

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Caracterização e teste de adsorventes para  
produção de oxigénio por PSA***

**Tese de Mestrado**

de

**Roberto Carlos Pinto Magalhães**

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado em



Orientador: Prof. Adélio Mendes



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

**Fevereiro de 2011**

---



## Agradecimentos

A realização desta tese não teria sido possível sem a contribuição de um conjunto de pessoas a quem gostaria de prestar os meus sinceros agradecimentos.

Ao meu orientador, Professor Adélio Mendes, pelo seu incentivo e disponibilidade. Obrigado por todo o apoio prestado nas diversas fases deste projecto.

Ao Departamento de Engenharia Química, e particularmente ao LEPAE pelos recursos que colocou ao meu dispor na realização deste trabalho.

À minha família, amigos e colegas que sempre estiveram do meu lado ao longo do percurso académico.

---

## Resumo

Os adsorventes usados em processos de adsorção com modulação de pressão são geralmente sensíveis aos contaminantes na corrente de alimentação. Os contaminantes principais do ar atmosférico são o vapor água e o dióxido de carbono, que devem ser removidos previamente de forma a maximizar a produtividade do adsorvente destinado a realizar a separação selectiva do oxigénio.

O presente trabalho teve como objectivo seleccionar os melhores para remoção de vapor de água e dióxido de carbono de uma corrente de ar comprimido.

Foram ensaiados dois zeólitos, uma alumina e uma sílica. Obtiveram-se um conjunto de curvas de cedência cíclicas que nos permitiu decidir qual a melhor configuração do leito de adsorção. Este deverá conter uma primeira camada de alumina, para baixar o ponto de orvalho até aos  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e posteriormente uma de zeólito, que apresentam capacidades elevadas de adsorção de dióxido de carbono.

Uma unidade de pré-tratamento de ar por VPSA (em inglês: *Vacuum Pressure Swing Adsorption*) foi testada com os adsorventes sugeridos, conseguindo-se obter um produto com ponto de orvalho de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  e uma concentração de dióxido de carbono abaixo dos 20 ppm.

**Palavras Chave:**

VPSA; curvas de cedência; contaminação de adsorventes.

---

## Abstract

The adsorbents used in pressure swing adsorption processes are usually sensitive to contaminants in the feed stream. The main contaminants of atmospheric air are water vapor and carbon dioxide, which must be removed first in order to maximize the productivity of the adsorbent designed to accomplish the selective separation of oxygen.

The present study aimed to select the best for removing water vapor and carbon dioxide in a stream of compressed air.

There are tested two zeolites, one alumina and one silica. It was obtained a set of cyclic breakthrough curves and it was decided the best configuration of the adsorption bed. It should contain a first layer of alumina to lower the dew point down to  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and subsequently a zeolite, which have high adsorption capacities for carbon dioxide.

A VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*) pilot plant for air pre-treatment was tested with the suggested adsorbents, and it was obtained a product with a dew point of  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  and a carbon dioxide concentration below 20 ppm.

**Keywords:**

VPSA; breakthrough; adsorbent contamination.

---

# Índice

Índice de Figuras.....	ii
Índice de Tabelas .....	iv
<b>1</b> Introdução.....	<b>1</b>
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2 Contributos do Trabalho.....	2
1.3 Organização da Tese .....	3
<b>2</b> Estado da Arte .....	<b>4</b>
<b>3</b> Descrição Técnica e Discussão dos Resultados .....	<b>8</b>
3.1 Instalação experimental .....	8
3.2 Ensaios com ponto de orvalho 5 °C e CO <sub>2</sub> 450 ppm.....	10
3.2.1 Z10-02ND .....	11
3.2.2 ZEOX OII .....	15
3.2.3 Alumina .....	19
3.2.4 Sílica.....	22
3.3 Ensaios com ponto de orvalho -30 °C e CO <sub>2</sub> 450 ppm .....	25
3.3.1 Z10-02ND .....	26
3.4 Ensaios com ponto de orvalho -50 °C e CO <sub>2</sub> 450 ppm .....	29
3.4.1 Z10-02ND .....	29
<b>4</b> Conclusões .....	<b>32</b>
<b>5</b> Avaliação do trabalho realizado.....	<b>33</b>
5.1 Objectivos Realizados.....	33
5.2 Trabalho Futuro .....	33
5.3 Apreciação final .....	33
Referências .....	34
Anexo 1 Fichas de especificações adsorventes .....	37

# Índice de Figuras

<i>Figura 1. Etapas do ciclo de Skarstrom numa coluna de PSA. ....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2. História de pressão numa unidade de PSA com ciclo de Skarstrom. ....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3. Esquema de uma unidade de PSA operando segundo o ciclo de Skarstrom com igualização.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4. Instalação experimental de determinação de curvas de cedência. ....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5. Curvas de cedência de vapor de água no zeólito Z10-02ND. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm CO<sub>2</sub> e 5 °C de ponto de orvalho....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6. Curvas de cedência de CO<sub>2</sub> no zeólito Z10-02ND. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm CO<sub>2</sub> e 5 °C de ponto de orvalho. ....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 7. História de temperatura da curva de cedência no zeólito Z10-02ND fresco. ....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 8. História de temperatura da curva de cedência cíclica no zeólito Z10-02ND.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 9. História de temperatura na regeneração do zeólito Z10-02ND fresco. ....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 10. Curvas de cedência de vapor de água no zeólito ZEOX OII. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm CO<sub>2</sub> e 5 °C de ponto de orvalho....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 11. Curvas de cedência de CO<sub>2</sub> no zeólito ZEOX OII. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm CO<sub>2</sub> e 5 °C de ponto de orvalho. ....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 12. História de temperatura da curva de cedência no zeólito ZEOX OII fresco.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 13. História de temperatura da curva de cedência cíclica no zeólito ZEOX OII. ....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 14. História de temperatura na regeneração do zeólito ZEOX OII fresco. ....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 15. Curvas de cedência de vapor de água na alumina. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm CO<sub>2</sub> e 5 °C de ponto de orvalho. ....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 16. História de temperatura da curva de cedência na alumina fresca.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 17. História de temperatura da curva de cedência cíclica na alumina. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 18. História de temperatura na regeneração da alumina fresca. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 19. Curvas de cedência de vapor de água na sílica. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm CO<sub>2</sub> e 5 °C de ponto de orvalho. ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 20. História de temperatura da curva de cedência na sílica fresca. ....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 21. História de temperatura da curva de cedência cíclica na sílica. ....</i>	<i>24</i>

*Figura 22. História de temperatura na regeneração da sílica fresca. ....24*

*Figura 23. Curvas de cedência de vapor de água no zeólito Z10-02ND. Perturbação na  
alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm CO<sub>2</sub> e -30 °C de ponto de orvalho. 26*

*Figura 24. História de temperatura da curva de cedência no zeólito Z10-02ND fresco.....27*

*Figura 25. História de temperatura da curva de cedência cíclica no zeólito Z10-02ND. ....27*

*Figura 26. História de temperatura na regeneração do zeólito Z10-02ND fresco. ....28*

*Figura 27. Curvas de cedência de vapor de água no zeólito Z10-02ND. Perturbação na  
alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm CO<sub>2</sub> e -50 °C de ponto de orvalho. 30*



## Índice de Tabelas

<i>Tabela 1. Condições experimentais das curvas de cedência. ....</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2. Resumo das experiências no zeólito Z10-02ND a 5 °C de ponto de orvalho. ....</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 3. Resumo das experiências no zeólito ZEOX OII a 5 °C de ponto de orvalho. ....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 4. Resumo das experiências na alumina a 5 °C de ponto de orvalho. ....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 5. Resumo das experiências na sílica a 5 °C de ponto de orvalho.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 6. Resumo das experiências no zeólito Z10-02ND a -30 °C de ponto de orvalho.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 7. Resumo das experiências no zeólito Z10-02ND a -50 °C de ponto de orvalho.....</i>	<i>31</i>

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

À separação de gases por adsorção realizada num leito fixo, operando de uma forma cíclica, dá-se o nome de adsorção com modulação de pressão (em inglês: *Pressure Swing Adsorption*, PSA). No caso particular em que se faz a purga sob vácuo, designa-se por VPSA (em inglês: *Vacuum Pressure Swing Adsorption*).

Os processos de adsorção com modulação de pressão operam em estado cíclico estacionário. Isto significa que as variáveis do processo permanecem constantes para um dado momento em dois ciclos consecutivos. Os processos de adsorção com modulação de pressão são baseados na adsorção selectiva, de um ou mais componentes de uma mistura gasosa, onde a regeneração do adsorvente se faz por abaixamento da pressão.

Numa unidade de produção de oxigénio com duas colunas de adsorção, estas operam desfasadas de  $180^\circ$  segundo o ciclo de Skarstrom (1960), que consiste numa sequência de quatro etapas: pressurização, produção, despressurização e purga. As colunas estão empacotadas com um adsorvente selectivo ao azoto, ou seja, capaz de adsorver uma quantidade significativamente superior de azoto comparativamente com o oxigénio, para as mesmas condições. Na figura 1 representa-se esquematicamente estas etapas numa das colunas de adsorção de uma unidade PSA.

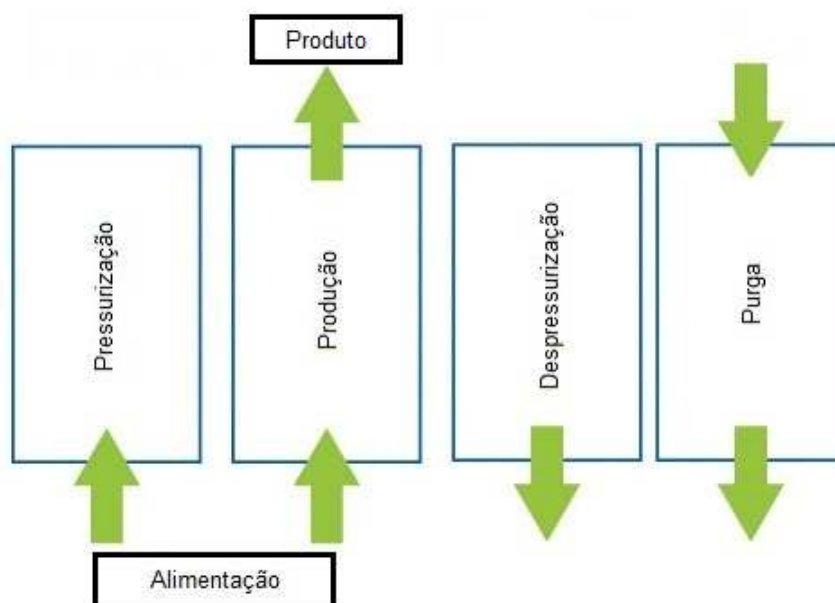


Figura 1. Etapas do ciclo de Skarstrom numa coluna de PSA.

A alimentação de ar é feita a pressão elevada a uma das colunas de adsorção, estando a outra numa etapa de regeneração. Quando o adsorvente satura, a coluna é regenerada e uma segunda coluna começa a produzir oxigénio. A etapa de regeneração, denominada de purga, é normalmente auxiliada pela passagem de parte do produto que sai da coluna que está na etapa de produção.

Para assegurar que o adsorvente mantém a mesma capacidade de adsorção ao longo do tempo, é necessário fazer um pré-tratamento do ar alimentado às colunas. Os contaminantes principais do ar atmosférico são o vapor água e o dióxido de carbono, que devem ser removidos previamente de forma a maximizar a produtividade do adsorvente destinado a realizar a separação selectiva do oxigénio.

Desta forma pretende-se com o presente trabalho contribuir para o dimensionamento de uma unidade de VPSA, destinada ao pré-tratamento do ar comprimido, utilizando adsorventes com capacidade de adsorver vapor de água e dióxido de carbono, cujo produto será alimentado a uma unidade de VPSA para produção de oxigénio.

O estudo incide na obtenção de curvas de cedência com vários adsorventes, em condições operatórias semelhantes à unidade de VPSA que se pretende dimensionar. Obtiveram-se curvas de cedência cíclicas realizando-se etapas consecutivas de adsorção e regeneração. Com estes ensaios aferiu-se a capacidade efectiva dos adsorventes testados, quando estes ficam parcialmente e irreversivelmente contaminados.

As curvas de cedência equiparam-se à etapa de produção num processo de PSA. Estas experiências complementam os dados de equilíbrio e cinética de adsorção à escala da partícula e consistem na saturação de uma coluna preenchida com adsorvente através de uma perturbação na corrente de alimentação. Cada ensaio inicia-se com a coluna em equilíbrio com o gás que está a ser alimentado. A composição de entrada é então alterada e a curva de cedência corresponde à história de composição dos gases que saem da coluna até ser atingido novo estado de equilíbrio (Rajendran et al., 2008).

## **1.2 Contributos do Trabalho**

A realização desta tese permitiu a aquisição de um melhor conhecimento sobre o processo de contaminação de adsorventes, permitindo assim um dimensionamento adequado de uma unidade piloto de VPSA para o pré-tratamento de ar. Estes ensaios constituem ferramentas importantes na avaliação de diferentes cenários de operação em futuras unidades de adsorção com modulação de pressão.

O trabalho desenvolvido foi particularmente inovador visto que na literatura científica apenas se encontram descritos ensaios realizados em adsorventes completamente regenerados. Verificou-se no entanto que após exposição aos contaminantes, o desempenho dos adsorventes fica significativamente reduzido.

Com base nos resultados obtidos das curvas de cedência cíclicas, dimensionou-se uma unidade piloto de purificação de ar actualmente em fase de testes no laboratório do LEPAE.

### **1.3 Organização da Tese**

A presente tese encontra-se dividida em 5 capítulos.

O Capítulo 1 diz respeito à Introdução, onde é descrita a tecnologia de PSA e a importância do estudo da contaminação de adsorventes por vapor de água e dióxido de carbono.

O Capítulo 2 refere-se ao Estado da Arte, onde se apresenta uma breve evolução histórica da tecnologia PSA.

A Descrição Técnica e Discussão dos Resultados apresentam-se no Capítulo 3. Nele são descritos os resultados experimentais obtidos bem como a instalação experimental utilizada.

No Capítulo 4 apresentam-se as principais conclusões do trabalho desenvolvido.

Por último, no Capítulo 5 são apresentados os objectivos do trabalho, o respectivo grau de realização dos mesmos, o trabalho futuro e ainda uma apreciação final sobre todo o trabalho desenvolvido.

## 2 Estado da Arte

A separação por processos de adsorção com modulação de pressão (PSA) é baseada na adsorção selectiva de uma mistura gasosa num adsorvente poroso. O gás e a fase sólida contactam numa coluna empacotada com as partículas de adsorvente, para produzir uma corrente rica no componente menos adsorvido, que vai sair pela coluna de adsorção.

As patentes de Skarstrom (1960) e de Montgareuil e Domine (1964) marcaram o início do desenvolvimento dos processos de adsorção com modulação de pressão. Todos os processos de PSA têm por base a tecnologia patenteada por Skarstrom (1960), que consiste numa sequência de quatro etapas: pressurização, produção, despressurização e purga.

Na figura 2 representa-se a história de pressão numa unidade de PSA com duas colunas. A identificação das etapas no topo da figura refere-se à coluna 1.

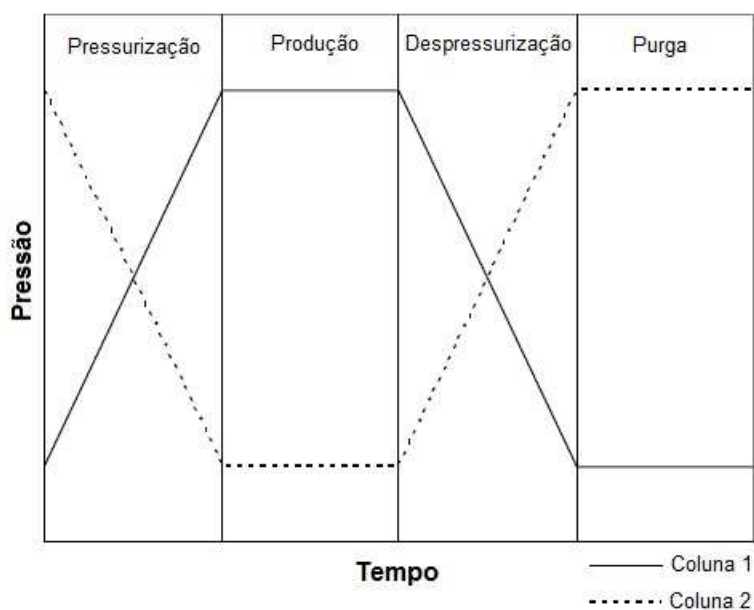


Figura 2. História de pressão numa unidade de PSA com ciclo de Skarstrom.

A etapa mais importante posteriormente introduzida ao ciclo de Skarstrom foi a etapa de igualização (Marsh et al., 1964; Wagner, 1969) que tornou o processo mais eficiente do ponto de vista energético. A implementação desta etapa conduz a uma redução do consumo de energia, na medida em que uma menor quantidade de energia é necessária para pressurizar a coluna que está a baixa pressão, depois da etapa de purga.

Na figura 3 representa-se uma unidade PSA com duas colunas e operando segundo o ciclo de Skarstrom com igualização de topo:

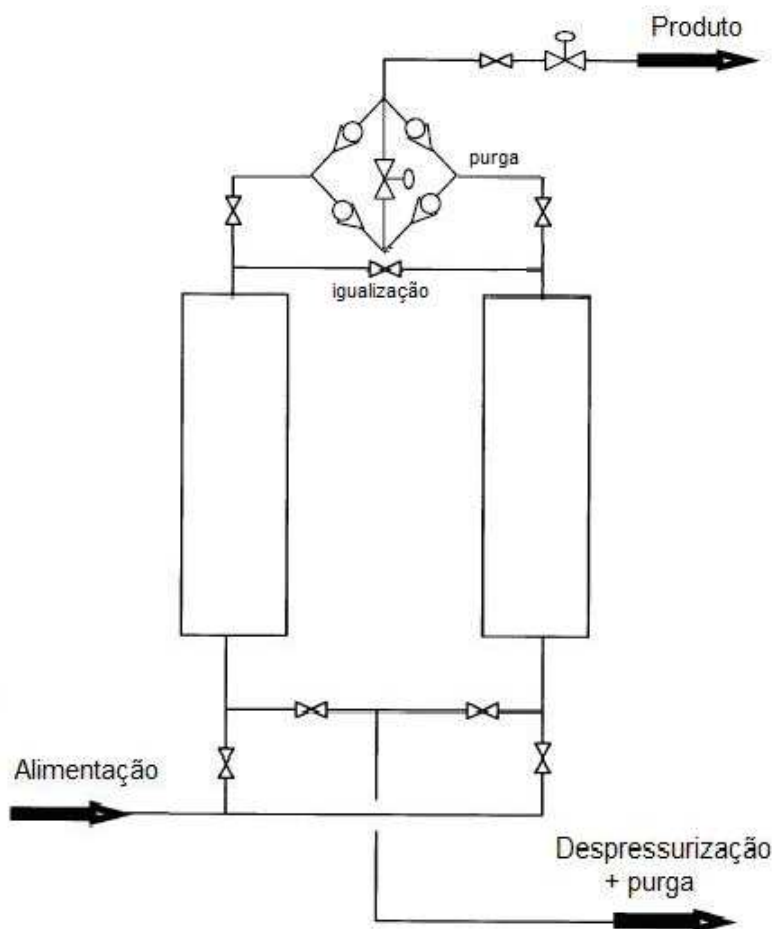


Figura 3. Esquema de uma unidade de PSA operando segundo o ciclo de Skarstrom com igualização.

Durante a pressurização, uma corrente de ar comprimido é alimentado à coluna enquanto se mantém a saída fechada. A etapa de produção começa quando a saída da coluna é aberta. Após esta etapa dá-se a igualização em que as duas colunas são conectadas e a coluna que estava a produzir fornece gás à segunda coluna que estava na etapa de purga. Posteriormente ocorre a despressurização: fecha-se a alimentação e faz-se a despressurização ou recorrendo a vácuo. A etapa de purga ocorre a baixa pressão e é normalmente auxiliada por uma alimentação em contra-corrente de parte do produto da outra coluna que se encontra a produzir, o que facilita a regeneração parcial do adsorvente (Ruthven, 1994).

Com o desenvolvimento da tecnologia PSA foram propostas diferentes variações ao ciclo original de Skarstrom, surgindo então diferentes configurações de etapas dos ciclos de adsorção, como sejam *backfill*, igualização e múltiplos leitos (Wagner, 1969; Batta, 1972;

Tagawa et al., 1988; Liow e Kenney, 1990; Eteve et al., 1993; Kumar et al., 1994; Schaub e Smolarek, 1997; Lee et al., 1998).

No entanto, devido ao baixo factor de separação entre o oxigénio e o azoto nos adsorventes disponíveis na altura, esta tecnologia permitia apenas separações modestas (Yang, 1987).

Entretanto verificaram-se grandes desenvolvimentos nos adsorventes e conseqüentemente foi possível reduzir ao tamanho das unidades de PSA, tornando esta tecnologia viável em novas aplicações, por exemplo, na geração de oxigénio em aviões militares (Teague e Edgar, 1999) e em aplicações médicas em hospitais para tratamento de doenças respiratórias (Jee et al., 2001).

Os adsorventes comercialmente disponíveis não exibem selectividade árgon/oxigénio, o que significa que adsorvem iguais quantidades destes dois gases. Deste modo a concentração máxima de oxigénio no produto fica limitada a 95 %, resto essencialmente árgon (Ruthven, 1994; Shirley e Lemcoff, 1997).

Os processos utilizados para produzir oxigénio de pureza superior a 90 % são os criogénicos e os de adsorção. Os processos de adsorção são tipicamente utilizados para produções moderadas de oxigénio, tendo uma pureza entre 90 e 95 %. Os processos criogénicos são economicamente viáveis para produção em grande escala e/ou purezas elevadas, apesar de que o investimento inicial associado à sua implantação torna o processo pouco atractivo para produções moderadas de oxigénio.

A produção de oxigénio por adsorção é atractiva em alguns mercados, como por exemplo (Mendes, 1993):

- Tratamento biológico dos efluentes aquosos municipais e industriais;
- Alimentação de geradores de ozono;
- Oxigenação de rios e reservatórios;
- Recozimento de metais não ferrosos;
- Indústria do papel;
- Aplicações médicas/equipamento respiratório;
- Processos de oxidação química;
- Oxicombustão.

Com vista à produção de oxigénio a partir do ar é necessário um pré-tratamento para remover contaminantes. Nesta fase são utilizados um ou mais leitos, de qualquer material que possua capacidade para a remoção de vapor de água (p.e. alumina, sílica) e dióxido de carbono (p.e. carvão activado, zeólitos). O leito principal é composto por um adsorvente com selectividade ao azoto.

O dióxido de carbono e o vapor de água são os principais contaminantes presentes no ar atmosférico. O vapor de água e o dióxido de carbono adsorvem fortemente, e de forma parcialmente irreversível, nos adsorventes utilizados nas unidades de PSA afectando muito significativamente o seu desempenho. Adicionalmente, estas espécies têm um elevado calor de adsorção provocando variações significativas de temperatura durante as etapas de adsorção e dessorção (Rege et al., 2000).

A composição de dióxido de carbono na atmosfera varia tipicamente entre 300 ppm e 450 ppm enquanto o vapor de água encontra-se em concentrações de 0,1 vol. % a 0,3 vol. % (Rege et al., 2001).

Os adsorventes mais comuns na remoção de vapor de água são a alumina activada, carvão activado, sílica e alguns zeólitos para reduzir a concentração de vapor de água ao nível dos ppm (Ribeiro et al., 2008). Diversas publicações científicas referem a alumina como o adsorvente mais utilizado na remoção de vapor de água em processos de PSA. Por seu lado, os zeólitos são os mais adequados para a remoção de dióxido de carbono (Sircar e Kratz, 1981; Kumar, 1987; Jain, 1993).

Existem diversos estudos de adsorção de vapor de água e dióxido de carbono em diferentes adsorventes, no entanto todos eles consideram o adsorvente fresco, i.e., completamente regenerado (Bulck, 1990; Desai et al., 1992; Siriwardane, 2001; Lee et al., 2002; Kim et al., 2002; Serbezov, 2003).

Pretende-se nesta tese determinar a capacidade de adsorção após alguns ciclos de adsorção/dessorção, que é mais representativo do desempenho real do adsorvente quando usado em processos de PSA, onde a regeneração não é completa e estes compostos podem adsorver de forma irreversível. A caracterização destes adsorventes torna-se então essencial para projectar apropriadamente a coluna de adsorção a utilizar no pré-tratamento de ar.

No caso em estudo, a unidade de pré-tratamento de ar opera na etapa de regeneração sob vácuo, sendo então designada uma unidade de VPSA (em inglês: *Vacuum Pressure Swing Adsorption*).



## 3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Este trabalho visa a escolha do adsorvente mais adequado para uma unidade de VPSA de pré-tratamento de ar, que irá alimentar uma segunda unidade de VPSA para a produção de oxigénio de elevada pureza. Pretende-se operar a unidade na gama de pressões de 0,2 bar a 1,4 bar.

Quatro adsorventes foram seleccionados no que respeita às suas capacidades de adsorção para o vapor de água e dióxido de carbono. Do conjunto de adsorventes estudados, fazem parte um adsorvente do tipo 13X, Ref. Z10-02ND (1,6 a 2,6 mm) da Zeochem, um adsorvente do tipo 13X, Ref. ZEOX OII (0,4 a 0,8 mm) também fornecido pela Zeochem, uma alumina activada, Ref. F200 (2,0 mm) da Basf e uma sílica, Ref. KC-Trockenperlen (2,0 a 5,0 mm) da Basf. As fichas de especificações de todos os adsorventes encontram-se em anexo.

Foram obtidas um conjunto de curvas de cedência para caracterizar o desempenho efectivo destes adsorventes, em condições de estado cíclico estacionário, simulando deste modo as condições operatórias de uma unidade de adsorção com modulação de pressão. As curvas de cedência em estado cíclico foram obtidas para cada adsorvente, partindo do adsorvente regenerado e realizando ciclos de adsorção/regeneração até se obter duas adsorções consecutivas com o mesmo tempo de cedência.

### 3.1 Instalação experimental

As curvas de cedência (em inglês: *breakthrough*) foram determinadas na instalação experimental disponível no LEPAE e esquematizada na figura 4. Esta instalação foi adaptada para a realização destes ensaios, adicionando-se uma bomba de vácuo e uns conectores rápidos à entrada e à saída da coluna de adsorção para deste modo ser fácil remover a coluna e montá-la em posição invertida. Este procedimento é necessário para a realização das etapas de regeneração em contra-corrente.

Esta instalação consiste numa coluna de adsorção, com um volume de 241,6 cm<sup>3</sup>, preenchida com o adsorvente a analisar, onde estão inseridos dois termopares do tipo K junto à entrada e à saída respectivamente.

A pressão na base e no topo da coluna é monitorizada usando para o efeito dois sensores de pressão (Druck, PMP 4010). O caudal de alimentação é definido através de um controlador de

caudal (Bronkhorst, El-flow) e, localizado à saída, um medidor de caudal (Bronkhorst, El-flow).

As concentrações de vapor de água (ponto de orvalho - *dewpoint*) e de CO<sub>2</sub> são determinadas na corrente de saída usando um higrómetro (Vaisala DMP74B) e um analisador de CO<sub>2</sub> (Vaisala GMP70) respectivamente.

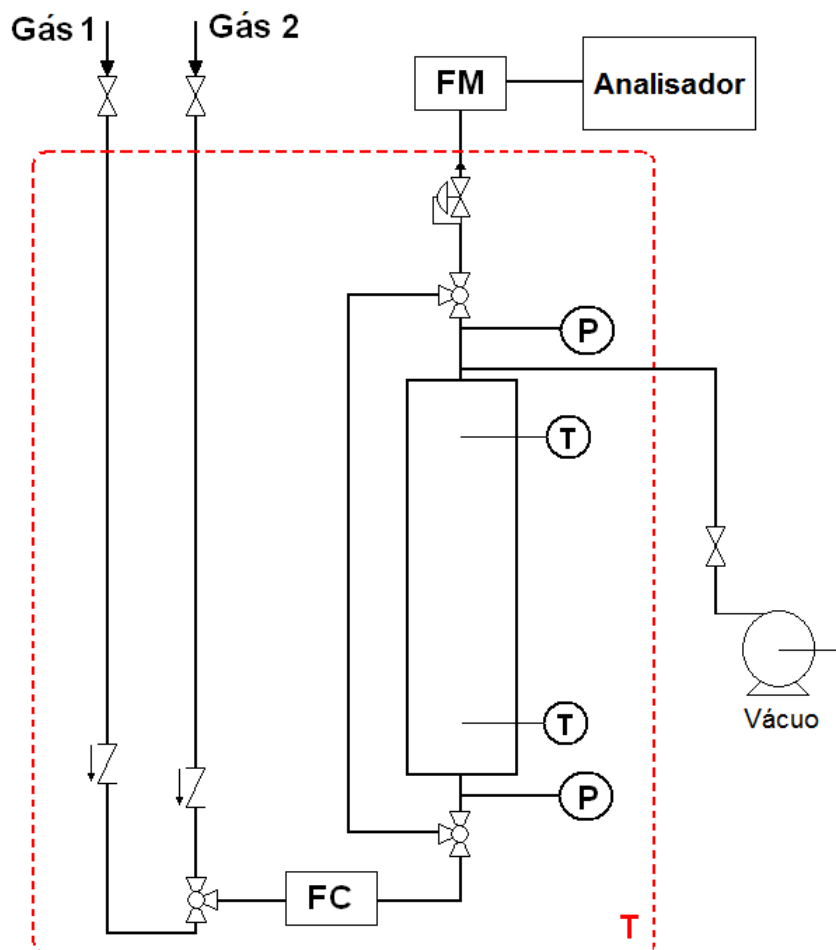


Figura 4. Instalação experimental de determinação de curvas de cedência.

A instalação experimental está montada no interior de um frigorífico com um termoventilador cujo funcionamento é activado por um controlador de temperatura da *Eurotherm*. Os termopares estão colocados a 1 cm das extremidades da coluna, e estão posicionados ao centro, na direcção radial.

Previamente ao enchimento da coluna de adsorção, os adsorventes foram regenerados a 375 °C durante 6 horas numa atmosfera de azoto (caudal de recirculação de 200 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>). Após o enchimento da coluna, fez-se passar azoto até se verificarem as condições de equilíbrio.

A experiência de cedência foi iniciada com a transição da alimentação para ar comprimido do compressor disponível para o efeito. Nas experiências a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  de ponto de orvalho foi adicionado à linha de saída do compressor um secador de membrana.

Nas experiências a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi utilizada uma unidade piloto de VPSA de purificação de ar, dimensionada com os adsorventes que apresentaram os melhores resultados nos ensaios a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  de ponto de orvalho. Apenas nestas condições, à corrente de ar puro foi adicionado  $\text{CO}_2$  utilizando para o efeito um segundo controlador de caudal, em paralelo com o controlador referido na figura 4.

### 3.2 Ensaios com ponto de orvalho $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{CO}_2$ 450 ppm

As curvas de cedência foram obtidas com ar comprimido, por meio de um compressor. A corrente de alimentação à coluna de adsorção conteve 450 ppm de dióxido de carbono e  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  de ponto de orvalho a um caudal de  $5,2\text{ L}_{\text{PTN}}\cdot\text{min}^{-1}$ , 1,4 bar e  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A regeneração foi obtida com uma corrente de azoto a um caudal de  $0,8\text{ L}_{\text{PTN}}\cdot\text{min}^{-1}$  e a 0,2 bar durante o tempo correspondente ao tempo de cedência do adsorvente regenerado.

As características do leito e as condições experimentais estão sumarizadas na tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais das curvas de cedência.

	ZEOX OII	Z10-02ND	Alumina	Sílica
Comprimento Leito / cm	31,0	31,0	31,0	31,0
Diâmetro Leito / cm	3,15	3,15	3,15	3,15
Volume Coluna / $\text{cm}^3$	241,6	241,6	241,6	241,6
Massa adsorvente / g	159,38	160,75	204,82	165,78
Tamanho médio partículas / mm	0,4 a 0,8	1,6 a 2,6	2,0	2,0 a 5,0
Ponto orvalho alimentação / $^{\circ}\text{C}$	5	5	5	5
$\text{CO}_2$ alimentação / ppm	450	450	450	450
Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	27	27	27	27
Condições adsorção	Caudal: $5,2\text{ L}_{\text{PTN}}\cdot\text{min}^{-1}$ ; pressão: 1,4 bar			
Condições regeneração	Caudal (contra-corrente): $0,8\text{ L}_{\text{PTN}}\cdot\text{min}^{-1}\text{ N}_2$ ; pressão: 0,2 bar			

### 3.2.1 Z10-02ND

As curvas de cedência no zeólito Z10-02ND encontram-se representadas nas figuras 5 e 6.

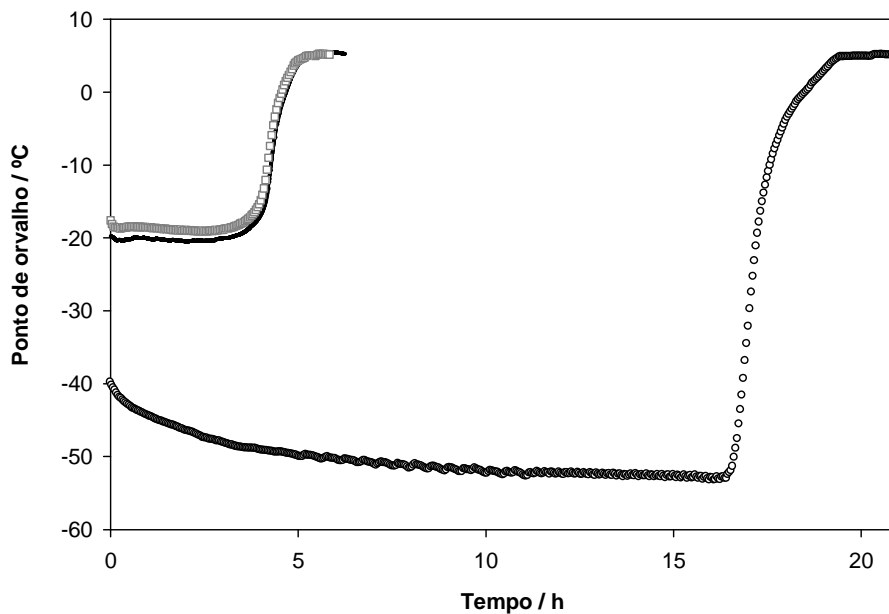


Figura 5. Curvas de cedência de vapor de água no zeólito Z10-02ND. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm  $\text{CO}_2$  e 5 °C de ponto de orvalho.

○, adsorvente fresco; —, 1ª cíclica; □, 2ª cíclica.

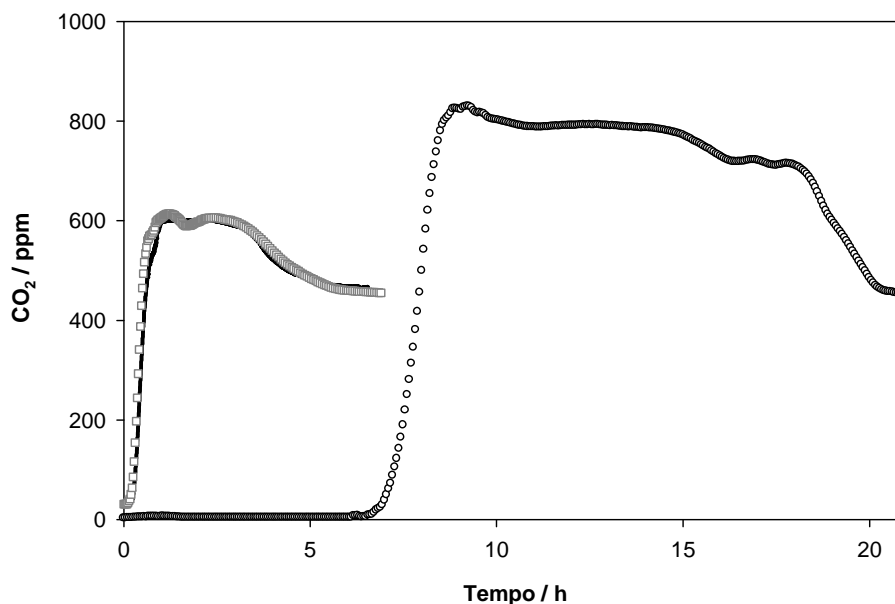


Figura 6. Curvas de cedência de  $\text{CO}_2$  no zeólito Z10-02ND. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm  $\text{CO}_2$  e 5 °C de ponto de orvalho.

○, adsorvente fresco; —, 1ª cíclica; □, 2ª cíclica.

As figuras 5 e 6 mostram as curvas de cedência de vapor de água e dióxido de carbono, respectivamente, para o adsorvente Z10-02ND. A cada ensaio experimental corresponde um par de curvas de cedência: uma para o vapor de água e outra para o CO<sub>2</sub>, visto que estes contaminantes foram sempre alimentados simultaneamente.

Em cada ensaio, o CO<sub>2</sub> satura a coluna antes do vapor de água. Isto significa que ao progredir no interior da coluna, o vapor de água adsorve substituindo o CO<sub>2</sub> previamente adsorvido, que avançou mais rapidamente ao longo da coluna, originando um patamar na concentração superior à concentração que é alimentada. Quando a coluna fica saturada de vapor de água, verifica-se que a concentração de CO<sub>2</sub> iguala a concentração na alimentação (450 ppm); simultaneamente obtemos à saída da coluna a curva de cedência do vapor de água.

Na primeira curva de cedência, correspondente ao adsorvente regenerado, produz-se uma corrente de saída com -50 °C de ponto de orvalho e níveis de CO<sub>2</sub> inferiores a 10 ppm.

O estado cíclico estacionário é obtido após duas adsorções. Nestas condições, a capacidade de remoção de vapor de água decresce para 24 % e de CO<sub>2</sub> decresce para 3.6 % da capacidade original, relativa ao adsorvente completamente regenerado. A corrente de saída apresenta nestas condições - 20 °C de ponto de orvalho e 30 ppm de CO<sub>2</sub>.

Nas figuras 7 a 9 mostram-se as histórias de temperatura em algumas curvas de cedência obtidas no zeólito Z10-02ND.

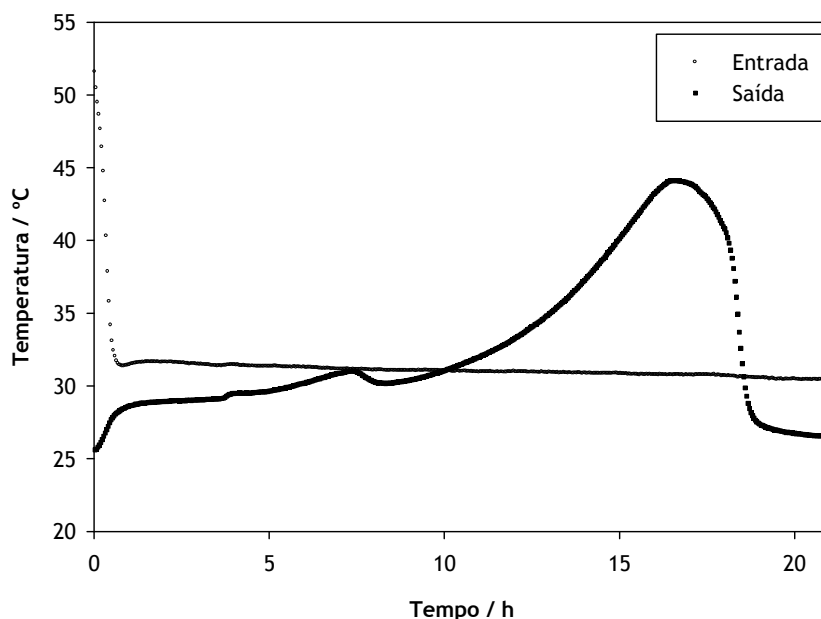


Figura 7. História de temperatura da curva de cedência no zeólito Z10-02ND fresco.

Na figura 7 verifica-se uma elevação da temperatura à entrada da coluna, atingindo nos primeiros instantes 51 °C. Nesta fase inicial a adsorção, que é um processo exotérmico, vai ocorrer essencialmente nas primeiras camadas de adsorvente, daí advém o pico de temperatura junto à entrada da coluna. Após saturação da primeira camada de adsorvente, a temperatura decresce gradualmente para valores mais próximos da temperatura de alimentação. No termopar de saída verifica-se que o pico de temperatura coincide com o tempo de cedência do vapor de água. O dióxido de carbono apresenta um efeito térmico significativamente mais reduzido, mas ainda assim detectável perto das 7 h de experiência.

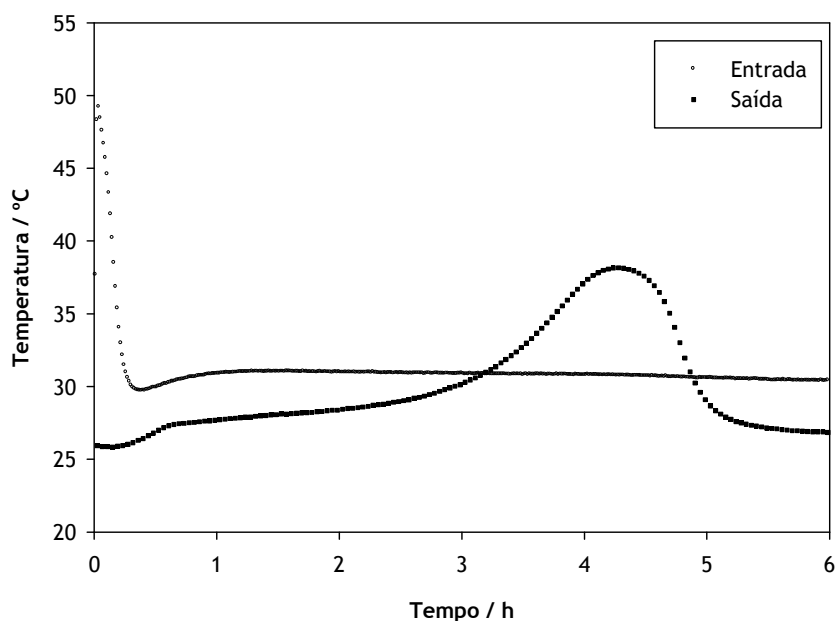


Figura 8. História de temperatura da curva de cedência cíclica no zeólito Z10-02ND.

A figura 8 representa a história de temperaturas na curva de cedência em estado cíclico estacionário. Devido à desactivação parcial do adsorvente, os picos de temperatura apresentam valores inferiores aos observados no adsorvente fresco.

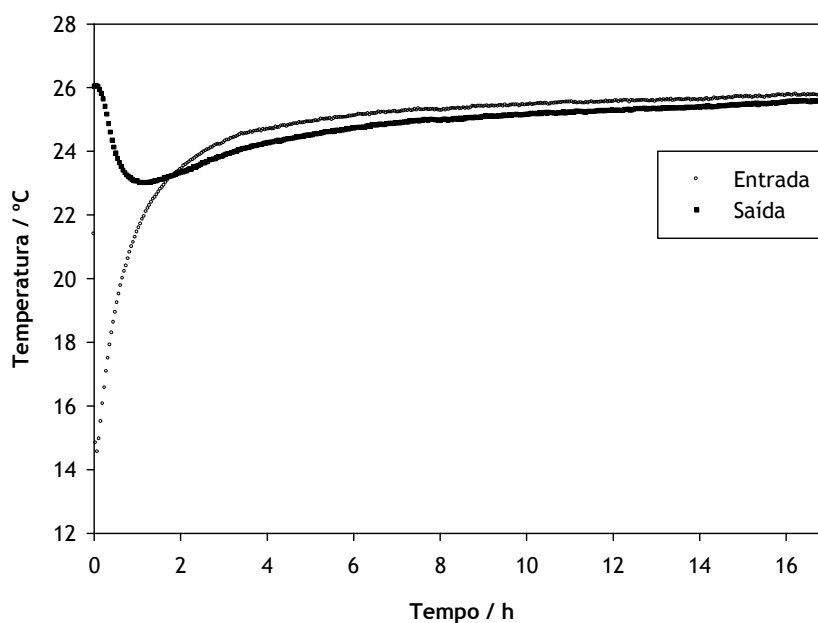


Figura 9. História de temperatura na regeneração do zeólito Z10-02ND fresco.

As experiências de regeneração duraram 17 horas. A história de temperatura, figura 9, refere-se à primeira regeneração efectuada. No entanto todas as regenerações apresentaram uma história de temperaturas muito semelhante. Ocorre uma adsorção irreversível, que após o primeiro contacto com vapor de água e dióxido de carbono, não se consegue regenerar apenas por abaixamento da pressão parcial destes compostos.

Na tabela 2 resume-se as experiências obtidas.

Tabela 2. Resumo das experiências no zeólito Z10-02ND a 5 °C de ponto de orvalho.

Adsorvente	Gás	Alimentação					Tempo cedência / h
		Ponto orvalho / °C	CO <sub>2</sub> / ppm	Caudal / L <sub>PTN</sub> ·min <sup>-1</sup>	Temperatura / °C	Pressão / bar	
Fresco	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 17 / CO <sub>2</sub> : 7
Contaminado	Azoto	- 70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 4 / CO <sub>2</sub> : 0,25
Contaminado	Azoto	- 70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 4 / CO <sub>2</sub> : 0,25

## 3.2.2 ZEOX OII

As curvas de cedência no zeólito ZEOX II encontram-se representadas nas figuras 10 e 11.

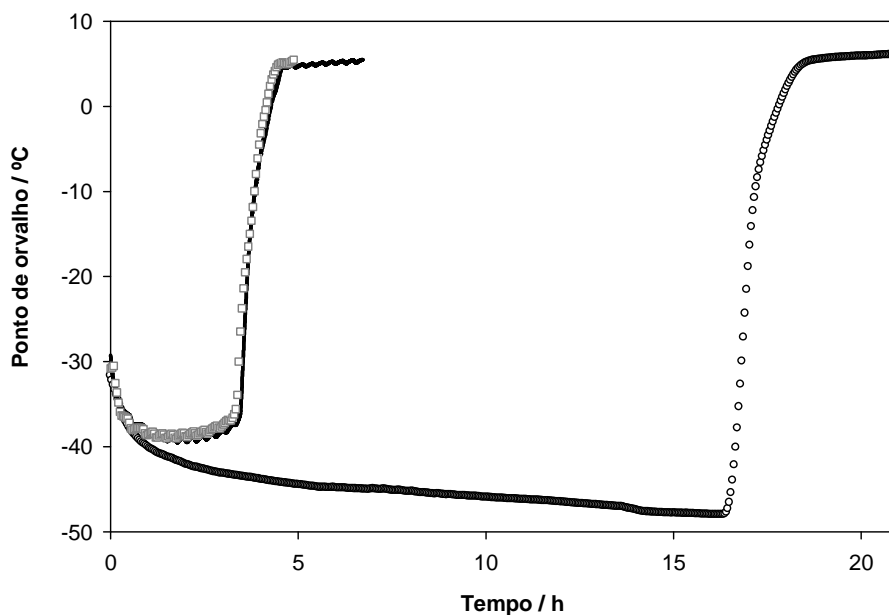


Figura 10. Curvas de cedência de vapor de água no zeólito ZEOX OII. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm  $\text{CO}_2$  e 5 °C de ponto de orvalho.

○, adsorvente fresco; —, 1ª cíclica; □, 2ª cíclica.

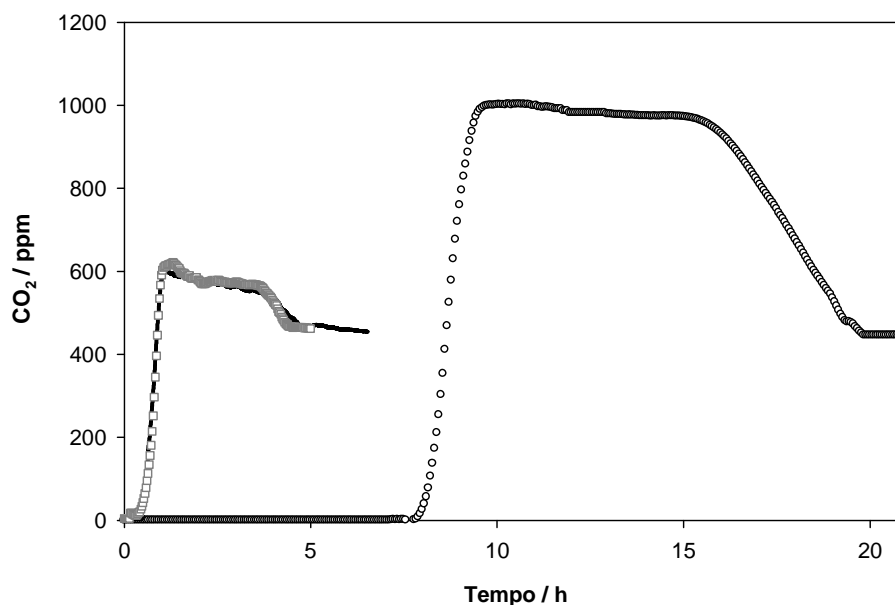


Figura 11. Curvas de cedência de  $\text{CO}_2$  no zeólito ZEOX OII. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm  $\text{CO}_2$  e 5 °C de ponto de orvalho.

○, adsorvente fresco; —, 1ª cíclica; □, 2ª cíclica.



As figuras 10 e 11 representam as curvas de cedência de vapor de água e de dióxido de carbono no zeólito ZEOX OII.

O adsorvente fresco remove  $\text{CO}_2$  abaixo dos 10 ppm e simultaneamente verifica-se na corrente de saída um ponto de orvalho inferior a  $-45\text{ }^\circ\text{C}$ .

O estado cíclico estacionário é obtido após 2 adsorções. Neste estado, o adsorvente mantém 20 % da sua capacidade original na remoção de vapor de água e 6 % na remoção de dióxido de carbono. Com este adsorvente a corrente de saída apresenta um ponto de orvalho de  $-39\text{ }^\circ\text{C}$  e níveis de  $\text{CO}_2$  de 10 ppm.

Nas figuras 12 a 14 mostram-se as histórias de temperatura em algumas curvas de cedência obtidas no zeólito ZEOX OII.

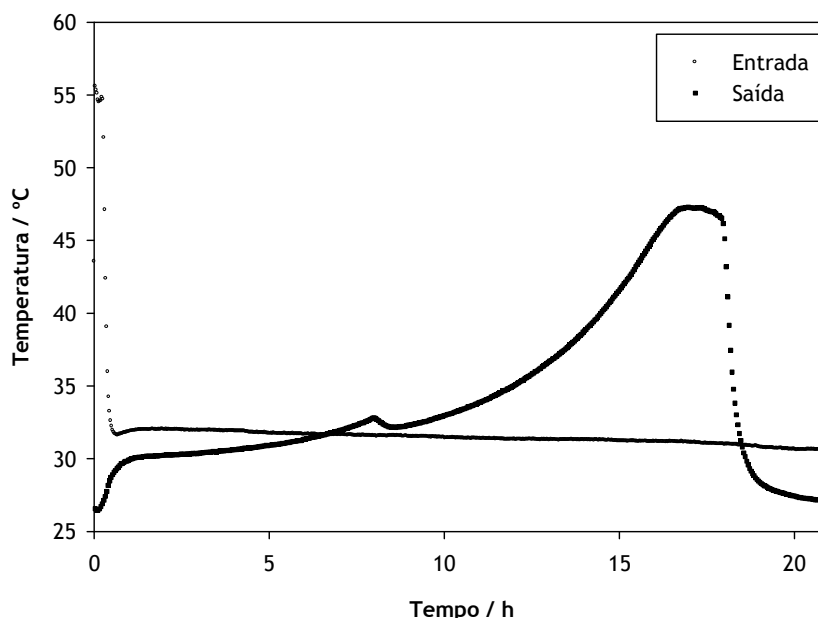


Figura 12. História de temperatura da curva de cedência no zeólito ZEOX OII fresco.

Na figura 12 verifica-se uma elevação da temperatura à entrada da coluna, até aos  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .

No termopar junto da saída verifica-se que o pico de temperatura coincide com o tempo de cedência do vapor de água. O dióxido de carbono apresenta um efeito térmico mais reduzido, mas ainda assim detectável perto das 8 h de experiência.

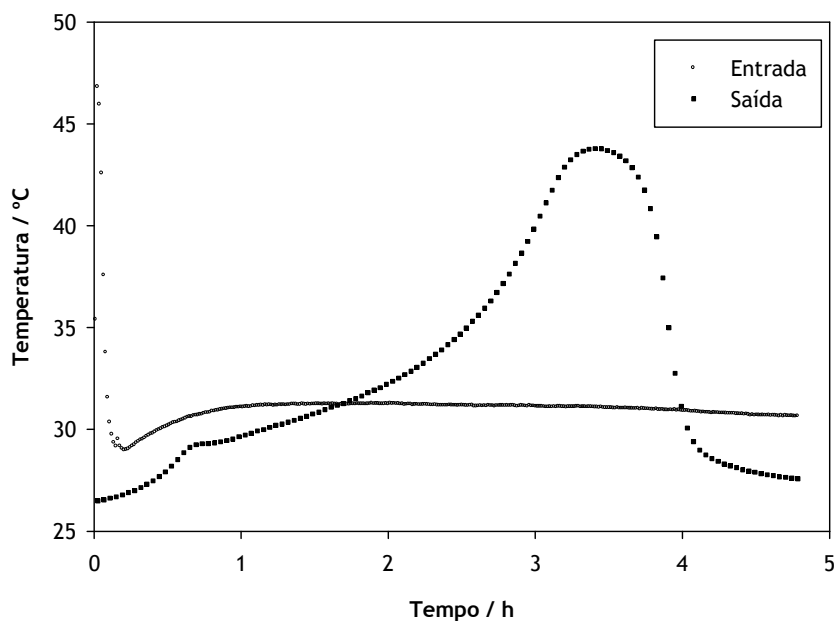


Figura 13. História de temperatura da curva de cedência cíclica no zeólito ZEOX OII.

A figura 13 representa a história de temperaturas na curva de cedência em estado cíclico estacionário. Apesar da desactivação parcial do adsorvente, verifica-se ainda um elevado gradiente de temperatura.

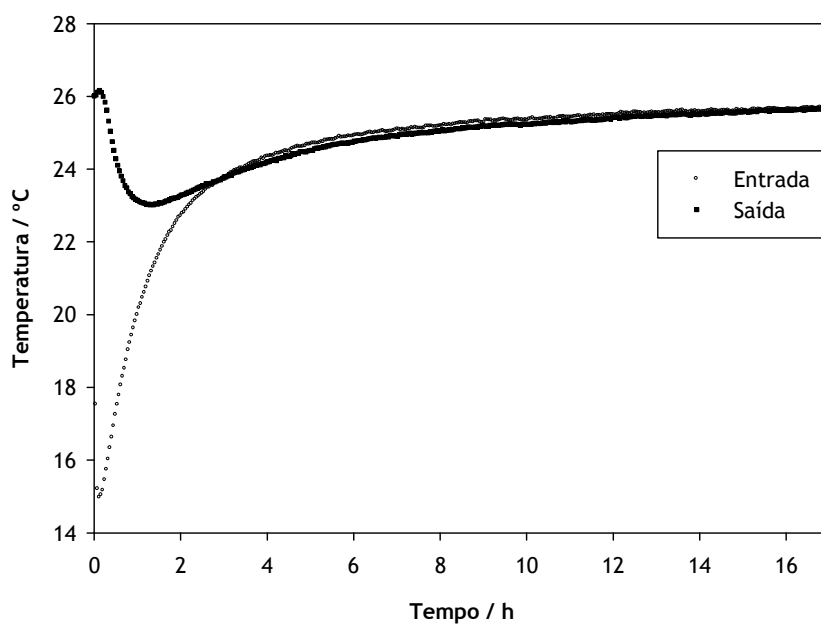


Figura 14. História de temperatura na regeneração do zeólito ZEOX OII fresco.

As experiências de regeneração tiveram a duração de 17 horas. A história de temperatura, figura 14, refere-se à primeira regeneração efectuada. As restantes regenerações apresentaram uma história de temperaturas muito semelhante.

Na tabela 3 resume-se as experiências obtidas.

Tabela 3. Resumo das experiências no zeólito ZEOX OII a 5 °C de ponto de orvalho.

Adsorvente	Gás	Ponto orvalho / °C	Alimentação				Tempo cedência / h
			CO <sub>2</sub> / ppm	Caudal / L <sub>PTN</sub> ·min <sup>-1</sup>	Temperatura / °C	Pressão / bar	
Fresco	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 17 / CO <sub>2</sub> : 8,3
Contaminado	Azoto	- 70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 3,4 / CO <sub>2</sub> : 0,5
Contaminado	Azoto	- 70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 3,4 / CO <sub>2</sub> : 0,5

### 3.2.3 Alumina

As curvas de cedência na alumina encontram-se representadas na figura 15.

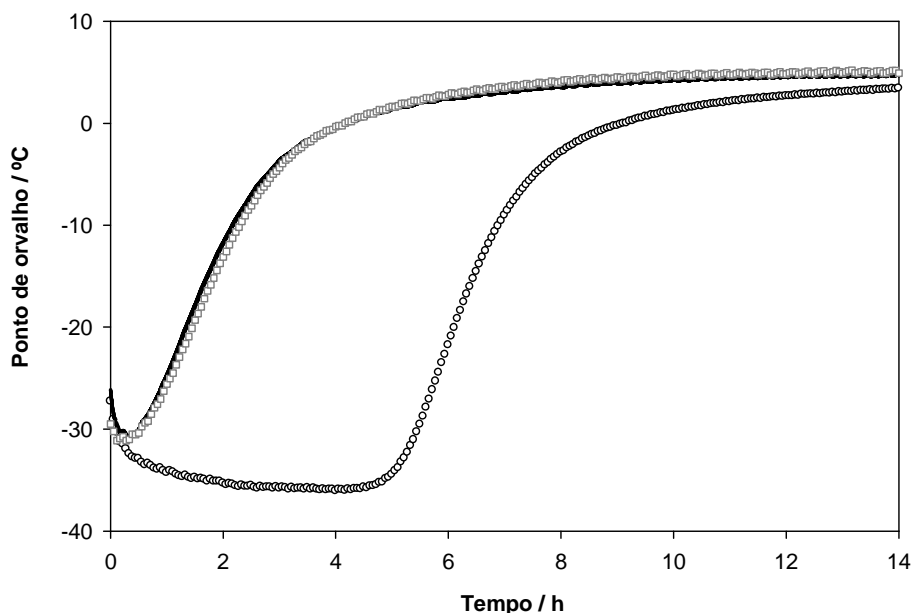


Figura 15. Curvas de cedência de vapor de água na alumina. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm  $\text{CO}_2$  e 5 °C de ponto de orvalho.

○, adsorvente fresco; —, 1ª cíclica; □, 2ª cíclica.

A figura 15 representa as curvas de cedência de vapor de água na alumina. Os resultados referentes ao  $\text{CO}_2$  não são mostrados pois a sua capacidade de adsorção é muito reduzida.

A frente de água apresenta uma forma dispersiva, característica de uma isotérmica desfavorável. O adsorvente fresco remove vapor de água até aos - 36 °C de ponto de orvalho. Após o estado cíclico estacionário, o ponto de orvalho sobe para - 30 °C e a capacidade de adsorção é de 10 % relativamente ao adsorvente completamente regenerado.

Nas figuras 16 a 18 mostram-se as histórias de temperatura em algumas das curvas de cedência obtidas na alumina.

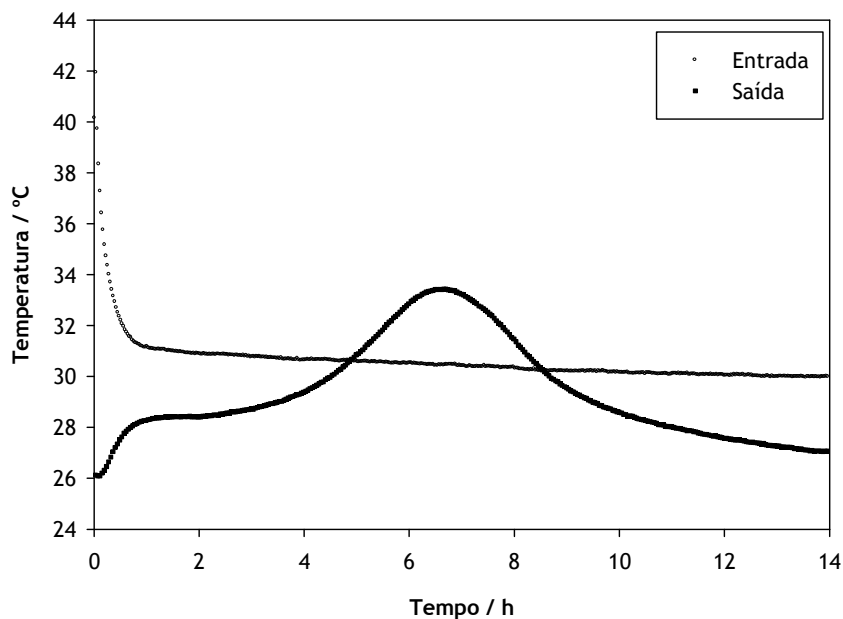


Figura 16. História de temperatura da curva de cedência na alumina fresca.

Na figura 16 verifica-se que a temperatura de entrada sobe até aos 42 °C. No termopar da saída verifica-se que o pico de temperatura surge depois do tempo de cedência do vapor de água, ver figura 15. Devido à forma dispersiva da curva de cedência, os gradientes de temperatura são consideravelmente mais baixos que os registados nos zeólitos.

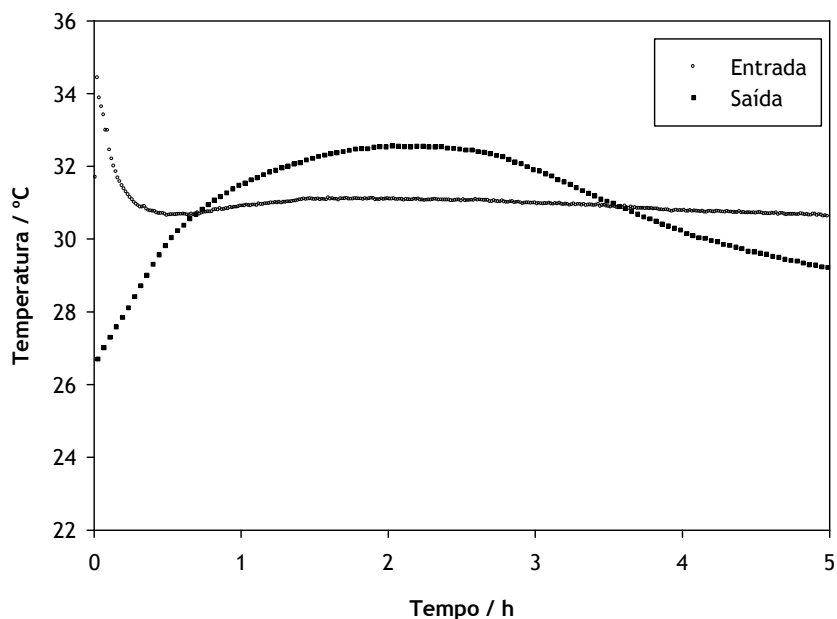


Figura 17. História de temperatura da curva de cedência cíclica na alumina.

A figura 17 representa a história de temperaturas na curva de cedência em estado cíclico estacionário. Após a desactivação parcial do adsorvente, o gradiente de temperatura registado à saída fica reduzido a aproximadamente 5 °C de amplitude. Estes valores indicam que o vapor de água não é tão fortemente adsorvido na alumina, o que, se por um lado, a capacidade de adsorção é inferior, todavia a facilidade de regeneração justifica a ampla utilização deste adsorvente em unidades de PSA de tratamento de ar.

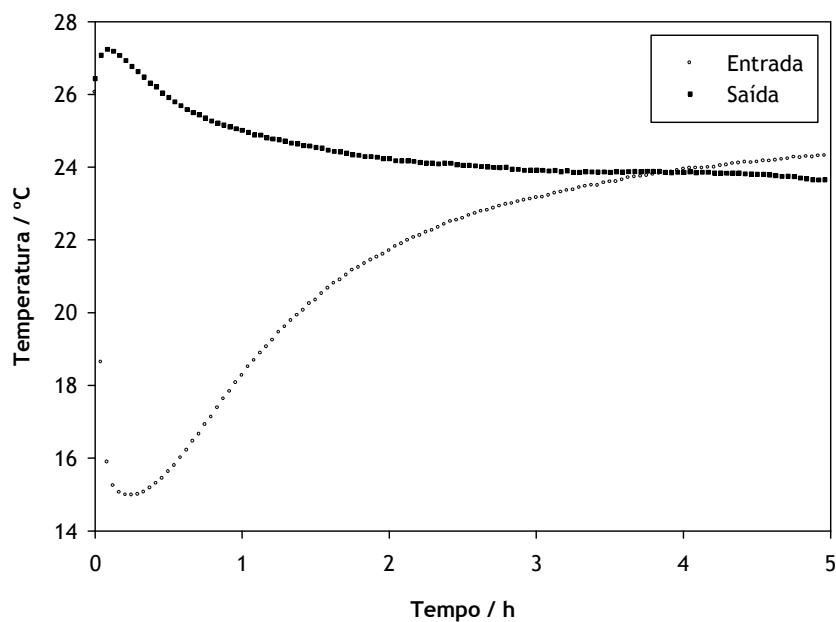


Figura 18. História de temperatura na regeneração da alumina fresca.

As experiências de regeneração tiveram a duração de 5 horas. A história de temperatura, figura 18, refere-se à primeira regeneração efectuada. As restantes regenerações apresentaram uma história de temperaturas muito semelhante.

Na tabela 4 resume-se as experiências obtidas.

Tabela 4. Resumo das experiências na alumina a 5 °C de ponto de orvalho.

Adsorvente	Gás	Alimentação					Tempo cedência / h
		Ponto orvalho / °C	CO <sub>2</sub> / ppm	Caudal / L <sub>PTN</sub> ·min <sup>-1</sup>	Temperatura / °C	Pressão / bar	
Fresco	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 5 / CO <sub>2</sub> : 0,6
Contaminado	Azoto	- 70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 0,5 / CO <sub>2</sub> : 0,1
Contaminado	Azoto	- 70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 0,5 / CO <sub>2</sub> : 0,1

### 3.2.4 Sílica

As curvas de cedência na sílica encontram-se representadas na figura 19.

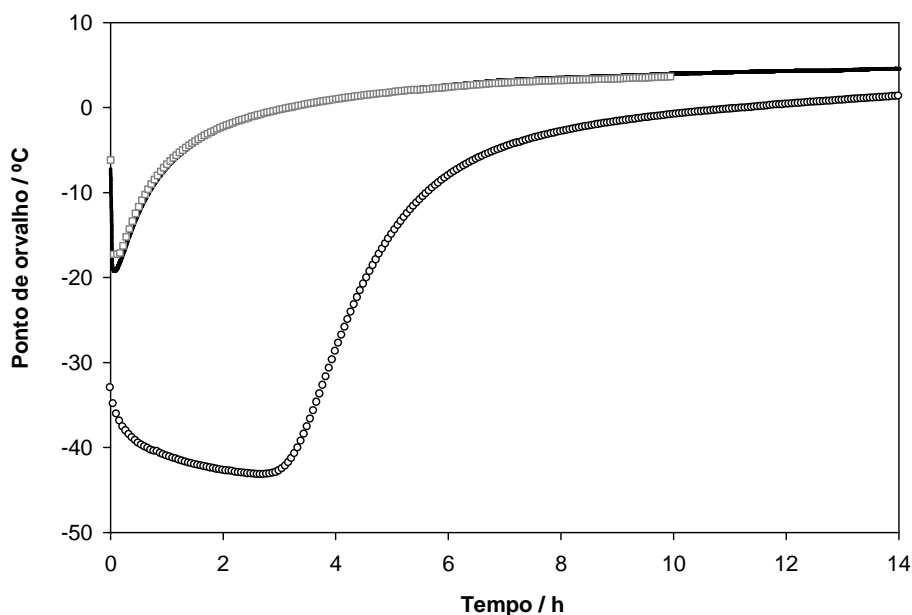


Figura 19. Curvas de cedência de vapor de água na sílica. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm CO<sub>2</sub> e 5 °C de ponto de orvalho.

○, adsorvente fresco; —, 1ª cíclica; □, 2ª cíclica.

As curvas de cedência de vapor de água na sílica estão representadas na figura 19. Os resultados referentes ao CO<sub>2</sub> não foram considerados devido à baixa capacidade de adsorção deste adsorvente. A frente de concentração de vapor de água revela uma forma dispersiva, característica de uma isotérmica desfavorável.

O estado cíclico estacionário é obtido após dois ciclos. Após atingido este estado, o adsorvente mantém 3 % da sua capacidade original, obtendo-se uma corrente de saída com - 18 °C de ponto de orvalho.

Nas figuras 20 a 22 mostram-se as histórias de temperatura em algumas curvas de cedência obtidas na sílica.

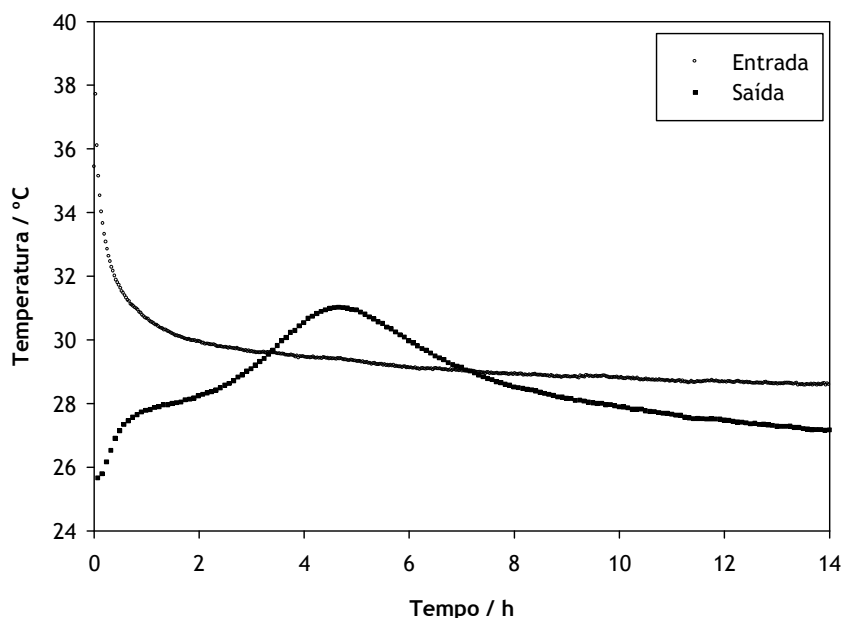


Figura 20. História de temperatura da curva de cedência na sílica fresca.

Na figura 20 verifica-se uma elevação da temperatura à entrada da coluna até aos 38 °C. No termopar de saída verifica-se que o pico de temperatura surge depois do tempo de cedência do vapor de água. Os gradientes de temperatura da sílica são os mais baixos do conjunto de adsorventes testados.



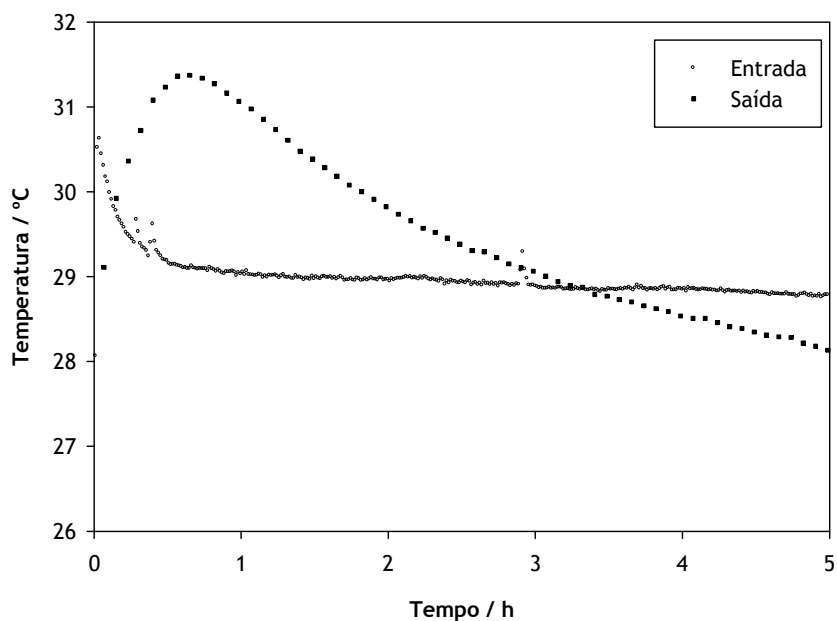


Figura 21. História de temperatura da curva de cedência cíclica na sílica.

A figura 21 representa a história de temperaturas na curva de cedência em estado cíclico estacionário. O gradiente de temperatura registado à saída é semelhante ao do adsorvente regenerado. A amplitude térmica é semelhante à registada na alumina.

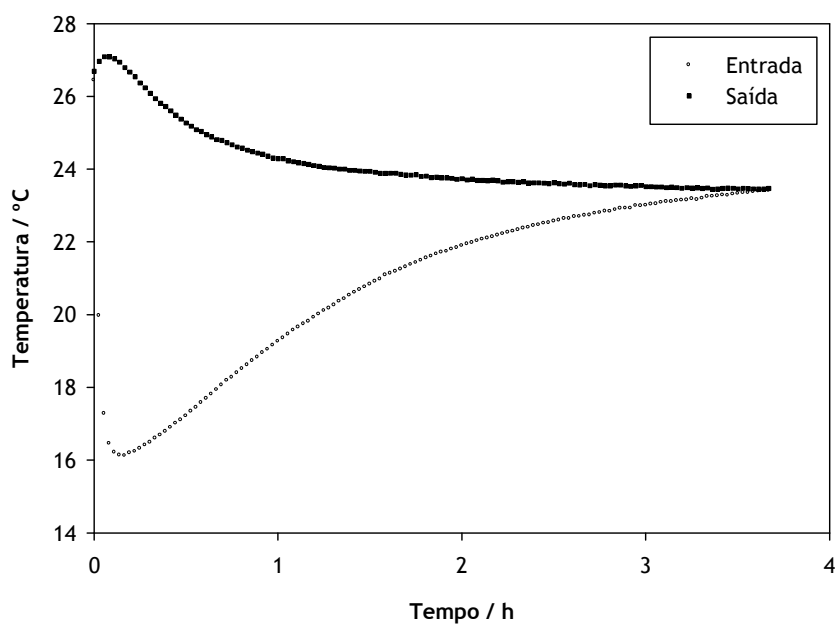


Figura 22. História de temperatura na regeneração da sílica fresca.

As experiências de regeneração tiveram a duração de 3,5 horas. A história de temperatura, figura 22, refere-se à primeira regeneração efectuada. As restantes regenerações apresentaram uma história de temperaturas muito semelhante. Os gradientes de temperatura nesta etapa são mais elevados que durante a adsorção.

Na tabela 5 resume-se as experiências obtidas.

Tabela 5. Resumo das experiências na sílica a 5 °C de ponto de orvalho.

Adsorvente	Alimentação						Tempo cedência / h
	Gás	Ponto orvalho / °C	CO <sub>2</sub> / ppm	Caudal / L <sub>PTN</sub> ·min <sup>-1</sup>	Temperatura / °C	Pressão / bar	
Fresco	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 3,5 / CO <sub>2</sub> : 0,01
Contaminado	Azoto	- 70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 0,1 / CO <sub>2</sub> : 0
Contaminado	Azoto	- 70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	5	450	5,2	27	1,4	H <sub>2</sub> O: 0,1 / CO <sub>2</sub> : 0

### 3.3 Ensaio com ponto de orvalho -30 °C e CO<sub>2</sub> 450 ppm

Das experiências obtidas a 5 °C de ponto de orvalho, conclui-se que o zeólito ZEOX OII é o adsorvente que apresenta os melhores resultados na remoção de vapor de água e dióxido de carbono em condições cíclicas. A unidade de VPSA destinada ao pré-tratamento de ar deverá deste modo usar ZEOX OII. No entanto, para proteger o adsorvente de concentrações de água muito elevadas na alimentação, sugere-se o uso de uma camada prévia de um adsorvente resistente à água como a alumina para baixar o ponto de orvalho até -30 °C, com base nos resultados obtidos em condições cíclicas neste adsorvente.

Deste modo pretende-se testar o desempenho dos zeólitos na remoção de dióxido de carbono, em condições operatórias equivalentes à passagem do ar comprimido por um leito de alumina.

### 3.3.1 Z10-02ND

Para a realização destes ensaios, procedeu-se ao reenchimento da coluna com adsorvente fresco. Contrariamente ao referido da tabela 1 no início deste capítulo, a massa de adsorvente Z10-02ND passa a ser de 161,36 g.

As curvas de cedência no zeólito Z10-02ND encontram-se representadas na figura 23.

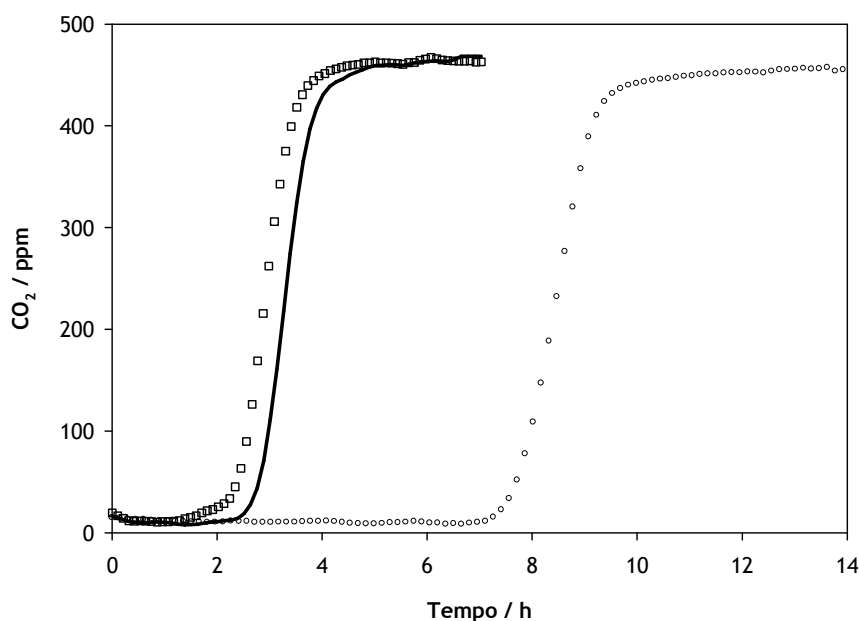


Figura 23. Curvas de cedência de vapor de água no zeólito Z10-02ND. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm  $\text{CO}_2$  e  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  de ponto de orvalho.

○, adsorvente fresco; —, 1ª cíclica; □, 2ª cíclica.

Nas condições operatórias de  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  de ponto de orvalho verifica-se que a capacidade do adsorvente para reter dióxido de carbono é 5 vezes superior à registada a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  de ponto de orvalho.

Nas figuras 24 a 26 mostram-se as histórias de temperatura em algumas curvas de cedência obtidas no Z10-02ND.

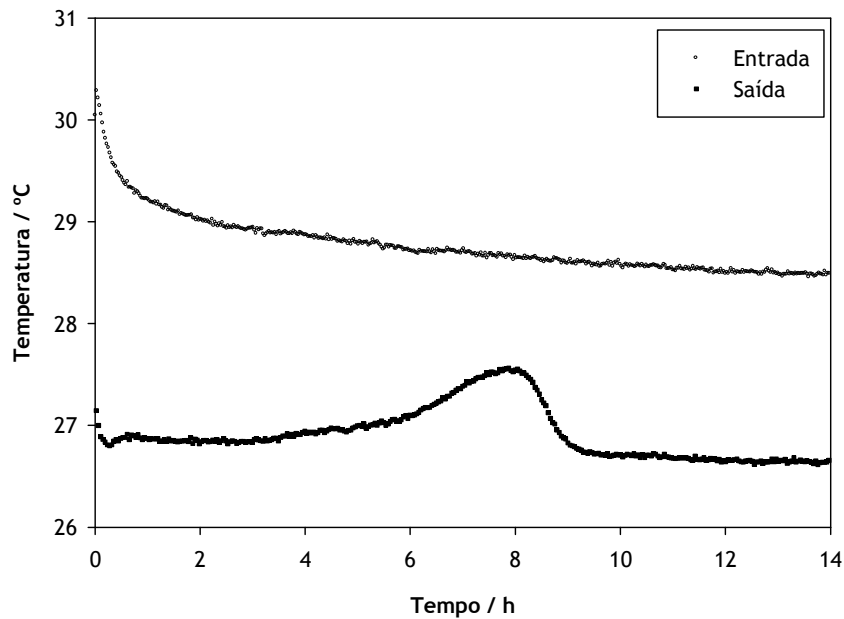


Figura 24. História de temperatura da curva de cedência no zeólito Z10-02ND fresco.

Na figura 24 observam-se gradientes de temperatura reduzidos, muito inferiores às obtidas com uma corrente de ar comprimido com 5 °C de ponto de orvalho. Com níveis de humidade bastante baixos, após passagem por um leito de alumina, evitam-se ciclos térmicos agressivos durante a operação deste adsorvente numa unidade de VPSA.

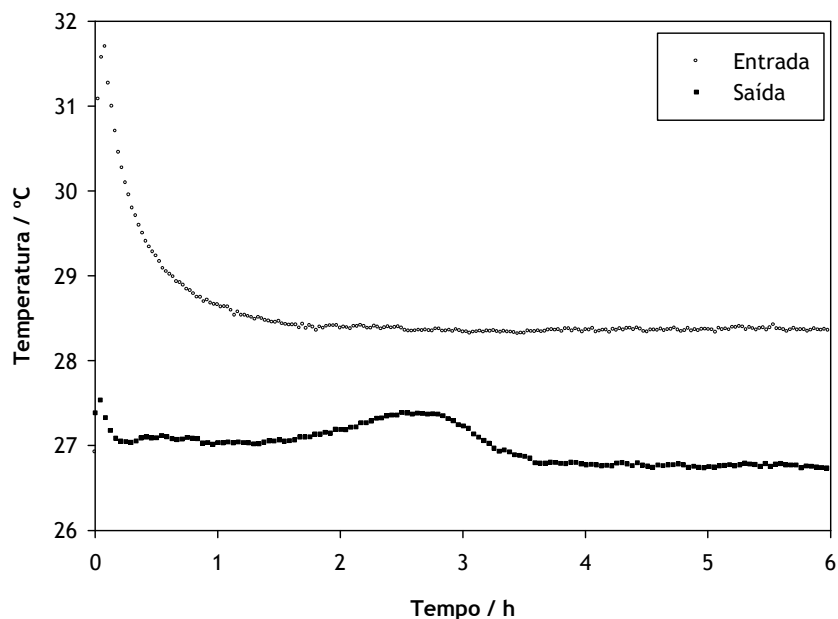


Figura 25. História de temperatura da curva de cedência cíclica no zeólito Z10-02ND.

A figura 25 representa a história de temperaturas na curva de cedência em estado cíclico estacionário. Os gradientes de temperatura são semelhantes ao do adsorvente regenerado.

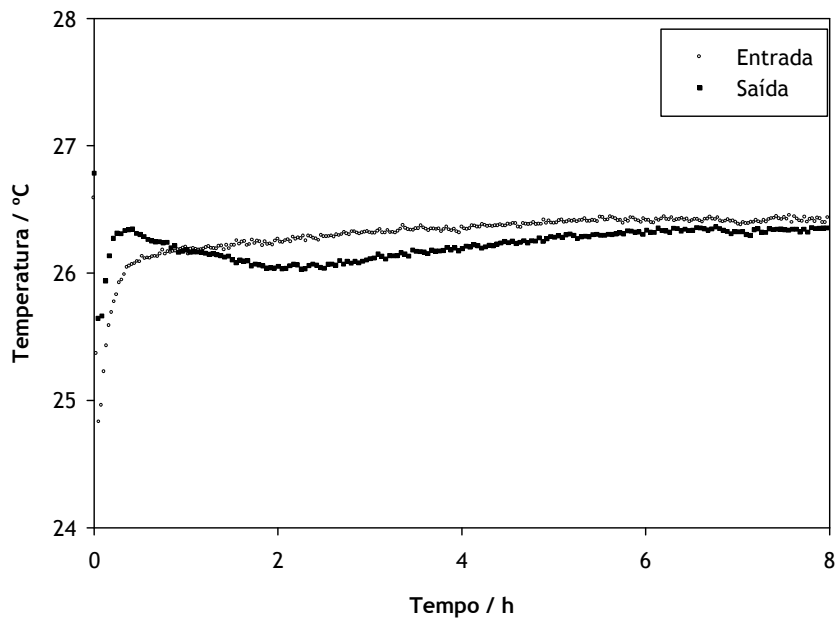


Figura 26. História de temperatura na regeneração do zeólito Z10-02ND fresco.

As experiências de regeneração tiveram a duração de 8 horas. A história de temperatura, figura 26, refere-se à primeira regeneração efectuada. As restantes regenerações apresentaram uma história de temperaturas muito semelhante. Os gradientes de temperatura nesta etapa atingem cerca de 2 °C nos primeiros momentos do ensaio.

Na tabela 6 resume-se as experiências obtidas.

Tabela 6. Resumo das experiências no zeólito Z10-02ND a -30 °C de ponto de orvalho.

Adsorvente	Alimentação						
	Gás	Ponto orvalho / °C	CO <sub>2</sub> / ppm	Caudal / L <sub>PTN</sub> ·min <sup>-1</sup>	Temperatura / °C	Pressão / bar	Tempo cedência CO <sub>2</sub> / h
Fresco	Ar	-30	450	5,2	27	1,4	8
Contaminado	Azoto	-70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	-30	450	5,2	27	1,4	2,8
Contaminado	Azoto	-70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	-30	450	5,2	27	1,4	2,5
Contaminado	Azoto	-70	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar	-30	450	5,2	27	1,4	2,5

### 3.4 Ensaios com ponto de orvalho -50 °C e CO<sub>2</sub> 450 ppm

#### 3.4.1 Z10-02ND

Para a realização destes ensaios, procedeu-se ao reenchimento da coluna com adsorvente fresco. Contrariamente ao referido da tabela 1 no início do capítulo, a massa de adsorvente Z10-02ND passa a ser de 160,54 g.

As curvas de cedência no zeólito Z10-02ND encontram-se representadas na figura 27.

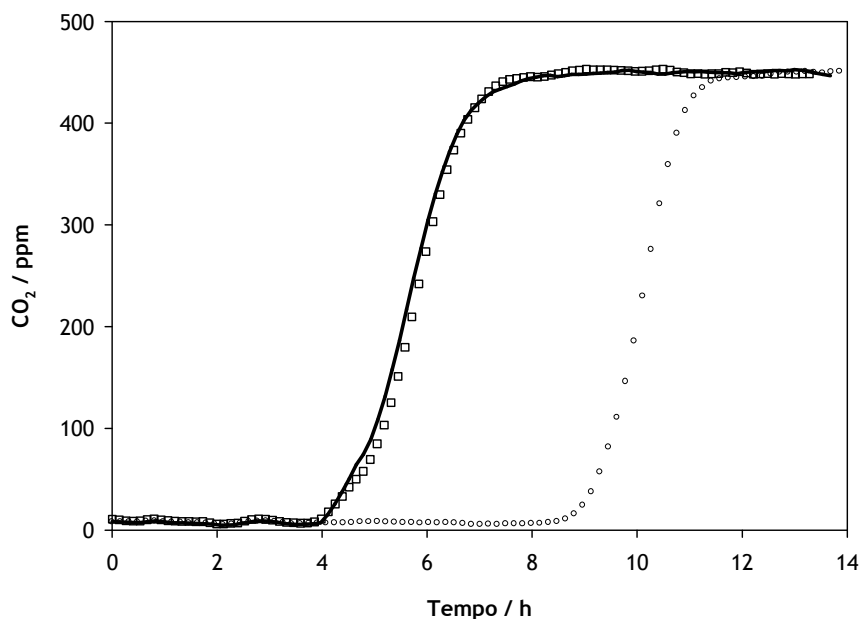


Figura 27. Curvas de cedência de vapor de água no zeólito Z10-02ND. Perturbação na alimentação de azoto para ar comprimido, com 450 ppm  $\text{CO}_2$  e  $-50^\circ\text{C}$  de ponto de orvalho.

○, adsorvente fresco; —, 1ª cíclica; □, 2ª cíclica.

Da análise da figura 27 conclui-se que o nível de humidade da corrente de gás que atravessa o leito de adsorvente afecta de forma muito significativa a capacidade de adsorção de dióxido de carbono. Em comparação com os resultados obtidos com níveis mais elevados de humidade verifica-se ser de extrema importância colocar uma primeira camada de adsorvente para adsorver o vapor de água, e uma segunda camada para adsorver essencialmente dióxido de carbono. Nestas condições os gradientes térmicos são reduzidos, cerca de  $1^\circ\text{C}$  na adsorção e na regeneração.

Na tabela 7 resume-se as experiências obtidas.

*Tabela 7. Resumo das experiências no zeólito Z10-02ND a -50 °C de ponto de orvalho.*

Adsorvente	Alimentação					
	Gás	CO <sub>2</sub> / ppm	Caudal / L <sub>PTN</sub> ·min <sup>-1</sup>	Temperatura / °C	Pressão / bar	Tempo cedência / h
Fresco	Ar Seco	450	5,2	27	1,4	9
Contaminado	Azoto	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar Seco	450	5,2	27	1,4	4
Contaminado	Azoto	0	0,8	27	0,2	-
Contaminado	Ar Seco	450	5,2	27	1,4	4



## 4 Conclusões

Neste trabalho foram obtidas curvas de cedência cíclicas de vapor de água e dióxido de carbono com o objectivo de caracterizar um conjunto de adsorventes nas condições operatórias típicas de uma unidade de adsorção com modulação de pressão, em que os referidos compostos são contaminantes.

As experiências de adsorção foram obtidas com ar comprimido, contendo 450 ppm de dióxido de carbono e 5 °C de ponto de orvalho, a um caudal de  $5,2 \text{ L}_{\text{PTN}} \cdot \text{min}^{-1}$ , pressão 1,4 bar e temperatura 27 °C, numa coluna com  $241,6 \text{ cm}^3$  de volume, até ser atingido o estado cíclico estacionário.

Após a saída da curva de cedência, o leito foi regenerado em contra-corrente com azoto a um caudal de  $0,8 \text{ L}_{\text{PTN}} \cdot \text{min}^{-1}$  e pressão de 0,2 bar durante o período correspondente ao tempo de cedência observado no adsorvente regenerado.

Por fim, foram obtidas curvas de cedência a -30 °C e a -50 °C de ponto de orvalho e 450 ppm de  $\text{CO}_2$  no zeólito Z10-02ND e verificou-se que a capacidade de adsorção de dióxido de carbono em condições de reduzida humidade é aumentada em quase uma ordem de grandeza relativamente à capacidade obtida na presença de vapor de água a -5 °C de ponto de orvalho.

O estado cíclico estacionário é obtido após dois ciclos de adsorção, condição verificada para todos os adsorventes estudados.

Nas condições de 5 °C de ponto de orvalho, o zeólito ZEOX OII apresentou os melhores resultados na remoção dióxido de carbono. Para a remoção de vapor de água verificou-se ser necessária uma primeira camada de alumina de forma a baixar o ponto de orvalho até aos -30 °C.

No dimensionamento de uma unidade de VPSA de pré-tratamento de ar comprimido, deve ser considerado um leito com duas camadas. Uma primeira camada de alumina para remover água presente em concentração elevada e deste modo reduzir o ponto de orvalho para valores aceitáveis ( $< -30 \text{ °C}$ ), seguida de uma segunda camada de ZEOX OII para remover praticamente todo o dióxido de carbono ( $< 20 \text{ ppm}$ ), sem perdas significativas de produtividade.

## 5 Avaliação do trabalho realizado

### 5.1 Objectivos Realizados

Esta tese teve como principal objectivo a obtenção de curvas de cedência em quatro adsorventes, apropriados para a adsorção de vapor de água e dióxido de carbono, em etapas cíclicas de adsorção/dessorção. Seleccionaram-se os adsorventes mais adequados para o pré-tratamento de uma corrente de ar comprimido, que à saída do compressor apresentou um ponto de orvalho de 5 °C e 450 ppm de CO<sub>2</sub>. Foi analisada a possibilidade de empacotar duas camadas de adsorvente na coluna de VPSA. Realizaram-se ensaios adicionais com uma corrente de alimentação com -30 °C e com -50 °C de ponto de orvalho. Nestas condições verificou-se que a capacidade dos zeólitos para adsorção de CO<sub>2</sub> era significativamente mais elevada.

### 5.2 Trabalho Futuro

Como trabalho futuro, seria interessante realizar os ensaios com níveis mais baixos de humidade em todos os zeólitos e também sugere-se a realização de ensaios de adsorção de vapor de água, com ar isento de CO<sub>2</sub>, usando para o efeito ar reconstituído e um borbulhador.

### 5.3 Apreciação final

Os objectivos propostos foram alcançados. Uma unidade piloto de pré-tratamento de ar foi testada com os melhores adsorventes ensaiados no que respeita aos tempos de cedência cíclicos do vapor de água e dióxido de carbono.

A obtenção de curvas de cedência cíclicas foi inovadora. Em literatura científica apenas se consideram os resultados no adsorvente fresco. Verificou-se que os adsorventes ficam irreversivelmente contaminados após a primeira exposição aos contaminantes e o seu desempenho real é muito inferior ao determinado com base apenas nos ensaios com adsorvente completamente regenerado.

## Referências

- Batta, L.B., Selective adsorption gas separation process, Patente US 3 636 679 (1972).
- Bulck, E. Isotherm Correlation for Water Vapor on Regular-Density Silica Gel. *Chem. Eng. Sci.* (1990), 45 1425-1429.
- Desai, R.; Hussain, M.; Ruthven, D. M. Adsorption of water vapour on activated alumina. I - equilibrium behaviour. *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* (1992), 70 (4), 699-706.
- Eteve, S., L. Hay e T. Rottner, Method for producing oxygen by adsorption separation from air, Patente US 5 223 004 (1993).
- Jain, R. Pre-purification of air for separation, Patente US 5 232 474 (1993).
- Jee, J.-G.; Lee, J.-S.; Lee, C.-H., Air separation by a small-scale two-bed medical O<sub>2</sub> Pressure Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 2001, (40),3647-3658.
- Kim, J.-H.; Lee, C.-H.; Kim, W.-S.; Lee, J.-S.; Kim, J.-T.; Suh, J.-K.; Lee, J.-M. Adsorption Equilibria of Water Vapor on Alumina, Zeolite 13X, and a Zeolite X/Activated Carbon Composite. *Journal of Chemical & Engineering Data.* 2002, 48 (1), 137-141.
- Kumar, R. Removal of water and carbon dioxide from atmospheric air. 1987.
- Kumar, R., T. Naheiri e C.F. Watson, Adsorption process with mixed repressurization and purge/equalization, Patente US 5 328 503 (1994).
- Lee et al., Nitrogen PSA with intermediate pressure transfer, Patente US 5 738 709 (1998).
- Lee, J.-S.; Kim, J.-H.; Kim, J.-T.; Suh, J.-K.; Lee, J.-M.; Lee, C.-H. Adsorption Equilibria of CO<sub>2</sub> on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite. *Journal of Chemical & Engineering Data.* 2002, 47 (5), 1237-1242.
- Liow, J.L. e C.N. Kenney, "The backfill cycle of the pressure swing adsorption process", *AIChE J.*, 36, 53 (1990).
- Marsh, W.D., F.S. Pramuk, R.C. Hoke e C.W. Skarstrom, Pressure equalization depressurising in heatless adsorption, Patente US 3 142 547 (1964).

Mendes, A.M.M., Adsorção com modulação de pressão, Tese de doutoramento, FEUP, Porto (1993).

Montgareuil, P. G. e D. Domine, Process for separating a binary gas mixture by adsorption, Patente US 3 155 468 (1964).

Rajendran, Arvind, Vinay Kariwala, and Shamsuzzaman Farooq. "Correction Procedures for Extra-Column Effects in Dynamic Column Breakthrough Experiments." *Chemical Engineering Science* 63, no. 10 (2008): 2696-706.

Rege, S. U.; T. Yang, R.; Buzanowski, M. A. Sorbents for Air Prepurification in Air Separation. *Chemical Engineering Science*. 2000, 55 (21), 4827-4838.

Rege, S. U.; Yang, R. T.; Qian, K.; Buzanowski, M. A. Air-Prepurification by Pressure Swing Adsorption Using Single/Layered Beds. *Chemical Engineering Science*. 2001, 56 (8), 2745-2759.

Ribeiro, A. M.; Sauer, T. P.; Grande, C. A.; Moreira, R. F. P. M.; Loureiro, J. M.; Rodrigues, A. r. E. Adsorption Equilibrium and Kinetics of Water Vapor on Different Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008, 47 (18), 7019-7026.

Ruthven, D. M., S. Farooq, and K. S. Knaebel. Pressure Swing Adsorption. New York: VCH Publishers, 1994.

Schaub, H. R. e J. Smolarek, Vacuum pressure swing adsorption process, Patente US 5 702 504 (1997).

Serbezov, A. Adsorption Equilibrium of Water Vapor on F-200 Activated Alumina. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2003, 48 (2), 421-425.

Shirley, A. I., and N. O. Lemcoff. "High-Purity Nitrogen by Pressure-Swing Adsorption." *AIChE Journal* 43, no. 2 (1997): 419-24.

Sircar, S.; Kratz, W. C. Removal of water and carbon dioxide from air, Patente US 4 249 915 (1981).

Siriwardane, R. V.; Shen, M.-S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels*. 2001, 15 (2), 279-284.

Siriwardane, R. V.; Shen, M.-S.; Fisher, E. P. Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> on Natural Zeolites. *Energy & Fuels*. 2003, 17 (3), 571-576.

Skarstrom, C.W., Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption, Patente US 2 944 627 (1960).

Tagawa, T., Y. Suzu, S. Hayashi e Y. Mizuguchi, Enrichment in oxygen gas, Patente US 4 781 735 (1988).

Teague, K. G., Jr.; Edgar, T. F., Predictive dynamic model of a small pressure swing adsorption air separation unit. *Industrial & Engineering Chemical Research*, **1999**, 38, (10), 3761-3775.

Yang, R. T., *Gas separation by adsorption processes*. Butterworth: Boston, 1987.

Wagner, J. L., Selective adsorption process, Patente US 3 430 418 (1969).

# Anexo 1 Fichas de especificações adsorventes

## ZEOCHEM® Z10-02ND

### Description

Molecular sieve **ZEOCHEM® Z10-02ND** is an alkali aluminosilicate. It is the sodium form of the "X" type structure; and has an effective pore opening of 9 Angstrom (0.9 nm)

### Application

**ZEOCHEM® Z10-02ND** is developed and designed for the removal of water and carbon dioxide from air typically in cryogenic air pre-purification units. **Z10-02ND** is also suitable for the removal of CO<sub>2</sub> in syngas units. It may be also used as a highly effective sulphur removal adsorbent in hydrocarbon streams (Mercaptans, COS, H<sub>2</sub>S etc.).

**ZEOCHEM® Z10-02ND** has a very high carbon dioxide capacity while maintaining the integrity of the beads in physical terms. This, together with excellent dynamic characteristics (very long CO<sub>2</sub> breakthrough times) allows a maximum usage of the available adsorber bed volume in existing plants. New units may be designed with smaller dimensions.

### Typical Properties

	unit	value	
Tapped bulk density, EN ISO 787-11	kg/m <sup>3</sup>	650	
Bead size nominal	mm	1.6 - 2.6	2.5 - 5
Crush strength	N	20	50
Attrition	%	0.02	0.02
CO <sub>2</sub> adsorption capacity @ 45 mbar and 25°C	%	13	13
Residual water content, 550°C as shipped	%	0.8	0.8
Heat of adsorption	kJ/kg water	4'400	4'400
Specific heat (approx)	kJ/kg°C	1.07	1.07

### Other names

Molecular Sieve type 13X, Zeolite type X, Na X

### Additional Information

Storage	When stored in original pack in cool, dry conditions, the product has a shelf life of two years
Packing unit	For packing details of the available bead sizes please consult our chart: "Bead sizes and packing units"
Safety	In accordance with Regulation (EC) No. 1272/2008 (GHS/CLP), the product does not need to be classified nor labelled. In accordance with Directive 1999/45/EC, the product does not need to be classified nor labelled.
Regeneration	Moisture is removed at 240 - 300°C in a dry air / gas stream Carbon dioxide may be regenerated at 180-200°C For other compounds ask Zeochem AG
CAS No	1318-02-1
EINECS No	215-283-8
REACH No	01-2119429034-49-0012

www.zeochem.com

pkh 01.07.2010

All information contained in this leaflet is given in good faith but without warranty or guarantee of any kind whatever, whether implied or expressed.

## ZEOX<sup>®</sup> OII

### Description

Molecular sieve **ZEOX<sup>®</sup> OII** is an alkali aluminosilicate. It is the sodium form of the "X" type structure; and has a pore opening of approx. 9 Angstrom (0.9 nm)



### Application

**ZEOX<sup>®</sup> OII** is developed and designed for the production of oxygen rich gas streams from air using PSA technology. It is particularly used in the small scale oxygen production (Medical Oxygen Concentrators)

**ZEOX<sup>®</sup> OII** combines a very open pore structure giving excellent equilibrium and dynamic performance with optimum physical strength and high selectivity for nitrogen. **ZEOX<sup>®</sup> OII** incorporates state of the art, patented crystal formation and binder system to increase the mass transfer rate for nitrogen adsorption. This creates a higher overall capacity per unit volume, and hence allows longer cycle times and the design of smaller units.

### Typical Properties

Typical Properties	Unit	Value
Tapped bulk density, EN ISO 787-11	kg/m <sup>3</sup>	650
Bead size nominal	mm	0.4-0.8
Attrition, MIL-D-3716B,1h	%	<0.4
N <sub>2</sub> adsorption capacity, 1013 mbar @25°C	ml/g	>7.5
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> selectivity, 1013 mbar @25°C	ratio	> 3
Residual water content, 550°C as shipped	%	0.5
Dust	ppm	≤50

### Other names

Molecular Sieve type 13X, Zeolite type X, Na X

### Additional Information

Storage	When stored unopened in original packaging in cool, dry conditions, the product has a shelf life of six months. Avoid any contact with humidity
Packing unit	For packing details of the available bead sizes please consult our chart: "Bead sizes and packing units"
Safety	In accordance with Regulation (EC) No. 1272/2008 (GHS/CLP), the product does not need to be classified nor labelled. In accordance with Directive 1999/45/EC, the product does not need to be classified nor labelled.
Regeneration	Moisture is removed at 280 - 300°C in a dry air stream Carbon dioxide may be regenerated at 180-200°C For other compounds ask Zeochem AG
CAS No	1318-02-1
EINECS No	215-283-8
REACH No	01-2119429034-49-0012

www.zeochem.com

pkh 01.07.2010

All information contained in this leaflet is given in good faith but without warranty or guarantee of any kind whatever, whether implied or expressed. Please reference current MSDS for more details

## KC-Trockenperlen WS

Water-resistant adsorbent, also known as Sorbead WS

BASF KC-Trockenperlen® WS water-resistant silica gel adsorbents have high capacity and protect other adsorbents and catalysts from water and moisture in a broad range of applications.

The patented BASF KC-Trockenperlen line of highly efficient adsorbents are aluminosilicate gels in the form of hard, spherical beads, with a very high resistance to crushing and a low attrition rate. KC-Trockenperlen adsorbents have a longer life than most other adsorbents and can reduce operating costs in most applications.

KC-Trockenperlen WS is the only 100 % water-resistant adsorbent with a high adsorption capacity. It is most frequently used as a protective layer in combination with KC-Trockenperlen R or other adsorbents such as molecular sieves, activated alumina, activated carbons and catalysts in order to increase the reliability of the system. The high capacity of KC-Trockenperlen WS enables it to be used on a stand-alone basis as well.

With its high resistance against hydrothermal aging and low regeneration temperature, KC-Trockenperlen WS is ideal for applications where adsorbent regeneration with humid gas occurs (e.g. Heat-of-Compression and Blower-Purge air dryers, air separation plants).

### Typical distribution of grain size

- 2.0 – 5.0 mm
- Other sizes on request

### Packaging

- Big bag 750 kgs
- Poly bag 22 kgs
- Steel drums 130, 45 and 23 kgs

Other containers available on request.

### For further information or technical questions, please contact us:

Tel: +49-511-28-86-60  
Fax: +49-511-28-86-760  
Email: trockenperlen@basf.com

### Typical Properties

Chemical Composition	SiO <sub>2</sub>	97 wt. %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 wt. %
Surface Area (BET)	650 m <sup>2</sup> /g	
Pore Volume	0.45 cm <sup>3</sup> /g	
Equilibrium Capacity for Water Vapor at 25° C	10 % R.H.	4 wt. %
	80 % R.H.	42 wt. %
Packed Bulk Density	0.7 kg/L	
Crushing Strength	120 N	
Attrition Rate	0.05 wt. %	
Liquid Water Resistant	Yes	

*These indicative properties do not represent process capabilities nor specifications.*





The Chemical Company

## Product Data Sheet

# F-200

## Activated Alumina for Liquid and Gas Drying

BASF F-200 is a smooth sphere of activated alumina produced by BASF's unique manufacturing process. F-200 is an excellent desiccant for drying a wide variety of liquids and gases. Although all molecules are adsorbed to some extent on F-200 activated alumina, those molecules having the highest polarity are preferentially absorbed. Stream conditions such as pressure, concentration and molecular weight of the molecules, temperature and site competing molecules affect the efficiency of adsorption. F-200 is available in nominal sizes of 1/16", 1/8", 3/16" and 1/4" spheres.

### Product Benefits

#### 1. Uniform ball size

This property is especially useful in high pressure gas dehydration where minimizing pressure drop is important. The uniform size and sphericity of BASF F-200 prevents adsorbent segregation during pneumatic loading, thus minimizing channeling and yielding more efficient use of the entire desiccant tower.

#### 2. High crush strength

BASF F-200 has high crush strength which allows rapid pneumatic loading of towers. The high crush strength also allows use of taller towers that make more efficient use of the desiccant. BASF F-200 activated alumina is highly resistant to amine attack. Furthermore, BASF F-200's high crush strength enables it to dehydrate acid containing gases and liquids, such as CO<sub>2</sub>, for a longer operating life.

#### 3. Low abrasion

The low abrasion of BASF F-200 ensures less dusting during transport, loading, and service life which reduces pressure drop and minimizes downstream valve and filter plugging, common with dustier products.

#### 4. High adsorptive capacity

BASF F-200's high surface area and tailored pore distribution provide a high dynamic H<sub>2</sub>O adsorption capacity. With proper tower design and effective regeneration, F-200 can achieve an ultra low H<sub>2</sub>O effluent specification (i.e. dew point). BASF F-200 also has excellent cyclic stability that yields a long life.

Typical Physical Properties	7X14 Tyler Mesh (2.0 mm)	1/8" ( 3.2 mm)	3/16" (4.7 mm)	1/4" (6.4 mm)
Surface Area, m <sup>2</sup> /g	360	350	340	320
Total Pore Volume, cc/g	0.5	0.5	0.5	0.5
Packed Bulk Density, lbs/ft <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	48 (769)	48 (769)	48 (769)	48 (769)
Crush Strength, lbs (kg)	11 (5)	30 (14)	55 (25)	70 (32)
Abrasion Loss, wt %	0.1	0.1	0.1	0.1