

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[®] – general PROcess Modeling Simulator – 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 zeólito 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/ZrO_2 ($M=V, Mo, W$); 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/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; a viabilização deste processo passa pela descoberta de catalisadores mais selectivos se se pretende obter propileno de alta pureza.

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 PROcess Modeling 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: O_2 separation from air by rapid PSA (RPSA) and process simulation with equipments connectivity (columns, reservoirs and valves) for the CO_2/N_2 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 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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/ZrO_2 ($M=\text{V}, \text{Mo}, \text{W}$); 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 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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.