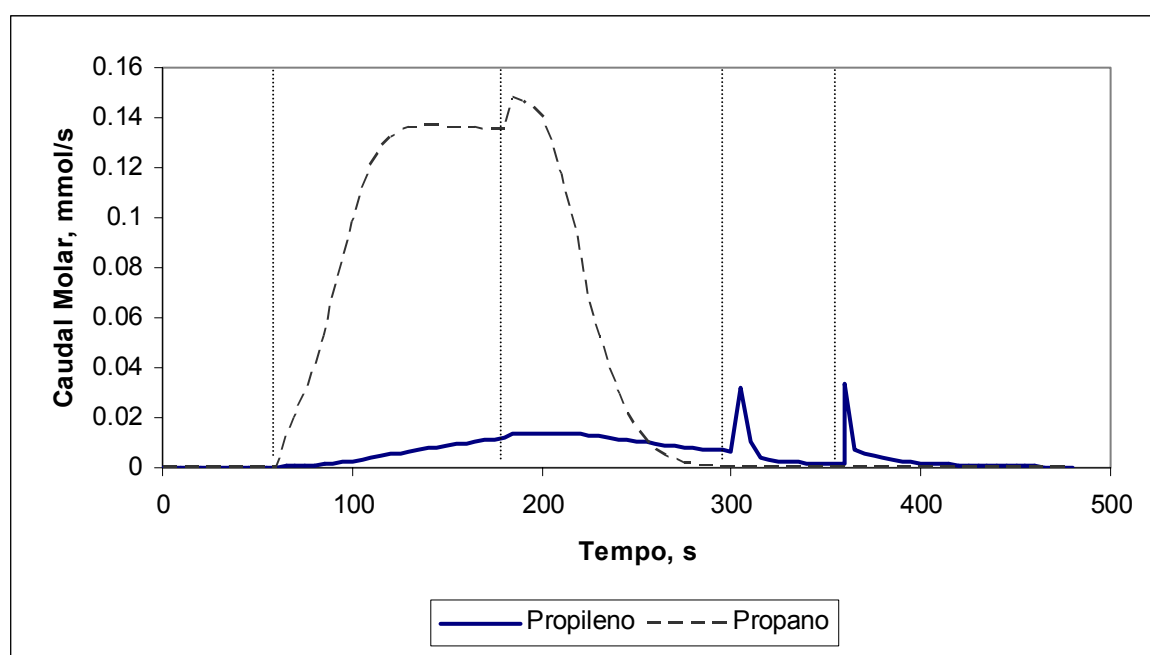


Figura 7.26 – Caudal molar para propileno e propano na saída da coluna para VO_x/ZrO_2 com 10% de catalisador e 90% de adsorvente.

Na Figura 7.27 apresenta-se a fracção molar de propileno no fundo e no topo da coluna, ficando mais evidente a produção de propileno nas etapas 4 e 5, ocorrendo ainda perda do mesmo nas etapas 2 e 3. A Figura 7.28 mostra a fracção molar de propano no fundo e no topo da coluna, com indicação clara de que o propano é completamente removido nas etapas 2 e 3. A Figura 7.29 apresenta a temperatura no fundo, no meio e no topo da coluna durante os 10 primeiros ciclos, e a Figura 7.30 apresenta a Temperatura em estado cíclico no fundo, no meio e no topo da coluna.

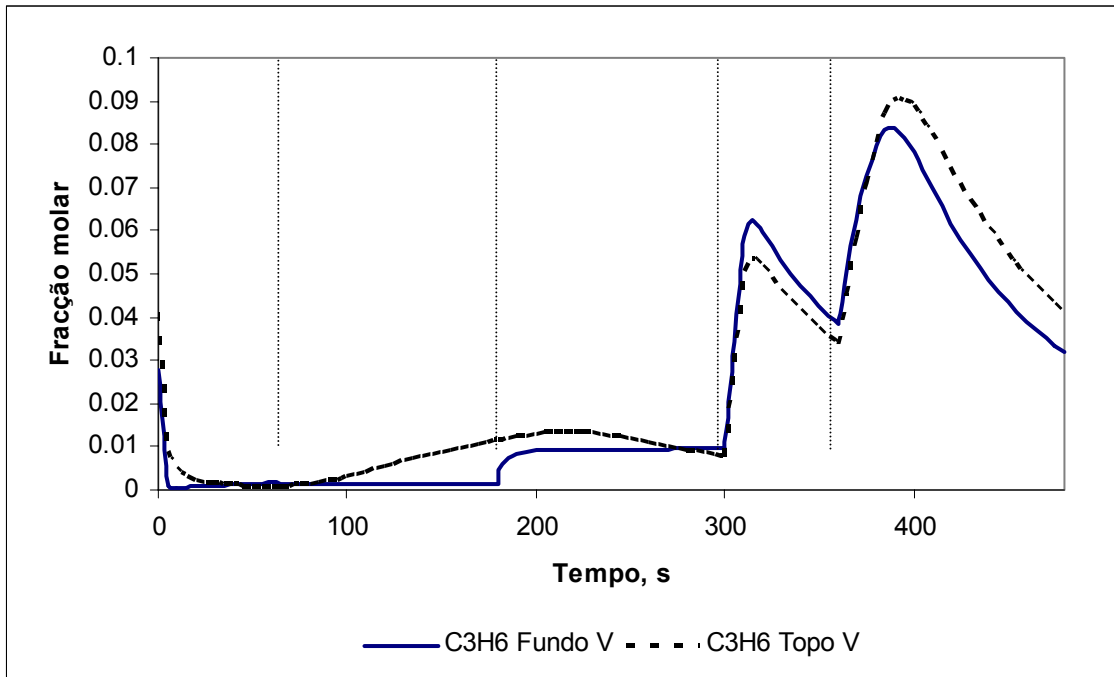


Figura 7.27 – Fração molar de propileno no fundo e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 com 10% de catalisador e 90% de adsorvente.

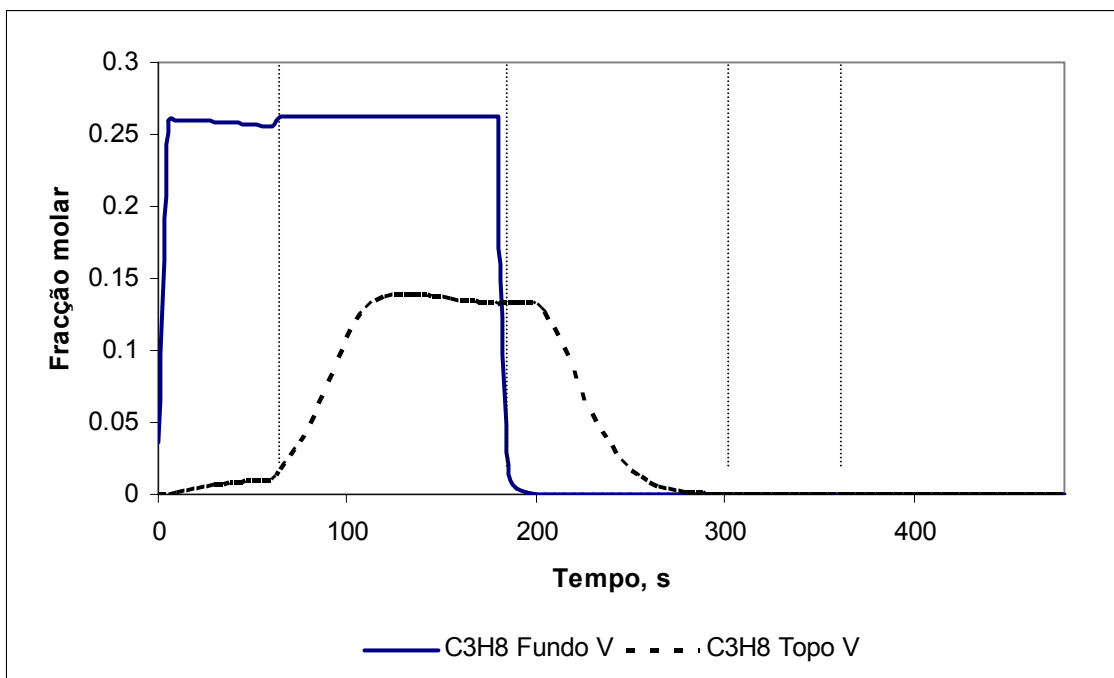


Figura 7.28 – Fração molar de propano no fundo e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 com 10% de catalisador e 90% de adsorvente.

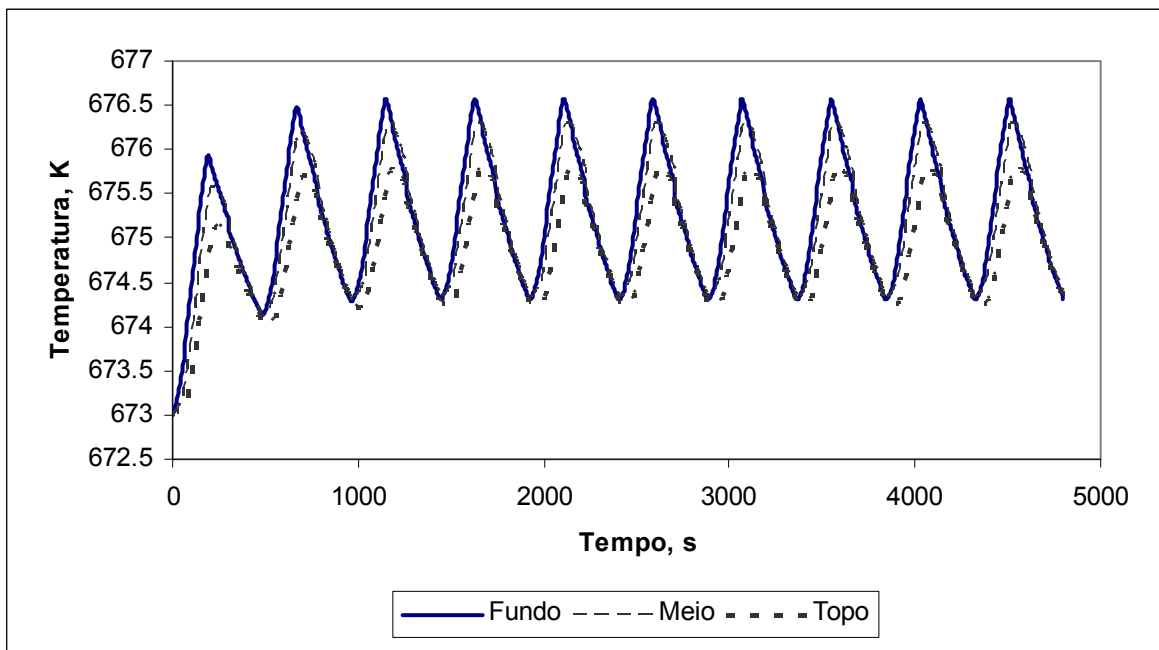


Figura 7.29 – Temperatura no fundo, no meio e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 durante os 10 primeiros ciclos, com 10% de catalisador e 90% de adsorvente.

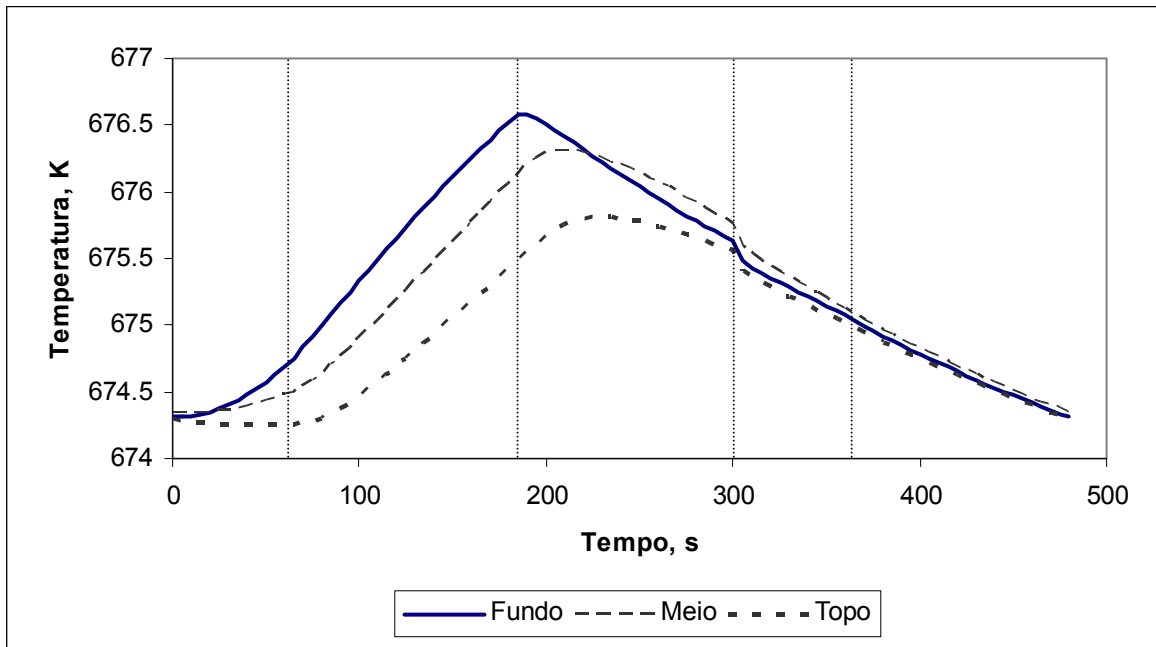


Figura 7.30 – Temperatura no fundo, no meio e no topo da coluna para VO_x/ZrO_2 em estado cíclico, com 10% de catalisador e 90% de adsorvente.

7.4 – Resultados Experimentais

7.4.1 – Leito Fixo

Para complementar o estudo computacional apresentado para reactores adsorativos com modulação da pressão, foram realizados experimentos utilizando-se o zeólito 4A como adsorvente e CuO/Al₂O₃ como catalisador.

Os experimentos consistiram em fazer passar uma alimentação com determinada composição de propano e oxigênio numa coluna empacotada com adsorvente e catalisador na proporção 50%/50% em peso. Os gases foram injetados no fundo da coluna e coletados na saída da coluna. A coluna utilizada nestes experimentos foi a mesma descrita nos capítulos anteriores, com 0.90 m de comprimento. A unidade experimental foi a mesma utilizada nos experimentos de PSA com algumas alterações operacionais apenas, tais como a remoção da garrafa de propileno e introdução de uma garrafa de ar como fonte de oxigênio, bem como as correspondentes alterações no programa de controlo da unidade.

Os experimentos foram realizados a 673K, à pressão de 5.0bar, e com a composição de cada mistura como indicada na Tabela 7.8, com as mesmas relações entre C₃H₈ e O₂ propostas por Al-Zahrani et al. (2000).

Tabela 7.8 – Composição da alimentação dos experimentos 1, 2 e 3.

Experimento	Caudal de O ₂ (SLPM)	Caudal de C ₃ H ₈ (SLPM)	Caudal de N ₂ (SLPM)	Caudal total (SLPM)
1	0.105	0.210	0.475	0.790
2	0.220	0.440	1.100	1.760
3	0.315	0.630	1.415	2.360

Apresentam-se a seguir os resultados experimentais obtidos.

Nas Figuras 7.31, 7.32 e 7.33 apresentam-se os resultados obtidos para a Fracção Molar experimental à saída da coluna para os Experimentos 1, 2 e 3, respectivamente. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas representam a média dos resultados.

Os resultados obtidos para as fracções molares de propileno, etileno, metano e etano devem ser lidos no eixo principal nestas figuras, enquanto que uma seta indica que os resultados para a fracção molar do propano devem ser lidos no eixo secundário.

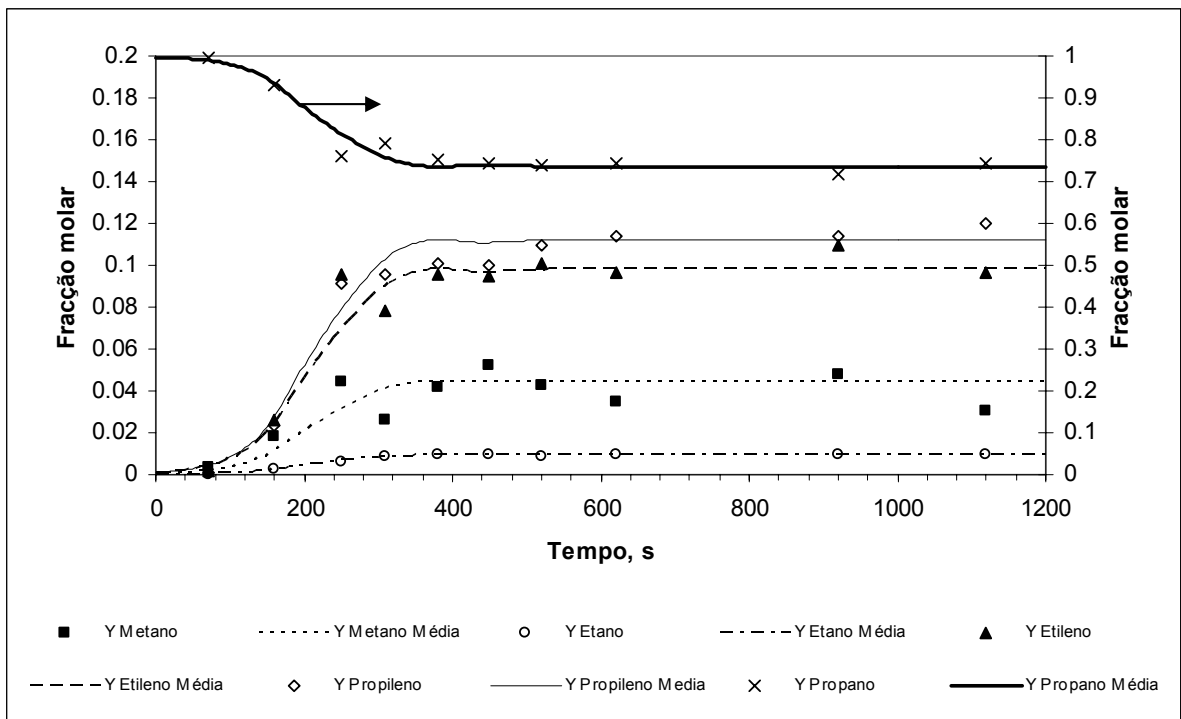


Figura 7.31 – Fração Molar experimental à saída da coluna para o Experimento 1 (Sem azoto)

Os resultados encontrados estão de acordo com os obtidos com a coluna pequena para a determinação da cinética da reacção (Capítulo 6), e sugerem que no mecanismo para a desidrogenação oxidativa do propano utilizando-se CuO/Al₂O₃ se possa estabelecer uma origem para o aparecimento de etano, metano, e etileno nos resultados:

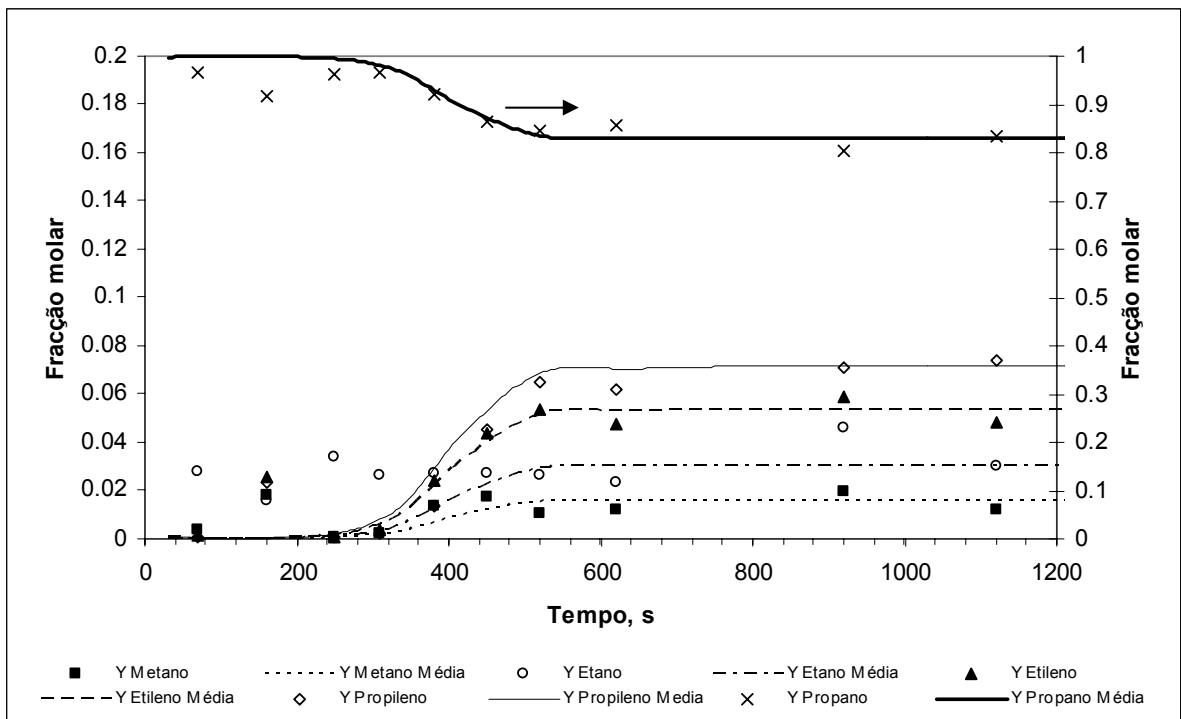
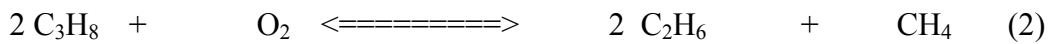
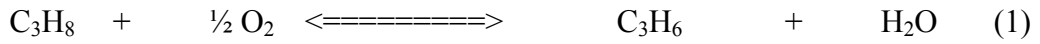


Figura 7.32 – Fração Molar experimental à saída da coluna para o Experimento 2 (Sem azoto)

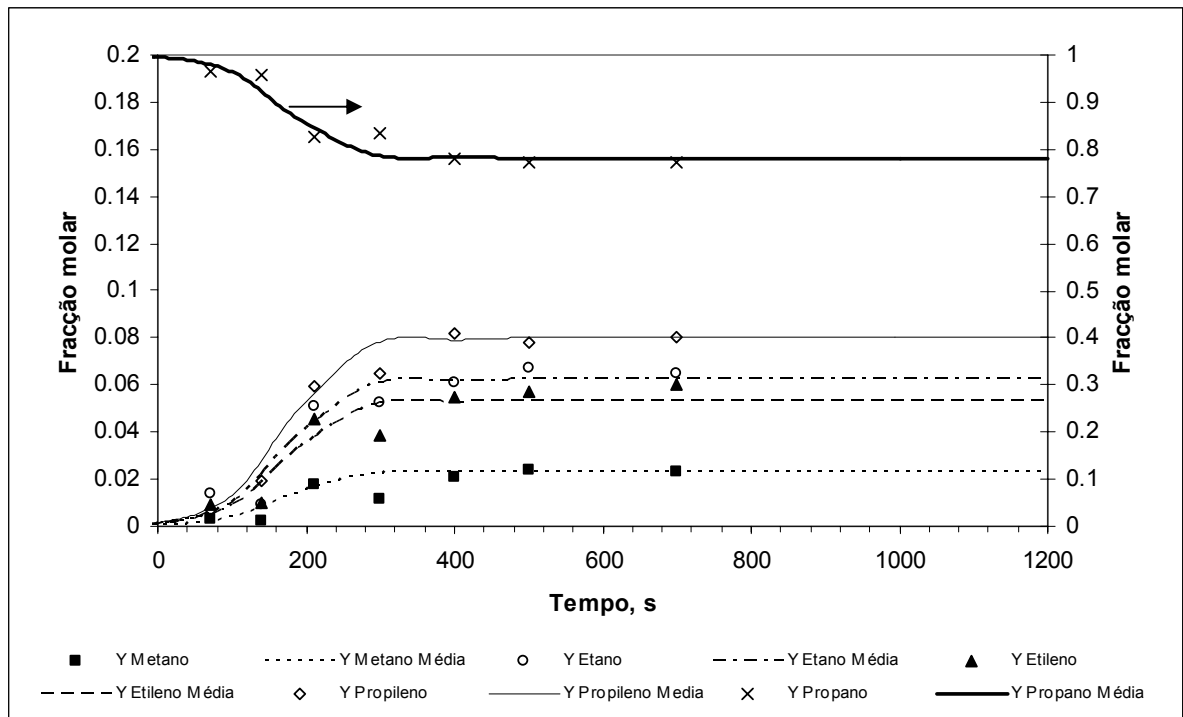


Figura 7.33 – Fração Molar experimental à saída da coluna para o Experimento 3 (Sem azoto)

Com o objectivo de simplificar a avaliação do comportamento do propileno e do etileno, que é o componente com maior composição depois do propileno, apresentar-se-á a seguir a avaliação destes experimentos sem que se considere a composição de etano e metano nos produtos.

Na Figura 7.34 apresenta-se a fração molar de propileno, etileno e propano isentos de azoto à saída da coluna em função do tempo para o experimento 1. Este foi um experimento onde o tempo foi mais longo para que se pudesse avaliar o comportamento do processo. Observa-se inicialmente que há diminuição da fração molar de propano até 0.85, para dar lugar à formação de propileno e etileno. As quantidades de propileno e etileno obtidas nesta reação são bem próximas, tendo-se obtido a fração molar de propileno igual a 0.08 e a de etileno igual a 0.06. Com a coleta dos gases de saída entre 7000s e 8000s, pode-se observar que o comportamento é semelhante ao encontrado a 1100s.

A temperatura medida, Figura 7.35, apresenta-se mais elevada no fundo da coluna e diminui conforme se aproxima do topo da coluna (905s, 2095s e 3400s).

Para uma melhor visualização da fração molar no experimento 1, fez-se a apresentação das duas regiões onde há coleta das amostras (Figuras 7.36 e 7.37). Observa-se que a ruptura dá-se em 450s (Figura 7.36).

O experimento 2 foi realizado com caudal molar total de 1.76SLPM, e apresenta tempo de ruptura de 250s (Figura 7.38), o que é compatível com os resultados obtidos no experimento 1 (450s) em virtude do experimento 1 ser realizado com caudal molar total de 0.79SLPM.

Ainda analisando a Figura 7.38, observa-se o abaixamento da fração molar de propano até 0.80 e uma produção quase que equimolar de propileno e etileno (0.10). Numa comparação com o experimento 1, observa-se maior conversão de propano e maior produção de propileno e etileno. Os resultados apresentados são isentos de azoto.

O tempo de saída do pico de temperatura medido no fundo da coluna (0.20m) foi de 285s, no meio da coluna (0.45m) em 650s e no topo da coluna (0.70m) foi em 1200s. Observa-se a diminuição da temperatura no sentido axial, sendo a mais alta temperatura no fundo da coluna (Figura 7.39).

O experimento 3, realizado a 2.36SLPM, apresenta tempo de ruptura 180s (Figura 7.40), observando-se o abaixamento da fração molar de propano até 0.85 e a fração molar de propileno igual a 0.09 e de etileno de 0.06. Os resultados apresentados são isentos de azoto.

O tempo em que o primeiro pico de temperatura aparece (0.20m) é de 60s (Figura 7.41), 100s no meio da coluna (0.45m), e 160s no topo da coluna (0.70m).

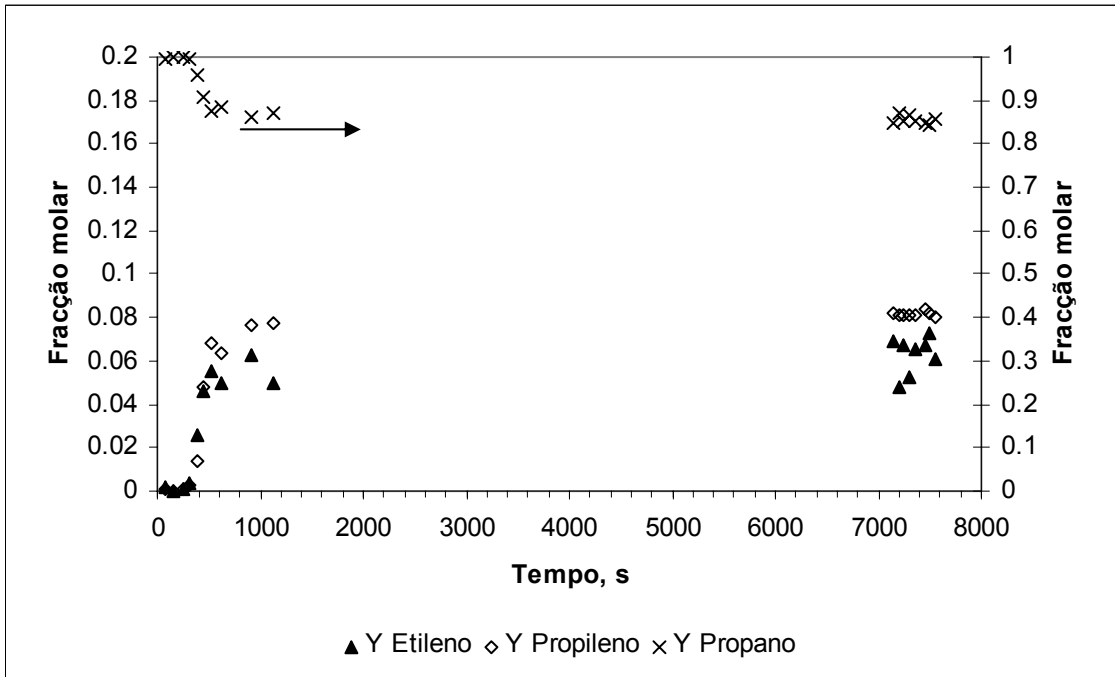


Figura 7.34 – Fração molar para Propileno, Etileno e Propano (eixo secundário) – Experimento 1 (0.79SLPM, 5bar, 673K, com 13.3% de oxigênio, 26.6% de propano e 60.1% de azoto na alimentação) Resultados em base livre de azoto

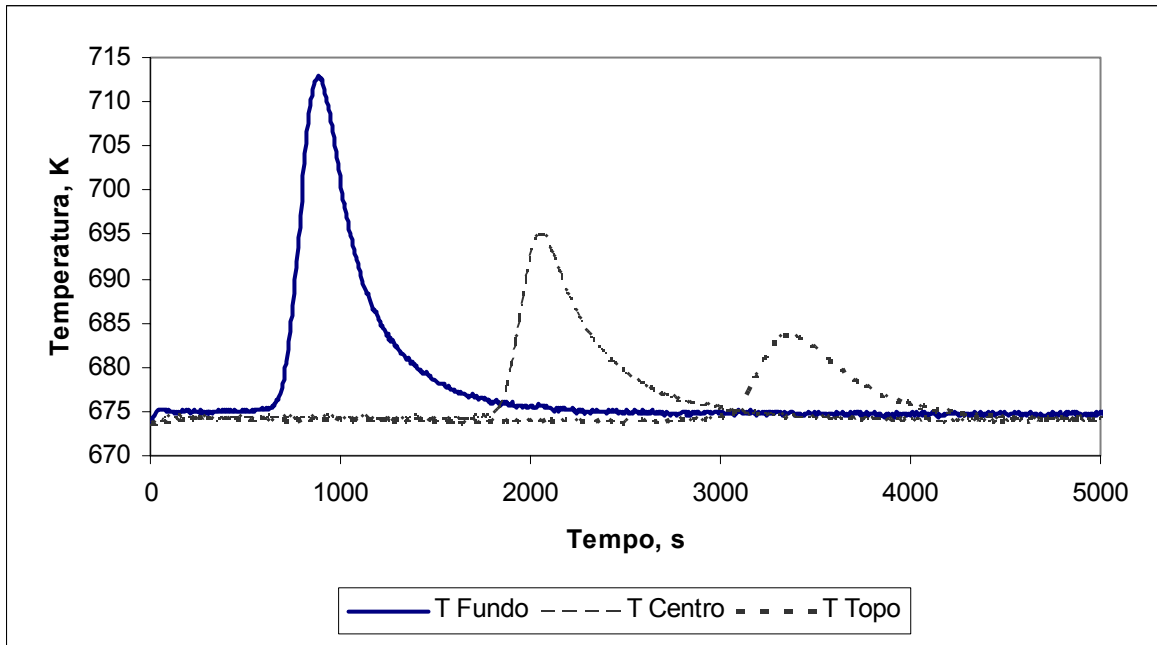


Figura 7.35 – Temperatura no fundo (0.20m), meio (0.45m) e topo (0.70m) da coluna – Experimento 1

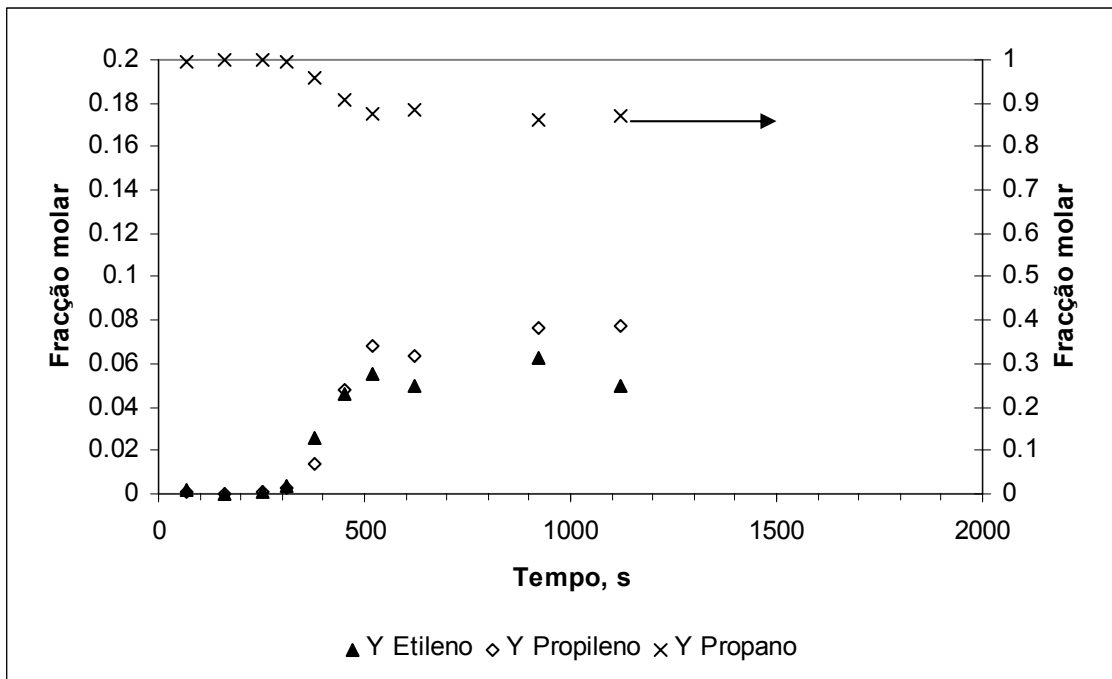


Figura 7.36 – Fração molar até 2000s para Propileno, Etileno e Propano (eixo secundário) – Experimento 1 (0.79SLPM, 5bar, 673K, com 13.3% de oxigênio, 26.6% de propano e 60% de azoto na alimentação) Resultados em base livre de azoto

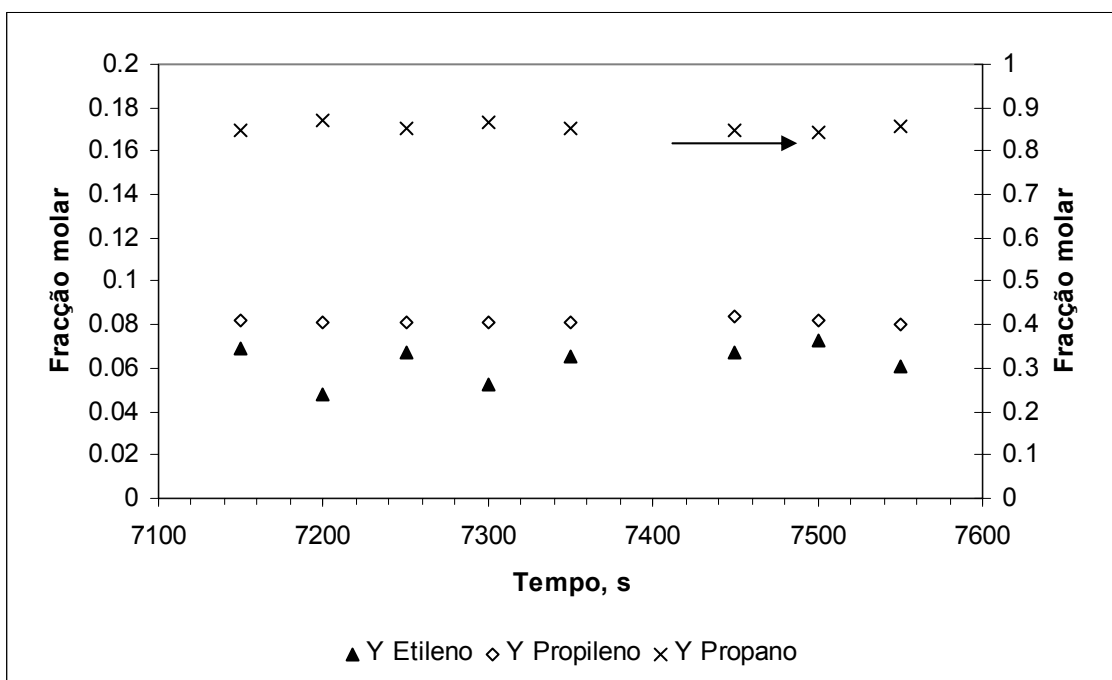


Figura 7.37 – Fração molar acima de 7100s para Propileno, Etileno e Propano (eixo secundário) – Experimento 1 (0.79SLPM, 5bar, 673K, com 13.3% de oxigênio, 26.6% de propano e 60% de azoto na alimentação) Resultados em base livre de azoto

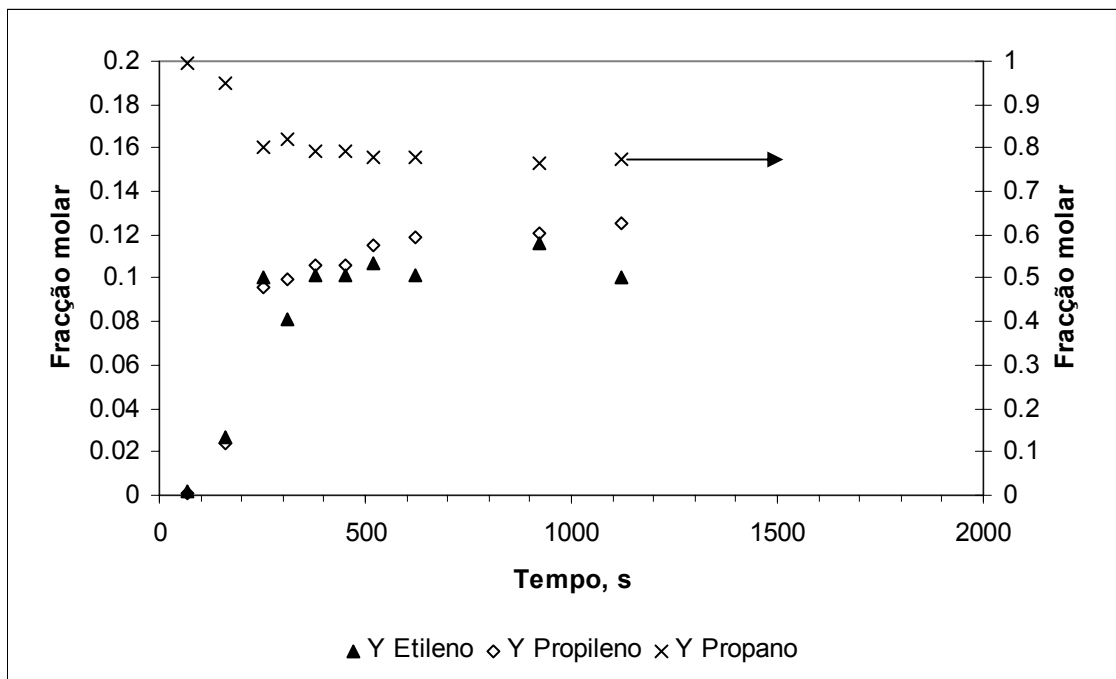


Figura 7.38 – Fração molar até 2000s para Propileno, Etileno e Propano (eixo secundário) – Experimento 2 (1.76SLPM, 5bar, 673K, com 12.5% de oxigênio, 25.0% de propano e 62.5% de azoto na alimentação) Resultados em base livre de azoto

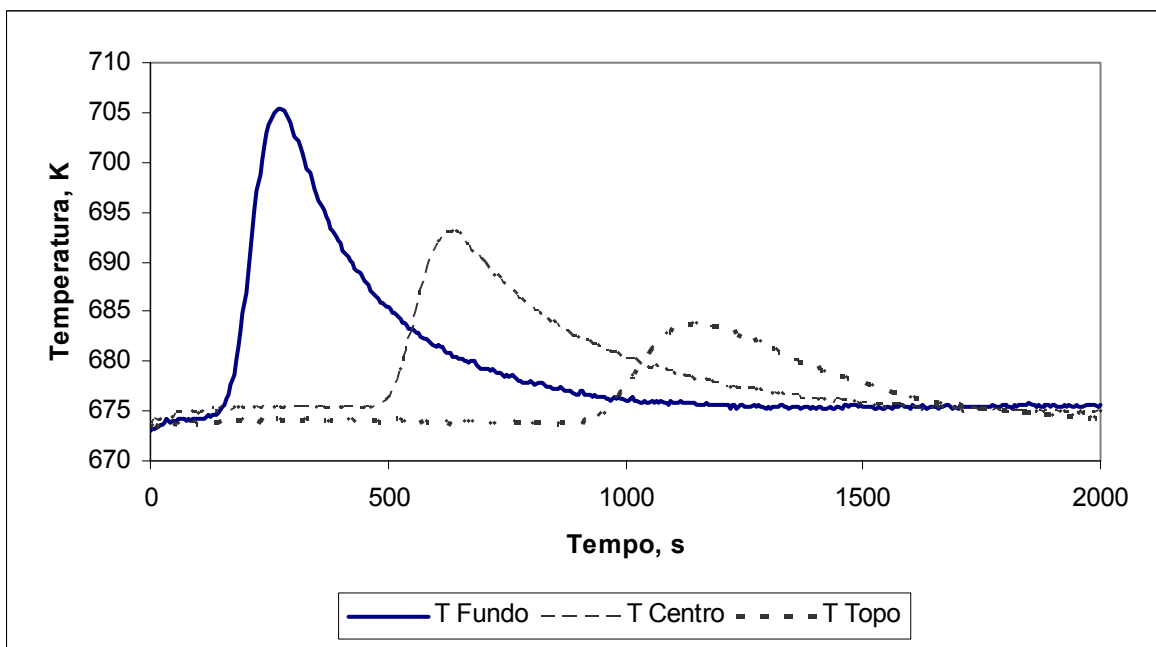


Figura 7.39 – Temperatura no fundo (0.20m), meio (0.45m) e topo (0.70m) da coluna – Experimento 2

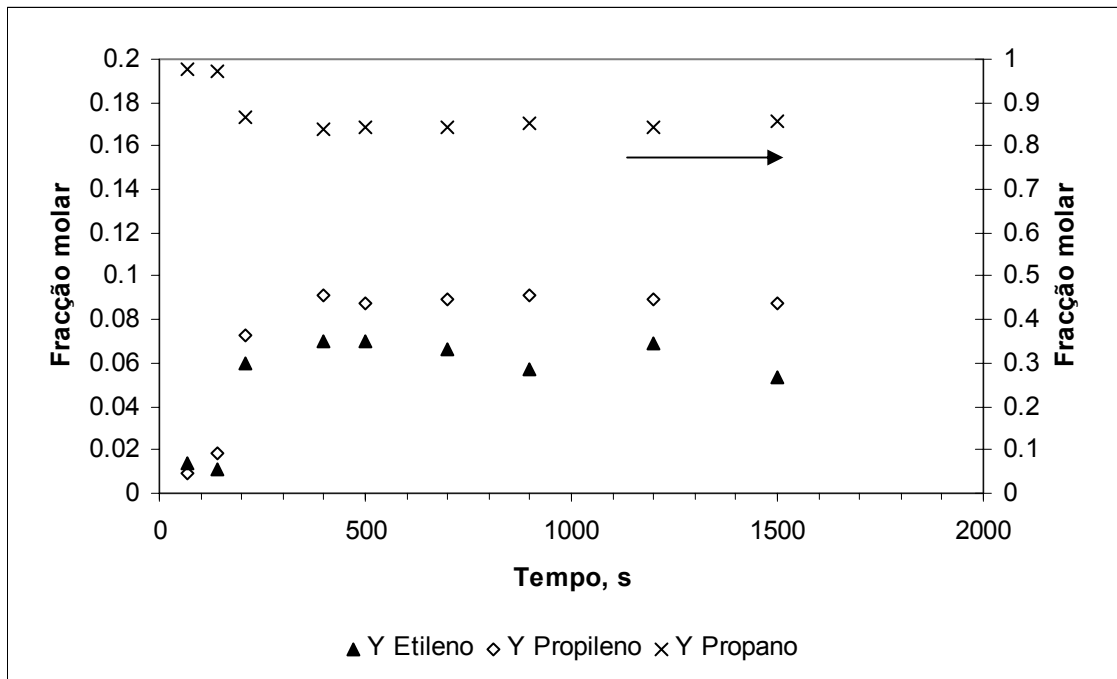


Figura 7.40 – Fração molar até 2000s para Propileno, Etileno e Propano (eixo secundário) – Experimento 3 (2.36SLPM, 5bar, 673K, com 13.3% de oxigénio, 26.7% de propano e 60.0% de azoto na alimentação) Resultados em base livre de azoto

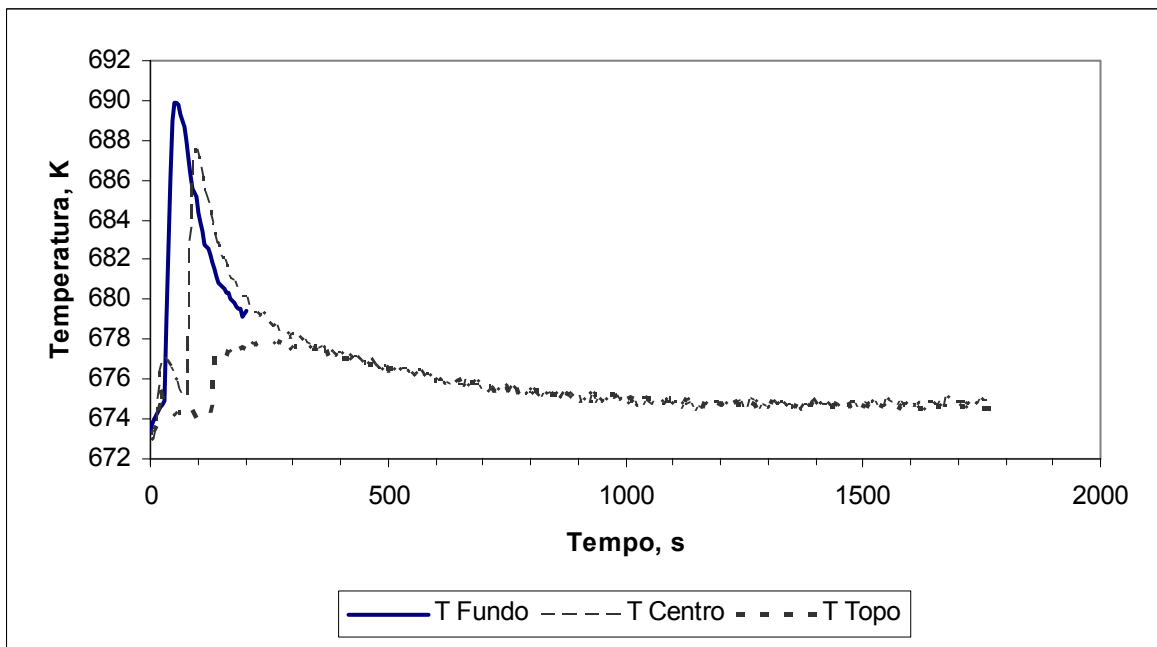







Figura 7.41 – Temperatura no fundo (0.20m), meio (0.45m) e topo (0.70m) da coluna – Experimento 3

7.4.2 – Reactor Adsorptivo com Modulação da Pressão

Apresenta-se nesta secção os resultados obtidos com um experimento de PSAR, Reactor Adsorptivo com Modulação da Pressão, realizado segundo o esquema apresentado na Tabela 7.9 na unidade do LSRE.

Tabela 7.9 - Esquema para o Experimento 4

Temperatura: 673.15K Comprimento da coluna: 0.90 m Diâmetro da coluna: 0.021 m					
	13.3% O ₂ 26.7% C ₃ H ₈ 60.0% N ₂	13.3% O ₂ 26.7% C ₃ H ₈ 60.0% N ₂	13.3% O ₂ 86.7% N ₂		C ₃ H ₆
ETAPA	PRES	FEED	HPUR	HBLO	LBLO
Tempo, s	60	120	120	60	120
Pressão, bar	5.0	5.0	5.0	0.5	0.1
Caudal ArK, SLPM	1.00	1.00	1.00	0.0	0.0
Caudal C ₃ H ₈ , SLPM	0.37	0.37	0.0	0.0	0.0
Caudal N ₂ , SLPM	0.21	0.21	0.58	0.0	0.0

Os resultados apresentados na Figura 7.42 para a fração molar para propileno, etileno e propano (eixo secundário) durante o ciclo 1 mostram os mesmos problemas de contaminação do produto com propano, mostrando que a eficiência do adsorvente fica comprometida à temperatura de 673K, como foi observado nas simulações com vanádio, tungstênio e molibdênio apresentadas anteriormente. A realização de um experimento com uma proporção diferente de 50/50 passando-se a 90/10 (adsorvente/catalisador) não seria viável neste caso devido à pequena atividade do catalisador.

Nas Figuras 7.43 e 7.44 apresentam-se as frações molares para propileno, etileno e propano (eixo secundário) no experimento 4 para os ciclos 14 e 28, respectivamente, e nas Figuras 7.45 e 7.46 os históricos experimentais da pressão na coluna e da temperatura no fundo (0.20m), meio (0.45m) e topo (0.70m) da coluna para os 20 ciclos do PSAR.

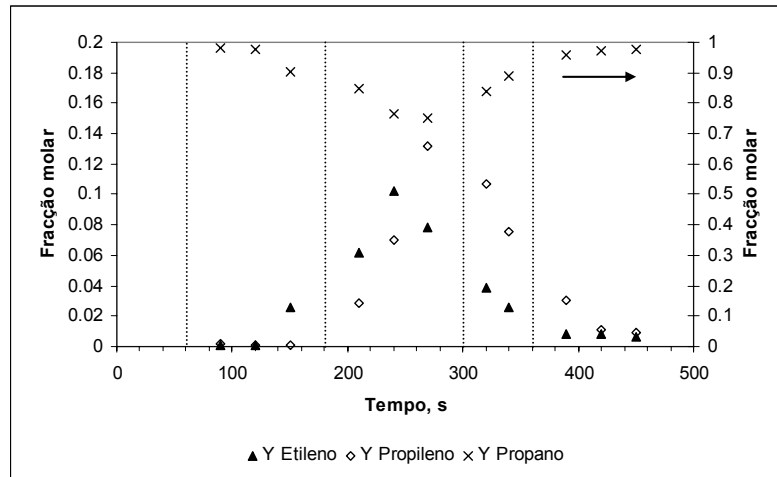


Figura 7.42 – Fração molar para Propileno, Etileno e Propano (eixo secundário) – Experimento 4 – Ciclo 1 – Resultados em base livre de azoto

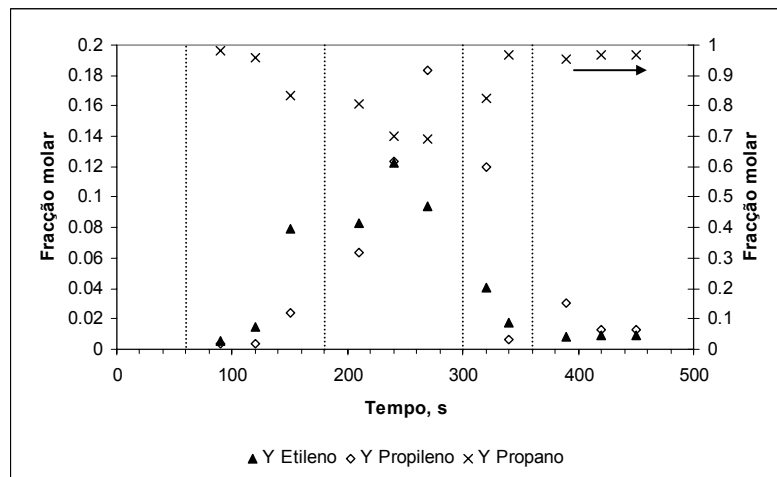


Figura 7.43 – Fração molar para Propileno, Etileno e Propano (eixo secundário) – Experimento 4 – Ciclo 14 – Resultados em base livre de azoto

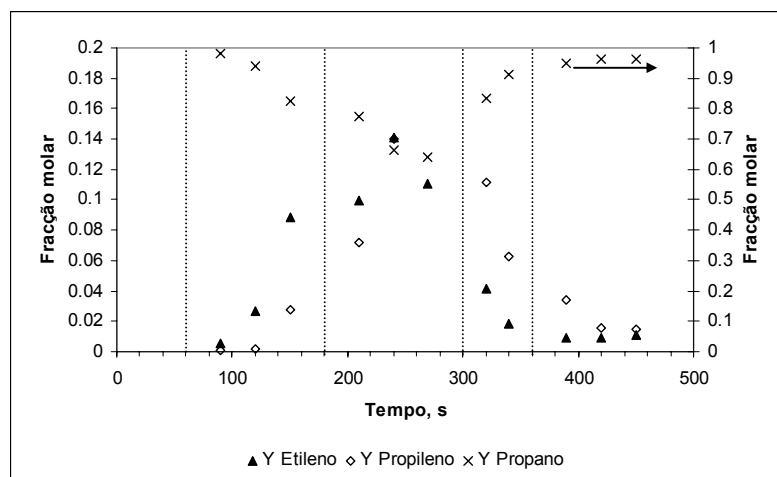


Figura 7.44 – Fração molar para Propileno, Etileno e Propano (eixo secundário) – Experimento 4 – Ciclo 28 – Resultados em base livre de azoto

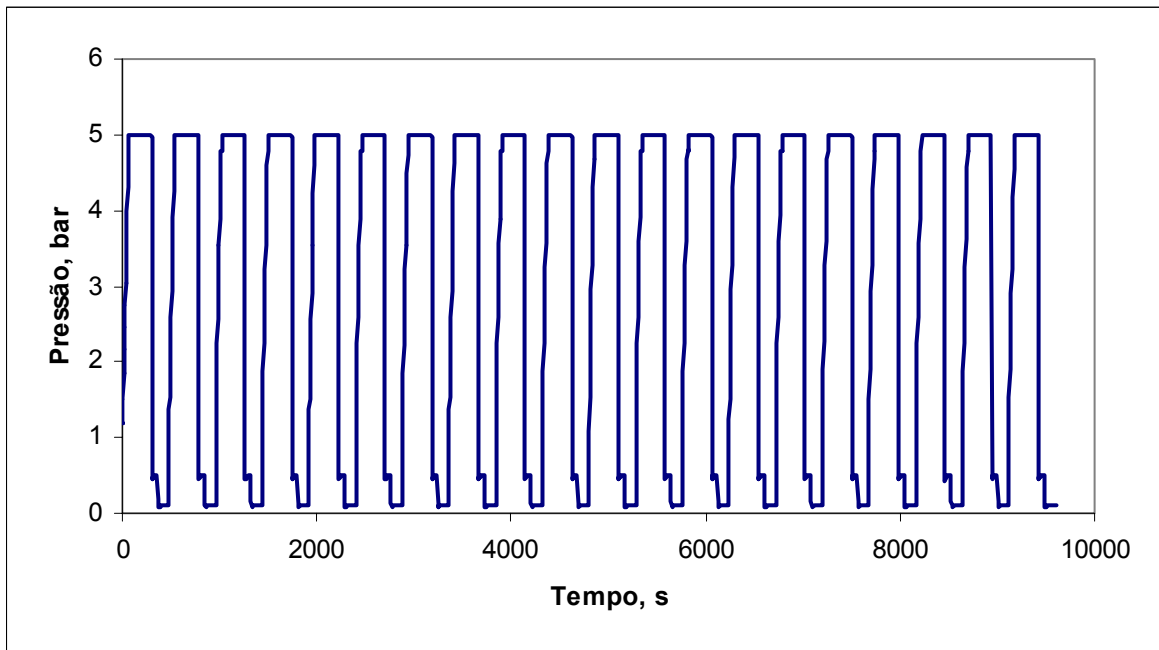


Figura 7.45 – Historial experimental da pressão na coluna durante o experimento de PSAR para 20 ciclos – Experimento 4

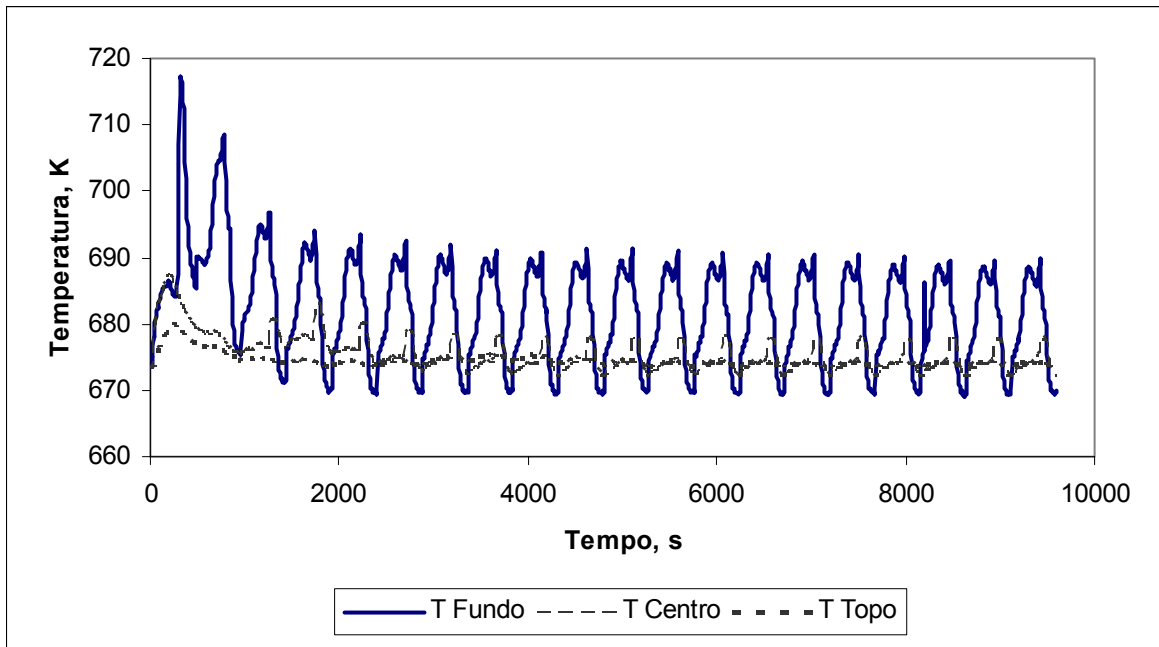


Figura 7.46 – Historial experimental da temperatura no fundo (0.20m), meio (0.45m) e topo (0.70m) da coluna para 20 ciclos – Experimento 4

Conclusões

A simulação de uma unidade de PSAR onde se realiza simultaneamente a reacção de desidrogenação oxidativa de propano e adsorção de propileno foi realizada a 673 K usando um ciclo semelhante ao da separação propano/propileno com uma coluna contendo adsorvente e catalisador numa proporção 1:1. Foram usadas várias leis de velocidades para catalisadores referidos na literatura MO_x/ZrO_2 ($M=V, Mo, W$), e verificou-se que quando a razão adsorvente/catalisador foi aumentada minimizou-se a saída de propileno na etapa de alimentação e propano não foi encontrado nas etapas de produção.

Nos experimentos de leito fixo e PSAR realizados para ilustrar o conceito usando o catalisador CuO/Al_2O_3 , a experiência de leito fixo mostra uma produção de etileno comparável à de propileno o que é confirmado no ciclo de PSAR. Para que esse processo seja viável é necessária a descoberta de catalisadores mais selectivos para a obtenção de propileno de alta pureza.

Apesar dos grandes esforços empregados, tem sido difícil alcançar a desidrogenação oxidativa de propano através da combinação da alta conversão de propano e alta selectividade de propileno, pois a selectividade tende a diminuir rapidamente com a conversão e a temperaturas acima de 700°C o craqueamento do propano atinge proporções significativas. Para aumentar a selectividade de propileno os esforços devem estar centrados na busca de catalisadores mais selectivos a temperaturas inferiores a 700°C e em temperaturas mais altas, novas configurações dos reactores, com diferentes modos de operação, como os reactores que operam em ciclo (PSAR). Além disso, para a operação da unidade de PSAR é necessário que a relação entre a velocidade de reacção e a velocidade de adsorção permita ao uso duma temperatura de operação mais baixa em que exista ainda uma capacidade apreciável do adsorvente.

Referências

- Al-Zahrani, S. M.; B. Y. Jibril, A. E. Abasaheed, "Propane oxidative dehydrogenation over alumina-supported metal oxides," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4070 – 4074 (2000).
- Carvill, B.T., J.R., Hufton, M. Anand, and S. Sircar, "Sorption-Enhanced Reaction Process", *AIChE J.*, 42, 2765 (1996).
- Chen, K.; A. T. Bell, E. Iglesia, "Kinetics and mechanism of oxidative dehydrogenation of propane on vanadium, molybdenum, and tungsten oxides," *J. Phys. Chem. B*, 104, 1292-1299 (2000).
- Da Silva, F. A., "Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane/Propylene Separation", Ph.D. Thesis, Faculty of Engineering of Porto University (1999).
- Da Silva, F. A. and A. E. Rodrigues, "Adsorption equilibria and kinetics for propylene and propane over 13X and 4A zeolite pellets", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2051-2057 (1999).
- Da Silva, Francisco A. and Rodrigues, A. E., "Propylene/Propane separation by Vacuum Swing Adsorption using 13X zeolite," *AIChE J.*, 47, 341 (2001a).
- Da Silva, F. A. and A. E. Rodrigues, "Vacuum Swing Adsorption for propylene/propane separation with 4A zeolite", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5758 (2001b).
- Khodakov, A. Y and L. V. C. Rees, "Effect of propane on the kinetics of carbon dioxide adsorption in NaK zeolites," *Gas Sep. Purif.*, 9, 253 (1995).
- Lu, Z. P., J. M. Loureiro, M. D. LeVan, and A. E. Rodrigues, "Pressure Swing Adsorption Reactors: Simulation of Three-Step One-Bed Process," *AIChE J.*, 40, 1118 (1994).

Vaporciyan, G. G., and R. H. Kadlec, "Equilibrium-Limited Periodic Separation Reactors," *AIChE J.*, 33, 1334 (1987).

Vaporciyan, G. G., and R. H. Kadlec, "Periodic Separation Reactors: Experiments and Theory," *AIChE J.*, 35, 831 (1989).

Capítulo 8

Conclusões e Sugestões para Trabalhos

Futuros

Ao longo desta tese foi introduzida no LSRE uma ferramenta computacional- gPROMS- para a simulação de modelos descritos por sistemas de equações às derivadas parciais e algébricas. O pacote gPROMS apresenta uma estrutura de programação simples composta por diversos módulos (descrição do modelo, condições de fronteira e condições iniciais, tarefas a serem executadas, e execução do projecto global envolvendo um ou mais equipamentos). Este pacote computacional foi testado primeiramente com dois problemas de separação:

- a) separação de O_2 a partir do ar por RPSA;
- b) simulação de processos envolvendo conectividade de equipamentos (colunas, reservatórios e válvulas) para separação da mistura CO_2/N_2 ; essa ligação é de fácil implementação através do fluxo das variáveis entre os equipamentos.

Após se ter verificado que o pacote gPROMS era de uso fiável foi utilizado na simulação de processos de separação propano/propileno, em leito fixo e em processos de adsorção com modulação de pressão (PSA).

Foi implementado um modelo dum leito fixo de adsorção envolvendo equações de balanço de massa, energia (heterogêneo) e quantidade de movimento, isotérmica de equilíbrio de adsorção, transferência de massa intraparticular descrita pelo modelo bidisperso, condições iniciais e de fronteira apropriadas para as etapas de adsorção e dessorção. O modelo permite a compreensão dos processos de adsorção e dessorção pela análise da curva de concentração na fase fluida e da evolução da temperatura ao longo da coluna durante as experiências.

Foi possível observar a dependência da adsorção do propano com a temperatura, podendo-se apresentar os parâmetros para uma isotérmica do tipo de Toth em função dos experimentos realizados com a adsorção de propano na presença de azoto em um leito carregado com zeólito 4A.

Os resultados simulados demonstraram a flexibilidade da utilização do gPROMS para prever as experiências de adsorção/dessorção em leito fixo e como tal foi a ferramenta para simular o processo de adsorção cíclico.

Mostrou-se que a relação P/F tem uma grande influência sobre a pureza do produto final (propileno), sendo desejável que o tempo da etapa de purga seja prolongado em relação ao tempo de 120 s inicialmente proposto por Da Silva (1999) para a separação da mistura propano/propileno em zeólito 4A. Observou-se que o aumento do tempo da etapa de produção, LBLO, aumenta os valores de recuperação e produtividade, e mantém o produto na mesma gama pureza de propileno.

Para uma alimentação de propano/propileno 50/50 foi analisado o efeito da temperatura sobre o desempenho da unidade; conclui-se que a utilização de uma só coluna (0.90 m de comprimento e 0.021 m de diâmetro) é recomendada na configuração do PSA com 5 etapas, com 60 s para pressurização, 90 s de alimentação, 240 s de purga, 60 s de despressurização a co-corrente e 240 s de despressurização em contracorrente, com os caudais de 3.0 SLPM para as etapas de pressurização e alimentação, e 5.0 SLPM para a etapa de purga, com 7.7 % de propileno, obtidos em uma coluna operada a 433.15 K.

No caso da separação da mistura propano/propileno 15/85, a utilização da configuração da unidade de PSA para uma coluna com 0.80 m de comprimento e 0.016 m de diâmetro, com 60 s de pressurização, 60 s de alimentação, 180 s de purga, 60 s de despressurização concorrente e 180 s de despressurização em contracorrente, e caudais de 1.5 SLPM para as etapas de pressurização e alimentação, e purga com 7.7 % de propileno, seria viável para a obtenção de um produto com alta pureza (>99.5 %), com recuperação de 42.79 % e produtividade de 1.44 mol/kg 4A.h. Para a utilização de uma coluna com 0.9 m de comprimento e 0.021 m de diâmetro, com a relação P/F de 0.27, caudal de 3.0 SLPM para as etapas de pressurização e alimentação, e purga com 7.7 % de propileno, $P_H = 5\text{bar}$,

$P_M = 0.5 \text{ bar}$, $P_L = 0.1 \text{ bar}$, $T = 433.15 \text{ K}$, a pureza experimental é de 98.15%, a recuperação de propileno é de 65.7 % e a produtividade é de 2.29 mol/kg 4A.h.

A desidrogenação oxidativa de propano, que combina alta conversão de propano e alta selectividade de propileno tem sido uma meta difícil de ser alcançada. A selectividade tende a diminuir rapidamente com a conversão e a temperaturas acima de 700°C, o craqueamento do propano atinge proporções significativas. Os esforços para aumentar a selectividade de propileno estão centradas nas áreas de catalisadores mais selectivos a temperaturas inferiores a 700°C, catalisadores mais selectivos a temperaturas altas, reactores com novas configurações, e diferentes modos de operação de reactores, como os que operam em ciclo (PSAR). Todavia a operação da unidade de PSAR obriga a um compromisso entre a velocidade de reacção e da velocidade de adsorção que leva ao uso duma temperatura mais baixa em que exista ainda uma capacidade do adsorvente apreciável.

A utilização de um catalisador $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ permitiu obter num reactor de laboratório, com alimentação composta por 28.2% de propano 14.0% de oxigênio e 57.8% de azoto, uma conversão de propano de 6.53% a 673K, que é uma temperatura de operação baixa para a reacção. A reacção é de ordem 0.6 com respeito ao propano e tem uma energia de activação de 21.6 kJ/mol.

Simulou-se uma unidade de PSAR em que se realiza simultaneamente a reacção de desidrogenação oxidativa de propano combinada com adsorção de propileno a 673 K usando um ciclo semelhante ao da separação propano/propileno com uma coluna contendo adsorvente e catalisador numa proporção 1:1. Foram usadas várias leis de velocidades para catalisadores referidos na literatura MO_x/ZrO_2 ($M=\text{V}, \text{Mo}, \text{W}$); verificou-se que a razão adsorvente/catalisador deve ser aumentada de modo a evitar a saída de propileno na etapa de alimentação.

Realizaram-se experimentos de leito fixo e PSAR no sentido de ilustrar o conceito, usando o catalisador $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A experiência de leito fixo mostra uma produção de etileno comparável à de propileno o que é confirmado no ciclo de PSAR. A viabilização

deste processo passa pela descoberta de catalisadores mais selectivos se se pretende obter propileno de alta pureza.

Como sugestões para trabalho futuro referem-se:

- a) estudos de PSAR usando um catalisador mais selectivo (VO_x/ZrO_2) e um adsorvente com maior capacidade, quando disponíveis comercialmente;
- b) extensão do conceito de PSAR à recuperação de produto intermediário em reacções do tipo A-B-C;
- c) uso do ciclo de PSAR em reacções equilibradas como seja o steam-reforming de metano, etanol ou metanol acopladas sorção de CO_2 .