

Separação de misturas CH₄/CO₂/N₂ por Processos Adsorptivos

Dissertação apresentada para a
UNIVERSIDADE DO PORTO
Para o grau de Doutor em Engenharia Química
por
Simone Cavenati

Orientador: Prof. Alírio E. Rodrigues
Co-Orientador: Dr. Carlos A. Grande
LSRE – Laboratório de Processos de Separação e Reação
Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto

26 de Abril de 2005.

Resumo

O processo de adsorção por modulação de pressão com camadas de adsorventes (LPSA, “Layered Pressure Swing Adsorption”) foi estudado para efectuar a separação ternária $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{N}_2$, aplicado ao Gás Natural contaminado. Utilizaram-se duas camadas de adsorventes, a primeira composta por zeólito 13X (CECA) e a segunda por CMS 3K-161 (Takeda Corp.). O dióxido de carbono é removido da mistura na camada inicial de zeólito e posteriormente o azoto é separado do metano na última camada. O processo de LPSA apresenta-se como uma variante tecnológica aplicada a campos de gás natural de pequenos e médios caudais. O processo oferece a possibilidade de reduzir o equipamento necessário para purificar o metano sem necessidade de recomprimir o produto.

O equilíbrio de adsorção dos gases puros foi medido na microbalança Rubotherm instalada durante a execução deste trabalho, tendo-se utilizado pressões dos componentes puros até 5000 kPa. Por este motivo foi necessário fazer uma correcção do efeito da impulsão para obter a quantidade adsorvida absoluta. Ambos os adsorventes são mais selectivos para o CO_2 , seguido de CH_4 e finalmente o N_2 . A 308 K e 550 kPa, as quantidades adsorvidas sobre o zeólito foram: $q_{\text{CO}_2} = 5.38 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.85 \text{ mol/kg}$ e $q_{\text{N}_2} = 0.97 \text{ mol/kg}$; no CMS obteve-se $q_{\text{CO}_2} = 2.96 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.73 \text{ mol/kg}$ e $q_{\text{N}_2} = 0.91 \text{ mol/kg}$. Estudos de cinética de adsorção dos três gases sobre CMS foram efectuados. Observou-se que a difusão foi controlada pela resistência no microporo assim como pela resistência na barreira da boca do microporo. Este efeito foi observado para o metano e o azoto, não se tendo verificado para o dióxido de carbono. Os coeficientes de difusão nos microporos (D_{μ}/r_c^2) e na barreira (k_b) a 308 K são: $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CH}_4} = 2.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CO}_2} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{N}_2} = 4.99 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; e $(k_b)_{\text{CH}_4} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $(k_b)_{\text{N}_2} = 6.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A separação binária $\text{CH}_4\text{--N}_2$ por PSA utilizando CMS 3K-161 como adsorvente foi estudada. As experiências de PSA foram realizadas com um ciclo do tipo Skarstrom, em diferentes condições operatórias, para separar uma mistura de metano (80%) – azoto (20%). Para aumentar a pureza do produto foram feitas experiências com pressurização em contra-corrente com o produto. Com esta configuração de ciclo conseguiu-se obter uma pureza superior a 90 % e uma recuperação inferior a 50 %.

Posteriormente, estudou-se o processo de PSA para remoção de CO_2 da mistura ternária CH_4 (60%) – CO_2 (20%) – N_2 (20 %), tendo-se utilizado o zeólito 13X. Para uma corrente de metano isenta de CO_2 obteve-se uma recuperação de 27 %. Quando o objectivo é reduzir o CO_2 até menos de 2 %, pode-se aumentar o tempo da etapa de alimentação para melhor utilização do leito. Foram obtidas purezas de metano superiores a 98 %, com uma recuperação de produto até 80 %.

Finalmente, foi estudado o processo de LPSA com um ciclo do tipo Skarstrom com quatro etapas: pressurização co-corrente, alimentação, *blowdown* e purga com metano. Com este ciclo, a separação da mistura CH_4 (70%) – CO_2 (20%) – N_2 (10%) foi realizada, obtendo-se uma pureza de metano de 90.5 %, com uma recuperação de 41.4 %. A etapa de pressurização com metano foi realizada também em contra-corrente, para a mistura CH_4 (60%) – CO_2 (20%) – N_2 (20%). Foram realizadas experiências a duas temperaturas diferentes e com diferentes razões de comprimentos de camadas de adsorventes. Para um determinado conjunto de variáveis de operação (caudal, tempo de etapas e pressões de alimentação e *blowdown*) obteve-se sempre um máximo de pureza com um comprimento de camada de zeólito de 0.25 m com 0.55 m de CMS. A pureza de metano obtida nestas experiências foi de 85.2 % com 51.6 % de recuperação. A 323 K, obteve-se também um máximo de pureza de 88.5 % com 65.0 % de recuperação, o que indica uma melhoria de aproximadamente 3 % na pureza para um mesmo ciclo operado a temperatura ambiente (300-302 K). O fraco desempenho do processo para separar a mistura ternária deve-se fundamentalmente às dificuldades na separação $\text{CH}_4\text{--N}_2$ onde é necessário melhorar as propriedades de adsorção do adsorvente a utilizar.

Abstract

The Layered Pressure Swing Adsorption (LPSA) process was studied to perform the ternary separation of $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{N}_2$, applied for contaminated Natural Gas. Two layers of adsorbents were used: to separate the carbon dioxide it was used an initial layer of zeolite 13X (CECA) and afterwards for separation of nitrogen from methane it was used a layer of CMS 3K (Takeda Corp.). The LPSA process is presented as a technological variation applied to small and medium flowrate fields of natural gas. This process offers the possibility of diminish the necessary equipment for methane purification without need of product recompression.

Adsorption equilibrium of pure gases was measured with a Rubotherm microbalance installed during the execution of this work. Adsorption equilibrium of pure gases was measured to pressures up to 5000 kPa, reason why it was necessary to make a correction of the buoyancy effect to obtain the absolute amount adsorbed. In the two adsorbents, the more adsorbed gas was CO_2 followed by CH_4 and finally N_2 . At 308°K and 550 kPa, the amounts adsorbed on the zeolite 13X were: $q_{\text{CO}_2} = 5.38 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.85 \text{ mol/kg}$ and $q_{\text{N}_2} = 0.97 \text{ mol/kg}$, and on the CMS 3K-161 were: $q_{\text{CO}_2} = 2.96 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.73 \text{ mol/kg}$ and $q_{\text{N}_2} = 0.91 \text{ mol/kg}$. The kinetics of adsorption of the three gases in the CMS 3K (Takeda Corp.) was studied. It was observed that the diffusion was controlled by the resistance in the micropore but also by the resistance in the barrier at the mouth of the micropore. This effect has been observed for methane and nitrogen, however was not observed for carbon dioxide. The coefficients of diffusion at 308°K are: $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CH}_4} = 2.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CO}_2} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{N}_2} = 4.99 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $(k_b)_{\text{CH}_4} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $(k_b)_{\text{N}_2} = 6.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

The binary separation of $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ by PSA was studied using CMS 3K as adsorbent. PSA experiments were carried out with a Skarstrom cycle to separate methane (80 %) – nitrogen (20 %) mixture with different operating conditions. To increase the product purity, experiments with counter-current pressurization were performed. With this cycle configuration purity > 90 % was obtained, but with a recovery smaller than 50%.

The removal of CO_2 from the ternary mixture CH_4 (60 %) – CO_2 (20%) – N_2 (20 %) using zeolite 13X (CECA) was also studied. A stream of methane free of CO_2 was obtained with a recovery of 27%. If it is pretended to reduce the CO_2 to 2 %, the feed step can be increased for a better usage of the column. Methane purities higher than 98 % were obtained with a product recovery up to 80 %.

Finally, it was studied the LPSA process with a Skarstrom cycle with four steps: co-current pressurization, feed, blowdown and purge with methane. With this cycle the separation of the mixture CH_4 (70%) – CO_2 (20%) – N_2 (10%) was studied experimentally, obtaining a methane purity of 90.5% with a recovery of 41.4%. Changing to counter-current pressurization with methane, the mixture CH_4 (60%) – CO_2 (20%) – N_2 (20%) was studied. Experiments were performed at two different temperatures and with different ratios of lengths of adsorbent layers. For a determined set of operating variables (flowrate, step times and feed and blowdown pressures), a maximum of purity was always obtained with a length of the zeolite layer of 0.25m of zeolite 13X with 0.55m of CMS 3K. Methane purity obtained in these experiments was 85.2 % with 51.6 % recovery. At 323 K it was also observed a maximum in the purity of 88.5 % with 65.0 % of recovery, which indicates an improvement of 3 % in the purity, against the same cycle operated at ambient temperature (300-302 K). The weak performance of the process to separate this ternary mixture is fundamentally due to the difficulties in the $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ separation, where it is required to improve the adsorption properties of the adsorbent to be used.

Résumé

Le procédé d'adsorption par modulation de pression avec couches d'adsorbants (LPSA, "Layered Pressure Swing Adsorption") a été étudié pour effectuer la séparation ternaire du $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{N}_2$, appliqué pour le Gaz Naturel contaminé. Pour séparer le dioxyde de carbone, une couche initiale de zéolithe 13X (CECA) a été utilisée, alors que pour séparer l'azote du méthane, on a eu recours à une couche de CMS 3K (Takeda). Le procédé LPSA est présenté comme une variante technologique appliquée au domaine du gaz naturel pour de faibles et moyens débits. Ce procédé offre la possibilité de diminuer l'équipement nécessaire pour purifier le méthane sans pour autant comprimer le produit.

Les mesures d'équilibre de gaz purs ont été faites avec une microbalance Rubotherm installée lors de la réalisation de cette étude. Ces équilibres d'adsorption de gaz purs étant mesurés jusqu'à des pressions de 5000 kPa, une correction des effets de flottabilité fut indispensable afin d'obtenir une quantité adsorbée absolue. Dans les deux adsorbants, le gaz le plus adsorbé fut le CO_2 suivi du CH_4 et enfin le N_2 . A 308°K et à 550 kPa, les quantités adsorbées sur la zéolithe 13X furent : $q_{\text{CO}_2} = 5.38 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.85 \text{ mol/kg}$ et $q_{\text{N}_2} = 0.97 \text{ mol/kg}$, alors que sur le CMS 3K-161, on a obtenu $q_{\text{CO}_2} = 2.96 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.73 \text{ mol/kg}$ et $q_{\text{N}_2} = 0.91 \text{ mol/kg}$. La cinétique d'adsorption des trois gaz sur le CMS 3K a été étudiée, et il fut observé que la diffusion était contrôlée par la résistance dans les micropores mais également par celle présente dans la barrière à l'entrée des micropores. Cet effet a été constaté pour le méthane et l'azote sur le CMS 3K, mais pas pour le dioxyde de carbone. Les coefficients de diffusion à 308 K sont: $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CH}_4} = 2.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CO}_2} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{N}_2} = 4.99 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $(k_b)_{\text{CH}_4} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $(k_b)_{\text{N}_2} = 6.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Une étude a été faite de la séparation binaire $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ par PSA, en utilisant le CMS 3K comme adsorbant. Des expériences de PSA ont été réalisées pour séparer le méthane (80%) de l'azote (20%) à différentes conditions opératoires. Ces expériences ont été mises en place avec un cycle de type Skarstrom. Pour augmenter la pureté du produit on a décidé de mener des expériences avec pressurisation en contre courant avec le produit. Avec cette configuration de cycle on arrive à obtenir une pureté > 90 % mais avec une récupération inférieure à 50 %.

Par ailleurs, on a également étudié le déplacement du CO_2 du mélange ternaire CH_4 (60 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (20 %) en utilisant de la zéolithe 13X (CECA). Un courant de méthane dépourvu de CO_2 fut obtenu avec une récupération de 27 %. En réduisant le CO_2 à moins de 2 %, on a pu augmenter le temps de l'alimentation et utiliser au mieux le lit. On est alors arrivé à des puretés de méthane supérieures à 98 % avec une récupération de produit atteignant 80 %.

Enfin on a étudié le procédé LPSA avec un cycle de type Skarstrom, mettant en œuvre quatre étapes : pressurisation co-courant, alimentation, blowdown et purge au méthane. Avec ce cycle, on a réalisé expérimentalement la séparation du mélange CH_4 (70 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (10 %) en obtenant une pureté de méthane de 90,5 % et une récupération de 41,4 %. En remplaçant par une pressurisation à contre courant avec du méthane, on a étudié le mélange CH_4 (60 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (20 %). On a réalisé des expériences à deux températures différentes et avec différents taux de compression des couches d'adsorbants. Pour un ensemble déterminé de variables opératoires (débits, temps d'étape, pression d'alimentation, et blowdown) on obtint toujours le maximum de pureté en méthane avec une compression de couche de 0,25 m pour la zéolithe 13X et 0,55 m pour le CMS 3K. La pureté obtenue fut de 85,2 % avec une récupération de 51,6 %. A 323K, on a également obtenu une pureté de 88,5 % avec 65,0 % de récupération, ce qui indique une amélioration d'environ 3% en pureté par rapport à un même cycle opéré à température ambiante (300-302°K). La faible performance du procédé pour séparer les mélanges ternaires, réside dans la difficulté de séparer $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ pour lequel il est nécessaire d'améliorer les propriétés des adsorbants qui seront utilisés.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao professor Alírio Rodrigues pela oportunidade de estar aqui, e pela sua disponibilidade, tanto durante o esclarecimento de dúvidas, como em convívio.

Também queria agradecer e mostrar toda a minha gratidão ao meu querido e amado Carlinhos, que tanto apoio, carinho e ajuda me deu durante esses 5 anos de trabalho.

A minha querida família no Brasil, mãe (Joceli), pai (Luiz), irmã (Susana), cunhado (Werner) e sobrinhos (Theo e Bia), pois sem o carinho e a força constante deles, talvez eu nem estivesse em Portugal.

A querida princesinha Eugenia Giovanna, minha alegria constante e razão de viver.

Aos professores do LSRE pela disponibilidade e pelo apoio, em particular a Dra. Eugénia Macedo e ao Dr. José Loureiro.

Um agradecimento ao pessoal do departamento de Eng. Química e secretaria de pós-graduação, pela simpatia e pela ajuda sempre oferecida de bom grado, em especial a Dona Maria José, Dona Rosa, Sr. Meirelles, Dona Branca, Carla, Susana Cruz, entre outros.

Gostaria também de agradecer aos meus colegas de trabalho em geral, em especial a Diana, Ana Mafalda, Celina, Isabel, Marta, Ganesh, Daniel, Susana, Ricardo, Jorge, Eduardo, Christopher, Regina, Vera, Avelino, Eloane, Miguel, pela vossa demonstração de amizade, tanto nos bons como nos maus momentos.

Um agradecimento especial à minha família portuguesa, com quem dividi tão bons e divertidos momentos ao longo desses anos, um beijo grande aos meus queridos: Joyce, Alneu, Diana, Epitácio, Gabi (Cecília e Bia), Carol e Luís.

A Dona Amália e Sofia que tão gentilmente me receberam em sua casa durante os meus dois primeiros meses em Portugal.

Aos meus queridos familiares e amigos do Brasil, que mesmo de longe, sempre estiveram presentes através da troca de mails e telefonemas.

A Universidade do Porto, pelas suas instalações e serviços prestados ao longo desse trabalho: CICA, STM, Biblioteca, Cantina, Limpeza, etc...

Agradeço a Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Fundo Social Europeu, pelo suporte financeiro através da bolsa SFRH/BD/1457/2000. Ao Governo Português e ao FEDER, pelo projecto POCTI/1999/EQU/32654. Agradeço também a bolsa ALFA NSPnet ALR/B7-3011.94.04-6.0018.9, com que dei início a este trabalho.

As empresas CECA, Carbotech, Calgon Carbon e Takeda, que tão gentilmente ofereceram os adsorventes por mim utilizados neste trabalho.

As companhias Ar Líquido (Sr. Brandão Fortuna, Sra. Susana Pinto), Paralab (Rui Soares), Elnor (Sr. Adão Araújo, João Carvalheira, Sr. Moreira), pela vossa atenção e ajuda prestada no esclarecimento de dúvidas para a compra de material, durante a execução deste trabalho.

Obrigado a DEUS, acima de tudo.

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Résumé	iii
Agradecimentos	iv
Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Gás Natural	2
1.3 Purificação por processo PSA (Pressure Swing Adsorption)	13
1.4 Objectivos	17
1.5 Referências Bibliográficas	19
Capítulo 2. Selecção do Adsorvente	25
2.1 Introdução	25
2.2 Carvão activado	27
2.3 Peneira molecular de carbono	32
2.4 Zeólitos	36
2.5 Outros Adsorventes	41
2.6 Novos Adsorventes	43
2.7 Escolha do Adsorvente	46
2.8 Referências Bibliográficas	47
Capítulo 3. Equilíbrio e Cinética de Adsorção dos Gases CH₄/CO₂/N₂	
sobre Adsorventes Comerciais: teoria e experimentos	59
3.1 Adsorção de Gases a Altas Pressões	59
3.2 Isotérmicas de Adsorção	64

3.3	Cinética de Adsorção	67
3.4	A constante de Henry e o Calor Isostérico de Adsorção	71
3.5	Parte Experimental	72
a	Materiais e Reagentes	72
b	Equipamento Experimental	75
c	Procedimento Experimental	83
3.6	Resultado das Isotérmicas de Equilíbrio	86
3.7	Resultados da Cinética de Adsorção	99
3.8	Conclusões	109
3.9	Nomenclatura	111
3.10	Referências Bibliográficas	113
 Capítulo 4. Separação de Metano e Azoto por Adsorção com		
	Modulação de Pressão (PSA)	121
4.1	Introdução	121
4.2	Modelo Teórico	125
4.3	Parte Experimental	136
4.4	Experiências em leito fixo	140
4.5	Experiências de PSA	146
4.5.1	<i>Definição do ciclo de PSA</i>	146
4.5.2	<i>Exemplo de uma experiência de PSA</i>	147
4.5.3	<i>Melhorias no processo de PSA</i>	151
4.5.4	Ciclo de PSA alternativo: pressurização contra-corrente	156
4.6	Conclusões	160
4.7	Nomenclatura	161
4.8	Referências Bibliográficas	164

Capítulo 5. Separação de Dióxido de Carbono, Metano e Azoto por

Adsorção com Modulação de Pressão (PSA)	169
5.1 Introdução	169
5.2 Modelo Teórico	172
5.3 Parte Experimental	172
5.4 Experiências em leito fixo	174
5.5 Experiências de PSA	178
5.6 Conclusões	188
5.7 Nomenclatura	188
5.8 Referências Bibliográficas	189

Capítulo 6. Separação de Metano, Dióxido de Carbono e Azoto por

Adsorção com Modulação de Pressão Multicamadas (LPSA)	193
6.1 Introdução	193
6.2 Modelo Teórico	199
6.3 Parte Experimental	202
6.4 Experiências em leito fixo	204
6.5 Experiências de LPSA com pressurização co-corrente	210
6.6 Experiências de LPSA com pressurização contra-corrente	214
6.7 Conclusões	226
6.8 Nomenclatura	227
6.9 Referências Bibliográficas	228

Capítulo 7. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

7.1 Conclusões	233
7.2 Sugestões para Trabalho Futuro	237
7.3 Referências Bibliográficas	240

Capítulo 1. Introdução

1.1. Motivação

Com o modo de vida na sociedade moderna, a maior fonte de energia utilizada é a baseada em hidrocarbonetos. Isto tem provocado no nosso planeta o chamado efeito estufa devido as grandes quantidades de dióxido de carbono produzido com a queima de combustíveis derivados do petróleo. Entretanto se desenvolvem formas rentáveis de produzir energia sem contaminar o ambiente, e é razoável propor a utilização de metano, o hidrocarboneto mais leve e o que menos dióxido de carbono produz por unidade de energia gerada. Para isto, o metano tem que ser transportado desde as jazidas até o local de consumo (centrais eléctricas, petroquímicas, bombas de abastecimento de carros, etc.). Actualmente isto se faz utilizando gasodutos ou por transporte em navios metaneiro. Para o transporte em gasoductos o metano pode ter 2 % de dióxido de carbono como máximo (componente corrosivo) e 4 % de inertes, para poder oferecer o valor de energia requerido (9800 kcal/m³). Em certas jazidas, o conteúdo de dióxido de carbono e de inertes, que em maioria é azoto, é bem maior que as quantidades máximas e o gás natural tem que ser purificado para poder entrar no gasoduto. Actualmente existem na indústria várias técnicas que podem ser aplicadas nesta purificação. Para retirar o dióxido de carbono, a absorção com MEA (monoetanolamina), é o método mais utilizado. No caso da remoção do azoto a separação é mais complicada. A técnica mais utilizada é a separação criogénica: condensa-se o metano e o azoto é ventilado para a atmosfera. Este processo é aproximadamente 10 vezes mais caro que a remoção de dióxido de carbono (US-EPA, 1997) e geralmente é sustentado pela obtenção de hélio como subproduto.

No caso do gás de mina (“coalbed methane” e “gob gas”) e de gás de aterro sanitário (“landfill gas”) a quantidade de dióxido de carbono é muito grande (40 -

50%) e a quantidade de azoto é superior a 10 %. Outro inconveniente desses gases é que contém oxigénio ou compostos oxigenados que são venenos para as aminas utilizadas na remoção de dióxido de carbono. Para manter o uso da remoção com aminas, uma unidade de desoxigenação tem que ser incluída no *flowsheet* da planta. Esta unidade é muito cara (altos refluxos e alta temperatura) e tem o risco de passar pelo ponto de auto ignição ($\approx 3\% \text{ O}_2$) de metano no reciclo ou na corrente de ventilação (US-EPA, 1997).

Actualmente para situações onde a contaminação com azoto e dióxido de carbono é grande, o poço simplesmente é coberto. Era desejável ter uma tecnologia compacta para estas situações. Neste trabalho propomos um processo para purificar metano a partir de gás natural contaminado com dióxido de carbono e azoto. Este processo é um processo de adsorção por modulação de pressão (PSA, “Pressure Swing Adsorption”). Como os contaminantes da corrente são dois, a forma mais compacta de separar esta mistura ternária é com um PSA com duas camadas de adsorvente, ou PSA multicamada, como método alternativo à absorção com aminas e à destilação criogénica.

1.2. Gás Natural

O Gás Natural resulta da decomposição de sedimentos de origem vegetal e animal, acumulados ao longo de muitos milhares de anos, e é extraído pelo homem de jazidas subterrâneas, da maioria das quais se extrai também petróleo.

O gás natural é dividido em duas categorias: associado e não-associado. Gás associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás, Figura 1.1. Neste caso, a produção de gás é determinada basicamente

pela produção de óleo. Gás não-associado é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo.

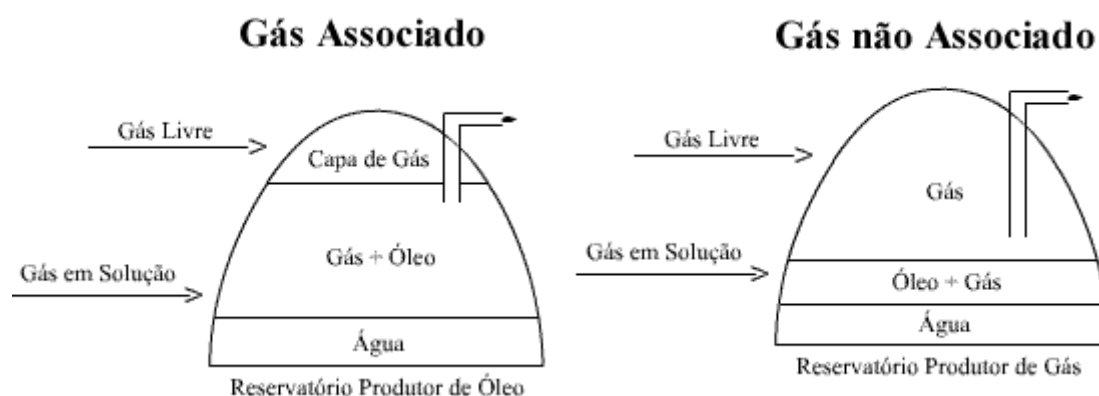


Figura 1.1 – Gás Natural associado e não-associado.

A partir da extracção das jazidas subterrâneas, o Gás Natural pode ser liquefeito para que possa ser transportado por via marítima em navios metaneiros, ou transportado na fase gasosa, através de gasodutos.

Gás natural em Portugal

Em Portugal, o gás natural utilizado é proveniente de jazidas argelinas (Hassi R'Mel) e chega através de um sistema de gasodutos que ligam o norte de África com Espanha (Tarifa) e passam a Portugal perto de Badajoz. A partir de 2003, o País passou a receber navios de gás natural liquefeito (GNL), num terminal situado no porto de Sines (www.galpenenergia.com). Enquanto o terminal esteve a ser construído (1999 – 2003), o país abastecia-se de GNL no porto espanhol de Huelva.

Em Portugal o gás natural foi introduzido em 1997 e assumia já em 1998 cerca de 4 % do consumo de energia primária. Este ano prevê-se que atinja os 10 % e que em 2010 represente 19 % do consumo de energia primária.

Composição do Gás natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso. A composição do gás natural pode variar bastante, o que depende de ele estar ou não associado ao óleo e também de ter sido ou não processado em unidades industriais. É composto predominantemente de metano, etano, propano e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Para ser transportado, o gás natural deve apresentar baixos teores de contaminantes, como azoto, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre, mas para isto, é preciso fazer algumas etapas de purificação adicional. O N₂ por exemplo é a maior impureza em muitos campos de gás natural nos Estados Unidos da América, onde 16 % das reservas de gás estão contaminadas com este gás. Na Figura 1.2 podemos ver as principais reservas mundiais e a sua contaminação com azoto e dióxido de carbono. Estes dados são meramente indicativos já que a composição do Gás Natural é variável em cada jazida.

Na Tabela 1.1 podemos ver a composição química do gás natural em alguns países. Esta tabela é meramente indicativa da composição média reportada, já que a composição do gás natural depende exclusivamente do poço de onde foi extraído. O gás natural que chega em Portugal é proveniente da Argélia, e possui a composição média deste país.

Produção e Reservas de Gás natural no mundo

O gás natural ocupa o terceiro lugar no mundo entre as fontes de energia primárias mais utilizadas e representa a quinta parte do consumo energético, tanto na Europa como na escala mundial. A participação do gás natural na matriz energética mundial é da ordem de 23,2 % (BP, 2003). Na Figura 1.3 podemos ver o gás natural

consumido mundialmente, comparado com as outras fontes de energia primárias (BP Revisão Estatística de Energia Mundial – 2000).

Tabela 1.1 – Composição do Gás Natural Bruto em alguns países *

Origem	Composição em % Volume						Densidade (g/cm³)	Poder calorífico Superior (MJ/Nm³)
País	CH₄	C₂H₆	C₃H₈	C₄+	CO₂	N₂		
USA	81.8	5.6	3.4	2.2	0.1	6.9	-	46.7
Canadá	88.5	4.3	1.8	1.8	0.6	2.6	-	43.4
Rússia	97.8	0.5	0.2	0.1	0.1	1.3	-	39.6
Austrália	76.0	4.0	1.0	1.0	16.0	2.0	-	35.0
França	69.2	3.3	1.0	1.1	9.6	0.6	-	36.8
Alemanha	74.0	0.6	-	-	17.8	7.5	-	29.9
Holanda	81.2	2.9	0.4	0.2	0.9	14.4	0.640	31.4
Reino Unido	82.0	9.4	4.7	2.3	0.7	0.9	-	-
Pérsia	66.0	14.0	10.5	7.0	1.5	1.0	0.870	52.3
Mar do Norte	94.7	3.0	0.5	0.4	0.1	1.3	0.590	38.6
Argélia	76.0	8.0	3.3	4.4	1.9	6.4	0.650	46.2
Indonésia	84.9	7.5	1.6	0.2	4.0	1.8	-	-
Venezuela	78.1	9.9	5.5	4.9	0.4	1.2	0.702	47.7
Argentina	95.0	4.0	-	-	-	1.0	0.578	40.7
Bolívia	90.8	6.1	1.2	-	0.5	1.5	0.607	38.8
Chile	90.0	6.6	2.1	0.8	-	-	0.640	45.2
Brasil	89.4	6.7	2.3	0.5	0.3	0.8	0.620	40.2

* <http://www.gasnet.com.br/>.

A Agência Internacional de Energia (França) considera que no ano 2015 a demanda de gás natural no mundo será superior a mais de 76 %, em equivalência a do ano de 1993. Os maiores aumentos produziram-se na Europa, Ásia, América central e do sul. A Associação Europeia da Indústria do Gás (Eurogás, Bélgica) tem estimado

um importante crescimento do peso que o gás natural vai ter na balança de energia primária. Assim, considera-se que superará mais de 25 % da demanda total no ano 2010. Na Tabela 1.3 podemos ver a produção mundial de gás natural.

Os principais factores que impulsionam o consumo de gás natural no mundo são:

- Reservas crescentes e equivalentes a cerca de 60 % das reservas de petróleo;
- Mais de 50 países produtores, criando um importante fluxo de comércio internacional;
- A possibilidade de redução da dependência do petróleo.

Muitos indícios apontam que as reservas de gás natural existentes no mundo são em número bem maior que as de petróleo e carvão, visto que ele pode ser encontrado na natureza na presença destes dois elementos, ou procedente destes, dependendo da sua origem. A descoberta de reservas de gás natural aumentam continuamente. Periodicamente, descobrem-se novos depósitos e as novas técnicas de extracção permitem perfurar cada vez a maiores profundidades. Este aumento nas reservas converte o gás natural em uma das energias mais utilizadas na actualidade e que maior demanda terá no século XXI.

Actualmente, as principais reservas de gás natural estão localizadas no oriente médio (43,4 %) e na CEI (Comunidade dos Estados Independentes: Rússia, Ucrânia, Bielorrússia, Cazaquistão, Uzbesquistão, Turcomênia, Quirguízia e Tadjiquistão, 35,9 %), veja Tabela 1.2. Também existem grandes reservas na Ásia, Oceânia, África, América do Norte, América do Sul e Europa Ocidental. A princípios de 1999, as reservas totais de gás natural no planeta eram de $157.700 \times 10^9 \text{ m}^3$ (Sedigás, 1999). As maiores reservas de gás natural do mundo encontram-se na Europa Ocidental,

concretamente na área da CEI, onde se encontra mais de 35,9 % do total mundial. Só a reserva de Urengoy (Rússia) produz mais de 60.000 milhões de metros cúbicos ao ano. Na Europa Ocidental as primeiras reservas se concentram na Noruega, Holanda e Reino Unido, países que possuem mais de 85 % das reservas totais desta zona. Uma quarta parte do gás natural consumido na Europa Ocidental importa-se fundamentalmente da CEI e também da Argélia e Líbia. As primeiras utilizações de gás natural na Europa foram das reservas descobertas na Áustria, Itália e França. A partir de 1965, na Grã-Bretanha encontraram-se importantes reservas na zona do Mar do Norte. A Alemanha, Dinamarca e Noruega também realizaram explorações em suas costas nessa mesma época. A grande reserva anglo-norueguesa de Ekofisk, na zona Norueguesa do Mar do norte, foi descoberta em 1969, e a de Frigg, na mesma zona, em 1971. A Noruega, em cujas águas territoriais encontraram-se grandes reservas, se tornou o cabeça dos países europeus ocidentais quanto a dimensão de reservas comprovadas, por cima inclusive da Holanda, que até pouco tempo era o país da Europa Ocidental com maiores reservas de gás natural. Noventa por cento das reservas holandesas encontram-se nos campos de Gröningen. A França dispõe de uma reserva em Lacq desde 1951, que permite abastecer praticamente a metade do consumo nacional (www.discoverfrance.net/France/DF_resources.shtml). Na Alemanha a produção do gás provém essencialmente das depressões situadas ao norte do país entre os rios Ems e Wesser (www.eia.doe.gov/emeu/cabs/germany.html). A Itália é outro dos países com maior tradição gasista da Europa Ocidental. Em 1949 descobriu-se uma grande reserva no vale do Pó e, posteriormente, outras reservas em águas do mar Adriático.

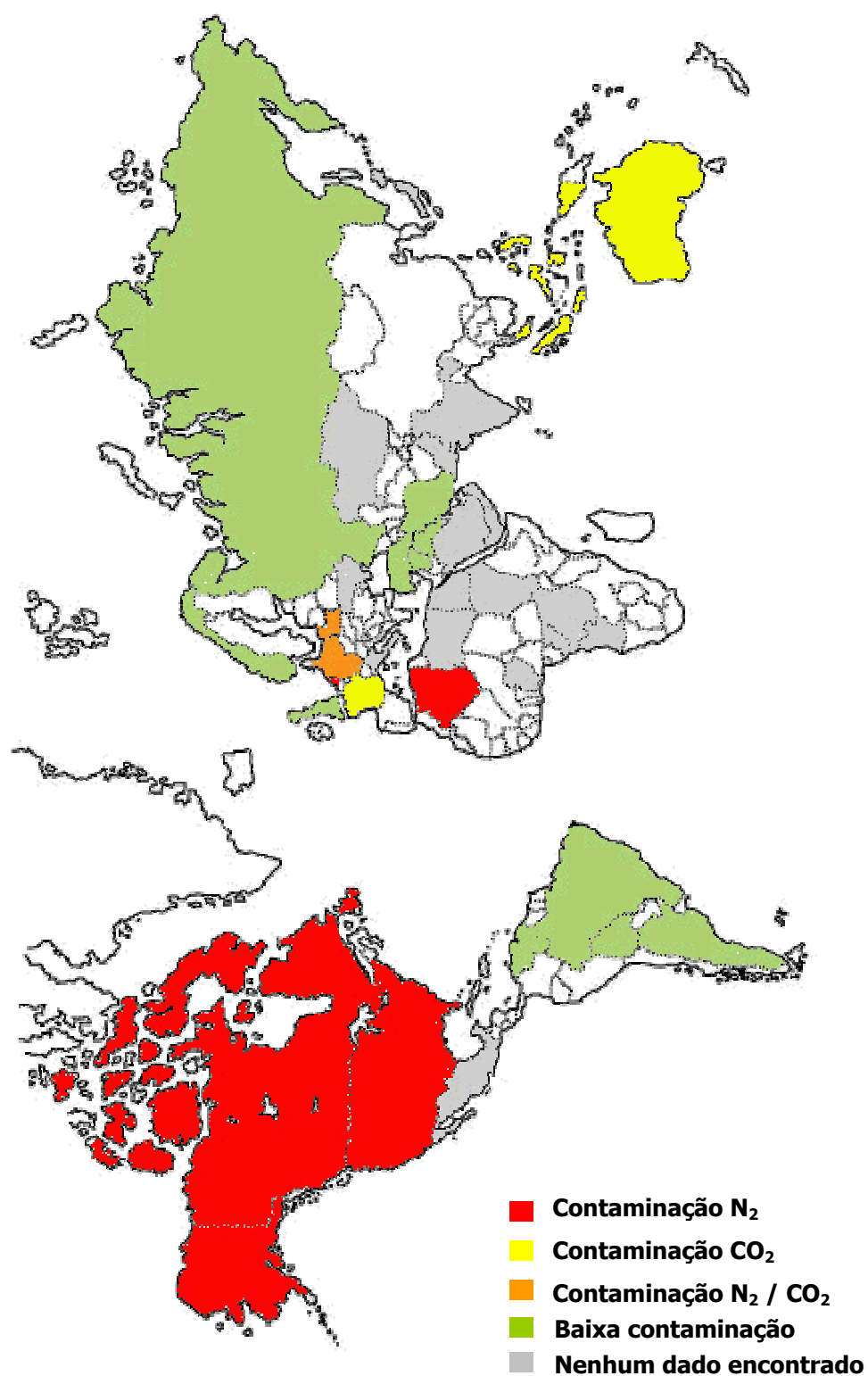


Figura 1.2 – Países onde as reservas apresentam contaminação com N₂ e CO₂ (Cavenati et al., 2004).

Tabela 1.2 – Produção Mundial de gás Natural (unidade: Biliões de metros cúbicos).

PAÍSES	1992	1994	1996	1998	2000	2001	2002
Alemanha	14.9	15.6	17.4	16.7	16.9	17.4	17.4
Arábia Saudita	38.3	42.8	44.4	46.8	49.8	53.7	56.4
Argélia	55.3	51.6	62.3	76.6	84.4	78.2	80.4
Argentina	20.1	22.3	28.9	29.6	37.4	37.1	36.1
Austrália	23.5	28.1	30.1	31.1	32.8	33.6	34.5
Brasil	4.0	4.5	5.5	6.3	7.2	7.6	9.1
Canadá	127.8	149.1	163.6	171.3	183.2	186.8	183.5
China	15.1	16.6	19.9	22.3	27.2	30.3	32.6
E. Árabes Unidos	22.2	25.8	33.8	37.1	38.4	45.0	46.0
USA	514.5	541.8	541.7	549.2	551.4	557.7	547.7
Holanda	69.1	66.4	75.8	63.6	57.3	61.9	59.9
Índia	15.3	16.6	20.7	24.7	26.9	27.3	28.4
Indonésia	54.2	62.5	67.5	64.3	68.5	66.3	70.6
Irão	25.0	31.8	39.0	50.0	60.2	63.3	64.5
Paquistão	11.5	13.3	15.4	16.0	18.9	19.9	20.9
Itália	18.2	20.6	20.0	19.0	16.2	15.2	15.1
Catar	12.6	13.5	13.7	19.6	24.9	27.9	29.3
Kuwait	2.6	6.0	9.3	9.5	9.6	9.5	8.7
Líbia	6.1	5.8	5.8	5.8	5.4	5.6	5.7
Malásia	22.8	26.1	33.6	38.5	45.3	47.3	50.3
México	26.2	25.9	28.0	34.3	25.8	35.3	34.8
Nigéria	4.3	4.4	5.4	5.1	12.5	18.4	17.7
Noruega	25.8	26.8	37.4	44.2	49.7	53.9	65.4
Reino Unido	51.5	64.6	84.2	90.2	108.3	105.8	103.1
Roménia	21.8	18.7	17.2	14.0	13.8	13.6	10.8
Rússia	597.4	566.4	561.1	551.3	545.0	542.4	554.9
Venezuela	21.6	24.7	29.7	32.3	27.9	29.1	27.3

Fonte: BP Revisão Estatística de Energia Mundial – 2003

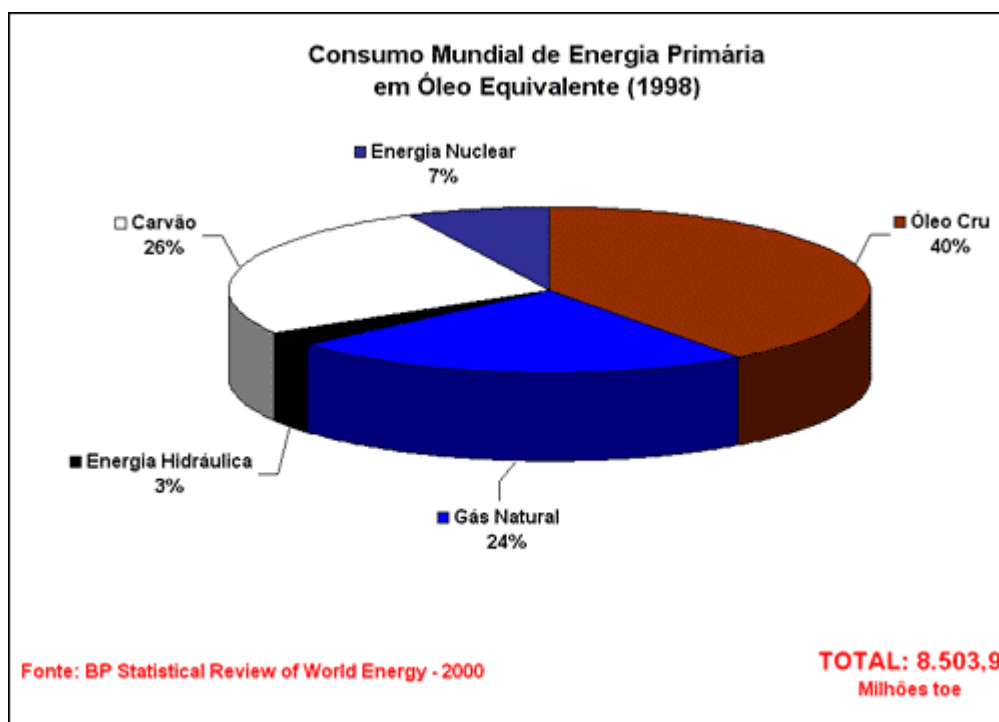


Figura 1.3 – Consumo mundial de gás natural comparado a outras fontes de energia primária.

Aplicações do Gás natural

As principais aplicações do gás natural, depois de tratado e processado, são nos domicílios, comércio, indústrias e veículos. Nos países com clima frio, seu uso doméstico e comercial é voltado principalmente para a calefação ambiental. Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para o fornecimento de calor combustível, geração de electricidade e de força motriz, como matéria-prima nos sectores químicos, petroquímicos (“steam-reforming”) e de fertilizantes (ureia), e como redutor siderúrgico na fabricação do aço. Na área dos transportes, utiliza-se em autocarros e automóveis, substituindo o diesel e a gasolina.

Entre as principais vantagens do gás natural, podemos citar:

- Combustível menos contaminante (menos SO₂ e NO_x);

- Vida útil mais prolongada para os equipamentos (queima limpa);
- Menor custo de manutenção;
- Melhoria dos padrões ambientais (menos quantidade de dióxido de carbono por unidade de energia).

Na utilização como combustível em veículos, a compressão requer alta pressão (20 MPa), o que torna o sistema caro e perigoso. Um outro método de armazenamento que tem recebido especial atenção, é a adsorção, que vem a ser uma grande promessa por trabalhar com pressões mais baixas (<4 MPa), fornecendo a mesma capacidade do gás comprimido, já que a densidade do metano adsorvido pode ser da mesma ordem que a do metano liquefeito (Lozano- Castelló et al., 2002). Alguns problemas afectam a eficiência do processo de adsorção, e um que merece destaque é a contínua contaminação do adsorvente com os outros constituintes do gás natural, entre eles o CO_2 e N_2 , os quais são considerados como impurezas do gás natural. O dióxido de carbono é fortemente adsorvido e pode acumular no leito adsorvente, reduzindo fortemente a adsorção do metano. Assim, maior investigação é necessária para uma melhor performance nos processos de adsorção de gás natural, não só na escolha de adsorventes com mais alta capacidade de adsorção, mas também com o estudo da influência dos outros componentes gasosos no armazenamento do metano, e com menores custos possíveis.

Qualidade e purificação do Gás natural

Para poder ser transportado por um gasoduto, o gás natural precisa ser tratado e assim atender as especificações de transporte. Um dos padrões mais utilizados é o dos Estados Unidos da América, *US pipeline grade* onde o Gás Natural deve ter quantidades menores a 4 % de inertes e 2 % de dióxido de carbono para poder ser

introduzido num gasoduto. No caso de ter valores acima dos especificados, o que é feito primeiramente é retirar o dióxido de carbono com absorção de MEA, para poder logo fazer a separação criogénica de metano e azoto na unidade de rejeição de azoto, NRU (“nitrogen rejection unit”). Estas tecnologias são as mais utilizadas, mas não são as únicas. Para a remoção de CO₂ também é possível a separação através de membranas (Arruebo et al., 2001). Uma tecnologia que apareceu no ano 2001 é o processo de PSA que utiliza titanossilicatos como adsorvente (Engelhard, 2001). O metano e inertes não são selectivamente adsorvidos e o processo consegue chegar até o limite de <2 % de CO₂ requerido. Para a remoção de azoto as novas tecnologias só começaram a aparecer nos últimos anos. A separação criogénica é muito efectiva mais os custos energéticos são grandes e para o metano purificado ser inserido no gasoduto tem que ser recomprimido, o que envolve no mesmo processo duas grandes etapas de compressão. Existem pelo menos 3 novas alternativas a esta. Um processo de PSA comercializado no ano 2002 pela Engelhard (Engelhard, 2003), que utiliza como adsorvente titanossilicatos com bário e estrôncio que funcionam como peneira molecular (o metano com diâmetro molecular de 3.8 Å não consegue entrar nos poros do adsorvente, entretanto o azoto (de 3.64 Å) é adsorvido. Até o ano 2004 nove unidades comerciais foram vendidas por esta companhia (Wills et al., 2004). As outras tecnologias fazem uso de absorventes. A mais antiga é utilizar um hidrocarboneto como solvente de metano (Cicarelli, 2002). No caso do gás natural obriga a recomprimir grande parte da corrente de alimentação adsorvida no solvente, pelo que o método só é rentável se tiver grandes quantidades de azoto (US-EPA, Coalbed Methane Outreach Program, 1997). Nos últimos anos tem-se desenvolvido um solvente a base de complexos de metais de transição (Hoganson, 1997) que retém

o azoto e eliminam a etapa de recompressão de produto, pelo que passa a ser uma alternativa rentável com baixas quantidades de azoto na corrente.

1.3. Purificação por processo PSA (Pressure Swing Adsorption)

A adsorção tem se tornado uma importante ferramenta para separação de misturas gasosas, e o maior desenvolvimento na tecnologia dentro desta área é o PSA (“Pressure Swing Adsorption”). O PSA é um processo cíclico que utiliza um adsorvente que permita adsorver selectivamente um ou mais gases e separar deste modo os gases menos adsorvidos. Normalmente este processo utiliza-se para a separação do componente menos adsorvido mas existem casos onde o componente mais adsorvido é o produto (Da Silva, 1999). Excelentes introduções do processo de PSA têm sido feitas por Ruthven (1984), Tondeur e Wankat (1985), Yang (1987), Suzuki (1990) e Ruthven et al. (1994).

Como em todo processo de separação por adsorção, a principal necessidade é um adsorvente que preferencialmente adsorva pelo menos um componente de uma mistura alimentada e que pelo menos outro componente seja menos adsorvido criando uma diferença de concentrações na fase adsorvida maior que na fase gasosa. Esta diferença (relacionada com a selectividade) pode depender de uma diferença no equilíbrio da adsorção ou de uma diferença de difusividades ou seja uma selectividade cinética. Neste último caso temos como exemplo a separação da mistura N_2/O_2 em CMS (Schröter, 1993 e Jüntgen et al., 1981). Em certos casos, a diferença nas difusividades pode ser tão grande, que as espécies que mais lentamente se difundem estão na realidade totalmente excluídas do adsorvente (“size-selective sieving”), e nesta situação, uma separação muito eficiente pode ser alcançada (Kuznicki et al., 2001).

Todos os processos de separação por adsorção envolvem dois passos principais: (1) adsorção; durante o qual a espécie preferencialmente adsorvida é retida no adsorvente enquanto a espécie menos adsorvida é retirada pela alimentação; (2) regeneração ou dessorção; a espécie preferencialmente adsorvida é removida do adsorvente assim regenerando-o para uso no próximo ciclo. O ciclo de tempo é mais curto que no caso do TSA (“Temperature Swing Adsorption”), usualmente em minutos ou até segundos, devido a possibilidade de rápida redução de pressão.

Desde as primeiras patentes de um processo de PSA por Skarstrom (1960) e por Guerin e Dominguelli (1964), uma grande variedade de processos de PSA tem sido desenvolvidos e comercializados, em grande parte, pela vantagem da baixa energia requerida e do baixo capital a ser investido.

Existem algumas aplicações práticas de separação de misturas multicomponentes onde é requerida a máxima recuperação possível de múltiplos componentes. Alguns exemplos incluem a separação de gás fermentado contendo em maior parte CO_2 , CH_4 e ar, a recuperação de efluente gasoso da oxidação de etileno com ar (CO_2 , C_2H_4 e ar), e a purificação de gás de reforma (CO_2 , N_2 e H_2), para mencionar alguns (Dong et al., 1999).

Alguns exemplos de utilização de PSA na indústria são a secagem de gás natural, a purificação de hidrogénio, a separação de ar com CMS para obter N_2 e com zeólitos para obter oxigénio. Nataraj e Wankat (1982) sugeriram um PSA para a separação de uma mistura ternária de nitrogénio, etileno e acetileno. Cen et. al (1985) conduziram um estudo teórico e experimental na separação de uma mistura de H_2 , CH_4 e H_2S .

A utilização de leitos multicamadas aparece como um novo conceito, dentro do processo de PSA. Os adsorventes são colocados juntos num mesmo leito, que

consiste de duas ou mais camadas de diferentes adsorventes. Com isso, obtém-se um processo mais compacto, com a utilização de menos colunas e sistemas de válvulas, e consequentemente, mais económico. Embora a ideia tenha sido introduzida a longo tempo atrás para a pré-purificação de uma corrente antes de entrar no processo de PSA, conhecido como leito de guarda, a análise teórica de um processo PSA utilizando um leito multicamadas para separação apareceu nos anos recentes (Chlendi e Tondeur, 1995; Pigorini e LeVan, 1997).

Alguns artigos têm sido publicados sobre leitos multicamadas em processos de adsorção em PSA, e entre eles podemos citar: Chlendi e Tondeur (1995), Pigorini e LeVan (1997), Kim et al. (1998), Malek e Farooq (1998), Yang e Lee (1998), Dong et al. (1999), Park et al. (2000), Takamura et al. (2001), Jee et al. (2001), Rege et al. (2001) and Lu et al. (2003).

Chlendi e Tondeur (1995) estudaram a purificação de hidrogénio de uma mistura carregada por um gás inerte (H_2 , CO_2 , CH_4 , N_2), em duas colunas constituída de dois adsorventes (carvão activado e zeólito 5A), num processo PSA com seis etapas.

Yang e Lee (1998) estudaram a dinâmica de adsorção de um leito multicamadas com carvão activo e zeólito 5A. Analisaram as curvas de ruptura obtidas em PSA com duas colunas e sete etapas (pressurização com a alimentação, adsorção à alta pressão, despressurização para equalização da pressão, pressurização contracorrente, purga, pressurização para equalização da pressão e “backfill” ou pressurização contracorrente com produto), e assim obter a purificação de hidrogénio de uma mistura com CH_4 , CO , N_2 e CO_2 .

No estudo reportado por Rege et al. (2001), foi utilizado um PSA multicamadas contendo dois adsorventes em série (alumina e zeólito 13X), para a

separação de uma mistura contendo vapor de água, CO_2 e N_2 . O PSA era do tipo Skarstrom, com quatro etapas: pressurização, adsorção à alta pressão, *blowdown* contracorrente e purga contracorrente. Compararam um leito simples, contendo apenas um adsorvente, com o leito multicamadas, constatando melhores resultados para o segundo caso, com maior purificação de N_2 (pré-purificação do ar).

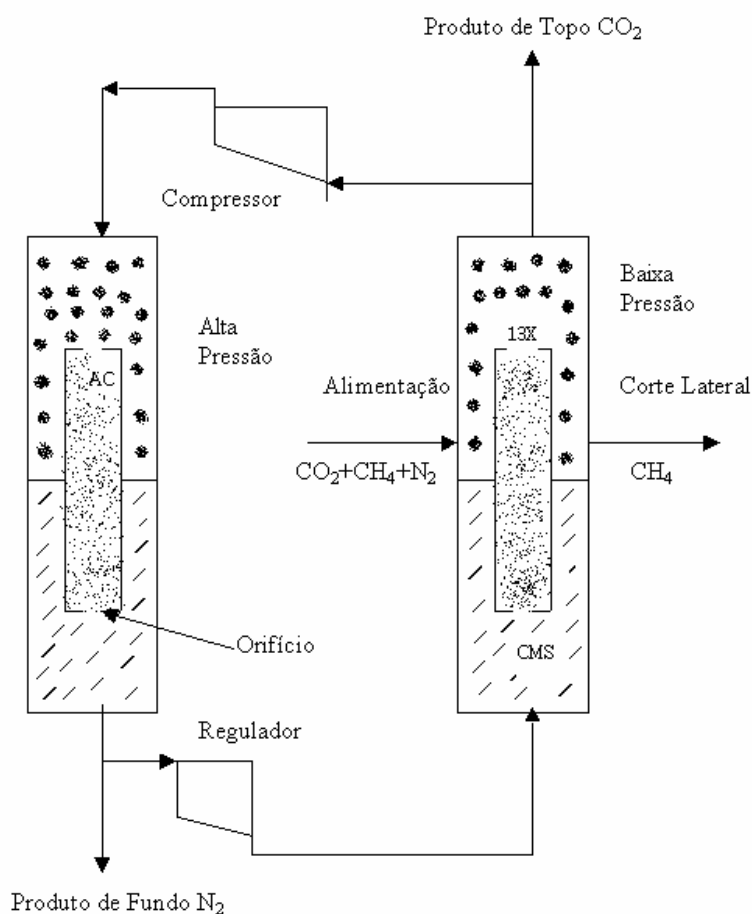


Figura 1.4 – Esquema do novo processo PSA proposto por Dong et al. (1999) para a separação de uma mistura ternária.

Dong et al. (1999) propôs uma nova configuração de PSA, baseado no conceito da destilação *Petlyuk*. Consiste de dois pares de colunas de adsorção, incorporando três diferentes adsorventes dentro de uma única coluna. O processo foi exemplificado para a separação da mistura ternária $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$, e os adsorventes

seleccionados foram zeólito 13X, CMS e carvão activado. O esquema do processo pode ser visto na figura 1.4. Como se pode observar, trata-se de um sistema mais compacto e mais simples que os tradicionais, em que o CO_2 é enriquecido no topo da coluna, o CH_4 no meio da coluna, e o N_2 no fundo da coluna, sendo os dois primeiros gases substancialmente removidos do inerte (N_2). Contudo, maior estudo deve ser feito para a melhoria do processo, como por exemplo, na variação dos parâmetros operacionais (razão de refluxo, tempo de meio ciclo, comprimento da coluna, entre outros), visando melhores resultados na concentração de saída dos gases, principalmente do metano.

1.4. Objectivos

O principal objectivo deste trabalho é especificar, experimentar e modelar matematicamente um processo de purificação de metano baseado num LPSA (“Layered Pressure Swing Adsorption”).

O LPSA foi escolhido como uma alternativa económica para a separação de misturas multicomponentes, onde pode se obter uma unidade experimental mais simples e compacta, ao invés de se usar mais de um PSA com diferentes adsorventes. Nesta unidade de LPSA serão colocados dois adsorventes juntos em série, para obter-se na primeira camada a separação de dióxido de carbono, e na segunda camada a separação cinética da mistura metano-azoto.

O processo tem como objectivo final purificar o metano até uma concentração de 94 %, com no máximo 2 % de CO_2 e 4 % de N_2 .

A estrutura deste trabalho segue a ordem dos capítulos apresentados a seguir:

No capítulo 2 – Selecção do adsorvente – temos colectado dados de equilíbrio e cinética da literatura, e com isto, feita a escolha de dois adsorventes a serem utilizados no nosso trabalho, com as suas devidas características.

No capítulo 3 – Equilíbrio e Cinética de Adsorção dos Gases $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ sobre Adsorventes Comerciais: teoria e experimentos – estão apresentados os experimentos para determinação das isotérmicas de equilíbrio e cinética de adsorção dos componentes puros, utilizando um método gravimétrico, e alguns modelos de adsorção para misturas multicomponentes. Ainda nesse capítulo apresentamos as curvas de ruptura obtidas para os três gases em estudo, nos adsorventes seleccionados.

No capítulo 4 – Separação de Metano e Azoto por Adsorção com Modulação de Pressão (PSA) – descrevemos a unidade de PSA para a separação do N_2 da mistura binária CH_4/N_2 no adsorvente CMS 3K.

No capítulo 5 – Separação de Metano, Dióxido de Carbono e Azoto por Adsorção com Modulação de Pressão (PSA) – descrevemos a unidade de PSA para a separação do CO_2 da mistura ternária $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ no adsorvente zeólito 13X.

No capítulo 6 – Separação de Metano, Dióxido de Carbono e Azoto por Adsorção com Modulação de Pressão Multicamadas (LPSA) – utilizamos o processo de LPSA para a separação da mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ com dois adsorventes colocados em série (zeólito 13X e CMS 3K). Foram realizadas experiências utilizando pressurização cocorrente com alimentação e pressurização contracorrente com metano. Se estudaram duas composições da mistura ternária CH_4 (70 %) / CO_2 (20 %) / N_2 (10 %) e CH_4 (60 %) / CO_2 (20 %) / N_2 (20 %), e também o efeito da temperatura de operação. A modelagem matemática do LPSA foi feita utilizando o simulador gPROMS.

No capítulo 7 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros – finalizamos com as conclusões gerais obtidas, além de sugestões para trabalhos futuros.

1.5. Referências Bibliográficas

Arruebo, M.; Coronas, J.; Menéndez, M.; Santamaria, J. Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes. *Sep. Pur. Tech.*, **2001**, 25, 275-286.

British Petroleum (BP). Revisão Estatística de Energia Mundial – Junho **2000**.

British Petroleum (BP). Revisão Estatística de Energia Mundial – Junho **2003**.

Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Layered Pressure Swing Adsorption for Methane Recovery from CH₄/CO₂/N₂ Streams. 8th International Conference on Fundamentals of Adsorption, FOA 8, May 23-28, Sedona, Arizona, USA, **2004**.

Cen, P. L.; Yang, R. T. Separation of a five-component gas mixture by Pressure Swing Adsorption. *Sep. Sci. Tech.*, Nov-Dec **1985**, 20, 725-747.

Chlendi, M.; Tondeur, D. Dynamic behaviour of layered columns in pressure swing adsorption. *Gas Sep. & Pur.*, **1995**, 9, 231-242.

Ciccarelli, L. Process for the Removal of Nitrogen in Natural Gas. US Patent, 6,447,578, **2002**.

Da Silva, F. A. Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane / Propylene Separation. Ph.D. Dissertation, University of Porto, Portugal, **1999**.

Dong, F.; Lou, H.; Kodama, A.; Goto, M.; Hirose, T. The Petlyuk PSA process for the separation of ternary gas mixtures: exemplification by separating a mixture of CO₂-CH₄-N₂. *Sep. & Pur. Tech.*, **1999**, 16, 159-166.

Dong, F.; Lou, H.; Kodama, A.; Goto, M.; Hirose, T. A New Concept in the Design of Pressure-Swing Adsorption Processes for Multicomponent Gas Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 233-239.

Engelhard Corporation. Purification Technologies Brochure, **2001**.

Engelhard Corporation. Purification Technologies Brochure, **2003**.

Guerin de Montgareuil, P.; Domine, D. Process for Separating a Binary Gaseous Mixture by Adsorption. US. Patent 3,155,468, **1964**.

Hoganson, C. W.; Babcock, G. T. A metalloradical mechanism for the generation of oxygen from water in photosynthesis. *Science* 277, **1997**, 1953-1956.

<http://www.galpenenergia.com>

<http://www.eurogas.com/>

<http://www.sedigas.com.br/>

http://www.discoverfrance.net/France/DF_resources.shtml

<http://www.eia.doe.gov/emeu/cabs/germany.html>

Jee, J. G.; Kim, M. B.; Lee, C. H. Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary and Five-Component Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 868-878.

Jüntgen, H.; Knoblauch, K.; Harder, K. Carbon Molecular Sieves: Production from Coal and Applications in Gas Separation. *Fuel*, **1981**, 60, 817-822.

Kim, M-B.; Chun, C.; Jee, J-G.; Lee, C-H. Layered Fixed Bed Adsorption of H₂ Mixtures: Binary, Ternary, and 5-Component Mixtures. Industrial Applications of Adsorption. Annual AIChE Meeting, Nov. 19, **1998**.

Knaebel, K. S.; Farooq, S.; Ruthven, D. M. Pressure Swing Adsorption. VCH Publishers: Inc., New York, USA, **1994**.

Kuznicki, S. M.; Bell, V. A.; Nair, S.; Hillhouse, H. W.; Jacubinas, R. M.; Braunbarth, C. M.; Toby, B. H.; Tsapatsis, M. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules. *Nature*, **2001**, 412, 720-724.

Lozano-Castello, D.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. F. Micropore Size Distributions of Activated Carbons and Carbon Molecular Sieves Assessed by High-Pressure Methane and Carbon Dioxide Adsorption Isotherms. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9372-9379.

Lu, Y.; Doong, S-J.; Bulow, M. Pressure-Swing Adsorption Using Layered Adsorbent Beds with Different Adsorption Properties: I- Results of Process Simulation. *Adsorption*, **2003**, 9, 337-347

Malek, A.; Farooq, S. Hydrogen Purification from Refinery Fuel Gas by Pressure Swing Adsorption. *AIChE J.*, **1998**, 44, 1985-1992.

Nataraj, S.; Wankat, P. C. Multicomponent Pressure Swing Adsorption. In Recent Advances in Adsorption and Ion Exchange. AIChE, New York, **1982**, 78, 29-38.

Park J-H.; Kim J-N.; Cho S-H.; Kim J-D.; Yang R.T. Adsorber Dynamics and Optimal Design of Layered Beds for Multicomponent Gas Adsorption. *Chem. Eng. Sci.*, **1998**, 53, 3951-3963.

Park, J-H.; Kim, J-N.; Cho, S-H. Performance analysis of four bed H₂ PSA process using layered beds. *AIChE J.*, **2000**, 46, 790-802.

Pigorini, G.; LeVan, M. D. Equilibrium theory for pressure swing adsorption, 2. Purification and enrichment in layered beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 2296-2305.

Rege, S. U.; Yang, R. T.; Qian, K.; Buzanowski, M.A. Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, 2745-2759.

Ruthven, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, New York, **1984**.

Schröter H-J. Carbon molecular sieves for gas separation processes. *Gas. Sep. & Pur.*, **1993**, 7, 247-251.

Skarstrom, C. W. Fractionating Gas Mixtures by Adsorption. US. Patent 2,944,627, **1960**.

Suzuki, M. Adsorption Engineering; Chemical Engineering Monographs Elsevier Tokyo, **1990**.

Takamura, Y.; Narita, S.; Aoki, J.; Hironaka, S.; Uchida, S. Evaluation of dual-bed pressure swing adsorption for CO₂ recovery from boiler exhaust gas. *Sep. and Pur. Tech.*, **2001**, 24, 812-816.

Talu O., Kuznicki, S. M.; Jacubinas, R. M.; Gumma, S.; Bell, V. A. Equilibrium Separation of Nitrogen from Methane by Adsorption. Fundamentals of Adsorption and Ion Exchange 2, Annual AIChE Meeting, **2001**.

Tondeur, D.; Wankat, P. C. Gas Purification by PSA. *Sep. & Pur. Meth.*, **1985**, 14, 157-212.

US-EPA. Coalbed Methane Outreach Program. Technical and Economic Assessment of Potencial to Upgrade Gob Gas to Pipeline Quality, Report 430-R-97-012, **1997**.

Wills, J.; Shemaria, M.; Mitariten, M. J. Production of Pipeline-Quality Natural Gas With the Molecular Gate CO₂ Removal Process, journal SPE - Production and Facilities, p. 4-8, **2004**.

Yang, R. T. Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworths, Boston, **1987**.

Yang J., Lee C. H. Adsorption Dynamics of a Layered Bed PSA for H₂ Recovery from Coke Oven Gas. *AIChE J.*, **1998**, 44, 1325-1334.

Capítulo 2. Seleccção do Adsorvente

A selecção de um adsorvente apropriado para uma dada separação é a etapa mais importante no desenvolvimento dum processo de adsorção. Os dados de equilíbrio e cinética de adsorção de todos os constituintes da mistura gasosa são a base científica fundamental na escolha do adsorvente.

Neste capítulo vai-se comparar o desempenho de diferentes adsorventes, onde se tenham publicado dados de adsorção dos gases compreendidos neste trabalho: CH₄, CO₂ e N₂. O objectivo desde levantamento bibliográfico é diminuir o número de experiências a realizar nos equipamentos do LSRE, para determinação de dados experimentais de equilíbrio e cinética, e logo utilizar alguns destes adsorventes no processo de PSA, para obter-se a purificação de metano a partir de gás natural contaminado com dióxido de carbono e azoto.

2.1. Introdução

A caracterização primária de um adsorvente é feita através das medidas de equilíbrio de gases puros. A forma mais comum de medir o equilíbrio de adsorção é fixar a temperatura e variar a concentração do gás (ou pressão parcial) e medir uma isotérmica de equilíbrio. Com o conjunto de dados de equilíbrio dos diferentes gases, podemos considerar alguns factores que têm que ser tomados em conta para definir a operação e a viabilidade do processo de separação:

1. Selectividade do adsorvente: é o parâmetro que limita a escolha do adsorvente para ser utilizado num determinado processo;
2. Capacidade do adsorvente: indica a quantidade de adsorvente a ser utilizada no processo;

3. O método de regeneração do adsorvente: indica a facilidade e a reversibilidade com que o adsorvente pode ser regenerado para um processo cíclico. Se um adsorvente é muito selectivo e com uma boa capacidade, mas não é regenerável, não pode ser usado num processo de PSA;
4. Custo do adsorvente: geralmente os processos de adsorção de gases têm que concorrer com outras tecnologias, e este factor pode limitar a viabilidade do processo.

Uma forma de definir um parâmetro que caracterize a selectividade de um adsorvente com respeito a um dado gás, pode ser a selectividade ideal de equilíbrio, aqui definida como a razão das quantidades adsorvidas de dois compostos a uma determinada concentração fixa:

$$\alpha_{eq} = \left(\frac{q_1}{q_2} \right) \quad (2.1)$$

onde q_1 e q_2 são as quantidades adsorvidas do componente mais fortemente adsorvido e do componente menos fortemente adsorvido, respectivamente.

Existem vários processos de PSA baseados na selectividade de equilíbrio, como por exemplo, a purificação de hidrogénio e secagem de hidrocarbonetos entre outros (Ruthven et al., 1994). Outro caso de separação por equilíbrio é a separação de CO_2/N_2 em zeólito 13X, onde a quantidade de dióxido de carbono adsorvida é muito maior que a quantidade de azoto (Siriwardane et al., 2001).

Existem alguns processos de adsorção onde a separação dos componentes pode ser feita por diferenças nas taxas de difusão dos gases no adsorvente (separação cinética). A separação cinética mais conhecida é a separação de azoto a partir do ar em peneira molecular de carbono num processo PSA (Jüntgen et al., 1981). Neste processo, o equilíbrio de adsorção dos dois gases é muito semelhante, mais o oxigénio

difunde-se mais rapidamente que o azoto (70 vezes mais rápido), sendo selectivamente retido na coluna obtendo azoto como produto (Schröter e Jüntgen, 1988). Dada a existência deste tipo de adsorventes, é importante a medida da cinética de adsorção dos gases a considerar, porque mesmo quando o adsorvente não apresenta selectividade de equilíbrio, pode apresentar diferença na taxa de adsorção dos componentes ou seja na selectividade cinética. É requisito fundamental para isto que o adsorvente tenha zonas que restrinjam a passagem das moléculas (constricções próximas ao diâmetro cinético das moléculas a separar).

Os adsorventes considerados neste capítulo são na maioria adsorventes dos que se pode obter uma quantidade mínima de 0.5 kg para poder (no caso de ter uma boa selectividade para algum gás em particular) fazer experiências de PSA no equipamento já existente no laboratório. Dentro deste grupo de adsorventes encontram-se os carvões activados, as peneiras moleculares de carbono e os zeólitos. Também incluiremos outros adsorventes com alta selectividade, que mesmo sem estar disponível na forma comercial, possam ser relevantes na escolha de um adsorvente para separar um ou mais componentes do gás natural para purificação de metano.

2.2. Carvão activado

O carvão activado é um material carbonáceo poroso o qual é produzido à partir de várias matérias-primas, tais como madeira, lignina, antracito, amendoim, cascas e sementes de frutos (Rouquerol et. al., 1999). Os materiais são convertidos em carvão activado através de um processo de manufactura que envolve os seguintes passos: preparação do material, pelletização, carbonização à baixa temperatura (400-500°C) para eliminar material volátil, e a activação que consiste numa oxidação parcial (800-1000°C). O processo de activação cria uma estrutura porosa no carvão, cuja área

superficial pode ir de poucos metros quadrados por unidade de massa ou exceder os 2000 m²/g. Se as condições de preparação são cuidadosamente controladas, pode-se alcançar a estrutura do poro desejada com uma boa resistência mecânica e ao atrito. Em processos de adsorção, os carvões activados extrudados são preferencialmente usados porque eles oferecem uma menor queda de pressão, devido a sua forma regular.

Algumas aplicações típicas de carvões activados são: tratamento de água para remoção de compostos orgânicos perigosos ou que transmitam odor ou gosto (Rouquerol et al., 1999), limpeza de gases de exaustão que contêm compostos orgânicos voláteis (especialmente solventes que precisam ser recuperados e compostos químicos com odor), e purificação na indústria farmacêutica (Knaebel, 2004). Alguns tipos de carvões activados são utilizados para máscaras de gás e para remover outros contaminantes específicos da água e de gases, como por exemplo: ácido sulfúrico (para amónia ou mercúrio), óxido de ferro (para ácido sulfídrico ou mercaptanas), óxido de zinco (para ácido cianídrico), e uma combinação de sais de metais pesados (arsénio e gases neurotóxicos), (Ullman's Encyclopedia, 2003).

O carvão activado foi também testado para separação de gases envolvendo CH₄, CO₂ e N₂ (Costa et al., 1985; Heuchel, 1999; Choi et al., 2003; Sudibandriyo et al., 2003) e o armazenamento de gás natural (Matranga et al., 1992; Inomata et al., 2002; Lozano-Castello et al., 2002). Em algumas aplicações industriais para gases, faz-se necessário um pré-tratamento do carvão na última etapa de manufactura, pois devido a grande quantidade de adsorvente empregada em alguns casos, seria impraticável realizar no local do processo, pois podem requer aquecimento em torno dos 200°C (Knaebel, 2004).

O carvão activado já foi amplamente utilizado para medidas de adsorção de metano, azoto e dióxido de carbono. Dados experimentais de equilíbrio de adsorção destes gases em carvões activados de diferentes procedências foram obtidos por vários autores: Doong e Yang (1986), Kumar (1989), Sievers e Mersmann (1994), Chue et al. (1995), Brauer et al. (1997), Prasetyo e Do (1998), Dreisbach et al. (1998), Dreisbach et al. (1999), Heuchel et al. (1999), Van Der Vaart et al. (2000), Siriwardane et al. (2001), Mugge et al. (2001), Lozano-Castelló et al. (2002), Frère e De Weireld (2002), Puzily et al. (2003), Sudibandriyo et al. (2003), e Ustinov et al. (2004). Na Tabela 2.1 estão apresentadas as selectividades de equilíbrio de alguns destes carvões.

No estudo realizado por Kumar (1989), a selectividade de equilíbrio para as duas misturas binárias sobre o carvão BPL foi de: 2.6 para a mistura CO_2/CH_4 e 11.7 para a mistura CO_2/N_2 (pressão de 15 atm e temperatura entre 274 e 279°K).

Dentre os trabalhos citados anteriormente, podemos ver na Figura 2.1 alguns dados experimentais obtidos para os componentes puros do sistema gasoso em estudo (CH_4 , CO_2 e N_2). O primeiro critério de selecção da Figura 2.1 foi a existência de pelo menos medidas em 2 gases da mistura a considerar (CH_4 , CO_2 , N_2). O segundo critério foi uma temperatura em torno da temperatura ambiente.

Como pode ver-se em todas as amostras, o gás mais adsorvido foi o dióxido de carbono, seguido por metano e uma quantidade muito menor de azoto. Mesmo assim, a selectividade ideal de equilíbrio dos carvões considerados nunca foi maior que 2.6 a 100 kPa para o sistema binário CO_2/CH_4 . No caso da mistura CO_2/N_2 a selectividade é muito maior (em torno de 20 a baixas pressões).

No processo de purificação de metano por PSA que se pretende implementar, a mistura de gás $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ é alimentada na coluna, à temperatura ambiente e alta

pressão, e passa através do leito de adsorção com dupla camada para reter os contaminantes. O componente em maior quantidade é o metano que é obtido na etapa de alimentação, onde os dois contaminantes (CO_2 e N_2) são mais adsorvidos. Como no carvão o metano também é adsorvido, na hora de regenerar o adsorvente (etapa de “blowdown”) o metano adsorvido seria considerável, pelo que a recuperação do produto seria menor do que com um adsorvente com uma selectividade de equilíbrio maior. No entanto, este adsorvente apresenta duas características muito boas: os adsorventes comerciais de diferentes bateladas de produção são muito semelhantes, e além disso são baratos o que diminuiria o custo total do equipamento.

Tabela 2.1 – Selectividade de equilíbrio de alguns carvões (P =100 kPa).

Referência	Tipo de carvão	Selectividade CO_2/CH_4	Selectividade CO_2/N_2
Doong e Yang (1986)	PCB, Calgon Corp.	1.54	-
Kumar (1989)	BPL, Chemicals Inc.	2.60	11.7
Chue et al. (1995)	BPL, Calgon Corp.	-	8.64
Prasetyo e Do (1998)	976, Ajax Chemicals- Australia	2.6*	-
Dreisbach et al. (1999)	R1 Extra, Norit	2.07	5.72
Heuchel et al. (1999)	A35/4, Carbo Tech, Essen	2.50	-
Van Der Vaart et al. (2000)	R B1, Norit	2.04	-
Szepesy e Illes (1963)	NUXIT-AL	2.60	-
Mugge et al. (2001)	RB4, Norit	1.98	-
Meredith e Plank (1967)	BPL, Pittsburgh Coke & Chem. Co.	-	5.76
Kuro-Oka et al. (1984)	Fiber carbon, KF-1500, Toyobo Co., Ltd.	2.18	-
Reich et al. (1980)	BPL, Pittsburgh Coke & Chem. Co.	2.29	-

* Calculada a 14 kPa (valor máximo reportado).

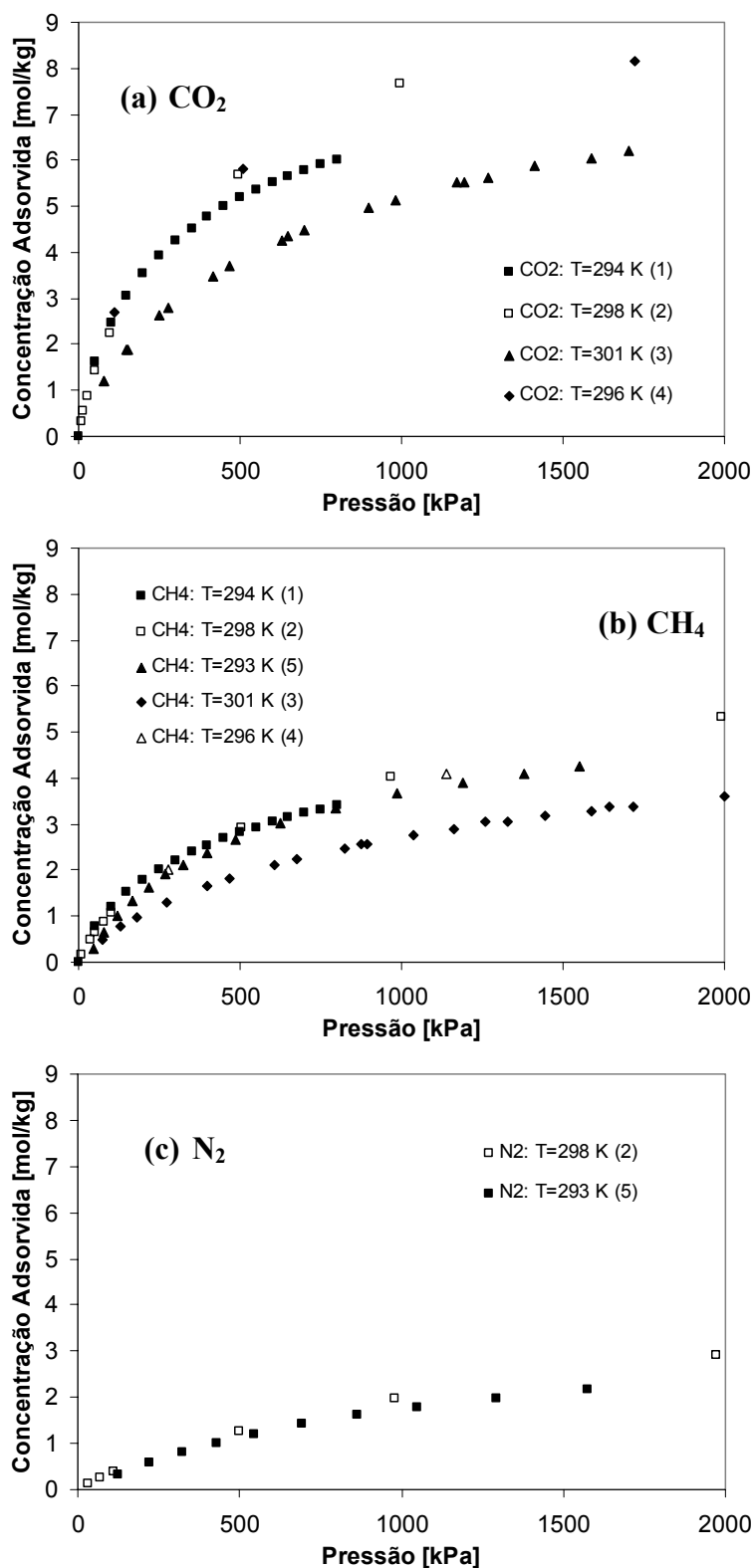


Figura 2.1 – Dados de equilíbrio de adsorção dos gases puros em carvões activos:
(a) CO₂ às temperaturas de 294, 296, 298 e 301°K; **(b) CH₄** às temperaturas de 293, 294, 298 e 301°K; **(c) N₂** às temperaturas de 293 e 298°K. Referências: (1) Van der Vaart et al., 2000; (2) Dreisbach et al., 1999; (3) Reich et al., 1980; (4) Ritter e Yang, 1987; (5) Reich et al., 1980.

2.3. Peneira molecular de carbono

A peneira molecular de carbono (CMS, “Carbon Molecular Sieve”) é um material preparado à partir de carvão activado, e que possui uma distribuição de tamanhos de microporos muito mais estreita e uniforme que o material de partida (Jüntgen, 1981). Esta propriedade e o tamanho dos poros muito perto dos diâmetros cinéticos de algumas moléculas gasosas, permite que sejam utilizados como peneiras moleculares para determinadas separações, como por exemplo a separação de azoto à partir do ar (Ackley e Yang, 1990). O tamanho do microporo é determinado durante os passos de pirólise e activação (Jüntgen, 1981). Assim, microporos pequenos e bem definidos podem ser preparados, ao seleccionar condições tais como: temperatura de carbonização, temperatura de activação e tempo destas etapas. A principal aplicação da peneira molecular de carbono é a separação de azoto do ar, mas para outros gases também tem sido testada e utilizada.

A peneira molecular de carbono tem uma estrutura de poro bidispersa com clara distinção entre a resistência no macroporo e microporo, com microporos menores a 10 Å e macroporos entre 0.1-1 µm (Schröter, 1993; Grande et al., 2003). Contudo, a resistência controlante na adsorção de gases é tipicamente a difusão nos microporos (Qinglin et al., 2003).

Uma das maneiras de definir a selectividade cinética neste tipo de materiais é através do factor de selectividade cinética ideal, dado pela expressão (Habgood, 1958):

$$\alpha_k = \frac{\Delta q_i}{\Delta q_j} \sqrt{\frac{D_i}{D_j}} \quad (2.2)$$

onde Δq_i e Δq_j são a variação da quantidade adsorvida dos componentes i e j entre duas pressões diferentes, P_{alta} e P_{baixa} , fixas para ambos gases, e D_i e D_j são as

difusividades dos componentes i e j , assumidas constantes no alcance de pressões utilizado.

No caso dos gases utilizados neste trabalho, alguns autores mediram as isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos componentes puros (CH_4 , CO_2 e N_2) em peneira molecular de carbono, e entre eles podemos citar: Ruthven et al. (1986), Kapoor e Yang (1989), Ackley e Yang (1990), Ma et al. (1991), Schalles e Donner (1993), Chen e Yang (1994), Srinivasan et al. (1995), Chagger et al. (1995), O' Koye et al. (1997), Reid et al. (1999), Farooq et al. (2001), Sundaram et al. (2001), Jayaraman et al. (2002), Wang et al. (2003), Qinglin et al. (2003), Rutherford et al. (2003), Bae et al. (2005). Fora alguns trabalhos com materiais preparados em laboratório, a maior parte dos dados foi obtida em amostras de CMS das duas empresas que fabricam a maior fracção de peneiras moleculares em todo o mundo: Bergbau-Forschung agora Carbotech (Alemanha) e Takeda Corporation (Japão).

No caso da peneira molecular de carbono, para os gases em estudo, a separação ocorre principalmente por diferenças nas taxas de difusão (separação cinética), o que se verifica no caso das misturas binárias CH_4/CO_2 e CH_4/N_2 . Para a mistura CO_2/N_2 obtém-se uma selectividade muito grande, o que permitiu utilizar este tipo de material na separação de correntes de chaminé da indústria do aço (Schröter, 1993). Outro efeito observado em alguns destes materiais é a existência de uma resistência em forma de barreira na boca do microporo (“surface barrier resistance”) que depende do método de preparação dos materiais: se o microporo é homogéneo, a resistência no microporo vai ser dominante, mas só aparece este efeito se a boca do poro é estreitada (Srinivasan, 1995). Este efeito é mais marcado nas moléculas maiores, e no caso, a ordem nos gases considerados é: CH_4 , N_2 e CO_2 (Qinglin et al, 2003).

Na Tabela 2.2 podemos ver alguns valores de coeficiente de difusividade à diluição infinita obtidos da literatura para os gases em questão. Os valores apresentados na tabela são dados pelas expressões de Arrhenius:

$$D_{\mu} = D_{\mu o} \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (2.3)$$

$$k_b = k_{bo} \exp\left(-\frac{E_b}{R_g T}\right) \quad (2.4)$$

onde D_{μ} é o coeficiente de difusividade (que varia com a concentração ou pressão), $D_{\mu o}$ é o coeficiente de difusividade a temperatura infinita, R_g é a constante geral dos gases, T é a temperatura, E_a é a energia de activação da difusão no microporo, E_b é a energia de activação na barreira, k_b é o coeficiente de barreira e k_{bo} é o coeficiente de barreira a temperatura infinita. Ambos, $D_{\mu o}$ e k_{bo} são obtidos das medidas das curvas de *uptake* na zona linear da isotérmica de equilíbrio de adsorção, e possuem uma dependência exponencial com a temperatura.

Como pode observar-se, a difusividade do metano é bem menor que a do dióxido de carbono e do azoto, e no estudo realizado por Qinglin et al. (2003) em CMS Takeda 3A, obtém uma relação de difusividades a diluição infinita em torno de 388 para CO_2/CH_4 e de 100 para N_2/CH_4 . A selectividade cinética do CMS para o caso N_2/CH_4 vai ser menor do que 100 pois a capacidade do metano é sempre superior a do azoto. Estes valores de difusividade são dependentes da concentração adsorvida.

No caso de uma mistura binária de metano e azoto, este material favoreceria a adsorção selectiva de azoto na coluna o que permitiria obter o metano a alta pressão na etapa de alimentação, eliminando a necessidade de recompressão do produto que é de um custo muito grande e que pode fazer que o processo global não seja atractivo economicamente.

Tabela 2.2 – Comparação de dados de coeficiente de difusividade para o metano, dióxido de carbono e azoto em algumas Peneiras Moleculares de Carbono.

Referência	Adsorvente	Gás	$D_{\mu}/r_c^2 (s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$	$k_{bo} (s^{-1})$	$E_b (kJ/mol)$
Ma et al. (1991)	Takeda 3A	CH ₄	4.928	29.874	-	-
		N ₂	41.617	29.644	-	-
	Takeda 5A	CH ₄	4.475	22.532	-	-
		N ₂	85.217	27.836	-	-
	BF CMS	CH ₄	$D_{\mu}/r_c^2 (303 K) = 2.0 \times 10^{-4} s^{-1}$			
		N ₂	$D_{\mu}/r_c^2 (303 K) = 9.0 \times 10^{-5} s^{-1}$			
Loughlin et al. (1993)	BF CMS	CH ₄	$D_{\mu}/r_c^2 (351.4 K) = 1.43 \times 10^{-5} s^{-1}$			
		N ₂	$D_{\mu}/r_c^2 (323 K) = 2.27 \times 10^{-4} s^{-1}$			
Srinivasan et al. (1995)	BF CMS	N ₂	$D_{\mu}/r_c^2 (293 K) = 4.6 \times 10^{-6} s^{-1}$			
Reid e Thomas (1999)	CMS (Air Prod. Chem.)	CO ₂	$D_{\mu}/r_c^2 (313 K) = 1.7 \times 10^{-3} s^{-1}$			
		N ₂	$D_{\mu}/r_c^2 (313 K) = 4.5 \times 10^{-4} s^{-1}$			
Rutherford e Do (2000)	Takeda 3A	CO ₂	$D_{\mu}/r_c^2 (293 K) = 3.0 \times 10^{-4} s^{-1}$			
		N ₂	$D_{\mu}/r_c^2 (293 K) = 6.7 \times 10^{-5} s^{-1}$			
	BF CMS	CO ₂	$D_{\mu}/r_c^2 (300 K) = 9.0 \times 10^{-4} s^{-1}$			
		N ₂	$D_{\mu}/r_c^2 (300 K) = 1.1 \times 10^{-4} s^{-1}$			
Qinglin et al. (2003)	Takeda 3A	CH ₄	2.77	35.271	468.74	41.212
		CO ₂	81.43	26.568	5607.6	30.334
		N ₂	706.31	35.229	819.83	28.786
	BF CMS	CH ₄	63.12	42.844	7310	46.442
		CO ₂	0.50	14.518	4180	30.167
		N ₂	83.94	30.627	121.61	23.514

2.4. Zeólitos

O termo zeólito engloba um grande número de minerais naturais (38 descobertos até agora na natureza) e sintéticos, que apresentam características estruturais comuns (Breck, 1974).

Os zeólitos são definidas como alumino-silicatos cristalinos constituídos por uma rede tridimensional de tetraedros, no centro dos quais se encontra um átomo de alumínio ou de silício, e unidos entre si por átomos de oxigénio comuns. A estrutura que se obtém depende do arranjo particular que se estabelece entre os tetraedros, apresentando canais e/ou cavidades intracristalinas com dimensões da ordem de grandeza das moléculas de gás. Na Tabela 2.3 podemos ver algumas das características de zeólitos comerciais utilizadas. A fórmula química do zeólito tipo A é dada por $\text{Na}_{12}(\text{12AlO}_2 \times \text{12SiO}_2) \times \text{27H}_2\text{O}$, do zeólito X é $\text{Na}_{86}(\text{86AlO}_2 \times \text{106SiO}_2) \times \text{264H}_2\text{O}$ e do zeólito Y é $\text{Na}_{56}(\text{56AlO}_2 \times \text{136SiO}_2) \times \text{250H}_2\text{O}$.

A estrutura microporosa dos zeólitos faz com que apresentem uma superfície interna extremamente elevada relativamente a sua superfície externa e, como se trata de uma estrutura aberta (porosa), permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Na Figura 2.2 podemos ver a estrutura típica de um zeólito tipo X e de tipo A.

Os zeólitos são materiais atractivos para os processos industriais devido a sua alta resistência térmica e força mecânica. Estas propriedades permitem a separação de misturas gasosas em condições severas, onde outros materiais não podem ser utilizados. Uma propriedade em relação a outros adsorventes é a forte adsorção de água: por exemplo, utilizando-se um leito com alumina ou sílica pode eventualmente também utilizar-se um zeólito no final do leito para levar o conteúdo de água até algumas ppm (Pigorini e LeVan, 1997).

A grande aplicação industrial dos zeólitos depende da capacidade e possibilidade de os sintetizar de acordo com o objectivo em vista. Entre os importantes estudos para a separação de gases que utiliza zeólitos, podemos citar: separação de ar para produção de oxigénio, separação de dióxido de carbono do ar, purificação de hidrogénio, separação de hidrocarbonetos aromáticos (Yang, 2003), separação de iso e n-parafinas (Silva, 1998) e secagem de hidrocarbonetos.

Tabela 2.3 – Características de alguns zeólitos comerciais *.

Tipo Zeólito	Forma Catiónica	Diâmetro do poro (Å)	Si / Al
3A	K	3	1
4A	Na	3.9	1
5A	Ca	4.3	1
10X	Ca	7.8	1.2
13X	Na	8	1.2
Y	K	8	2.4
Mordenite	Na	7	5
ZSM-5	Na	6	31
Silicalite	-	6	∞

*Fonte: Knaebel, 2004 (www.adsorption.com/publications/AdsorbentSel1B.pdf)

No caso do zeólito 4A podemos citar os estudos desenvolvidos por Habgood (1958), Tezel e Apolonatos (1993), Mohr et al. (1999), Siriwardane et al. (2001) e Ahn et al. (2002), para a separação de misturas envolvendo os gases CH₄, CO₂ e N₂. O trabalho desenvolvido por Habgood (1958) para a separação da mistura CH₄/N₂ usando o zeólito 4A, foi limitado a baixas temperaturas (-79°C a 0°C), e altas alimentações do CH₄ (>90 %). No estudo desenvolvido por Siriwardane et al. (2001),

observou-se a adsorção preferencial de CO_2 sobre o N_2 , mas mostrou também que a adsorção não foi completamente reversível. Isto pode ser explicado pelo facto dos diâmetros cinéticos das moléculas envolvidas serem muito próximos do diâmetro da peneira molecular 4A, o que oferece uma grande resistência à difusão nos microporos. Como a atracção da molécula de CO_2 pela superfície do zeólito 4A não será muito diferente do que em outros zeólitos, vai ser melhor utilizar um material com um tamanho de microporo maior, como os zeólitos 5A ou 13X.

Para o zeólito 5A temos os trabalhos desenvolvidos por Rolniak e Kobayashi (1980), Vereist e Baron (1985), Chen et al. (1990), Loughlin et al. (1990), Tezel e Apolonatos (1993), e Ahn et al. (2002). O zeólito 5A mostrou ser um bom adsorvente para a separação de dióxido de carbono da mistura com metano, como foi visto no trabalho de Rolniak e Kobayashi (1980), onde a selectividade é de 6, a pressões perto de 100 kPa.

Alguns autores mediram as isotérmicas de equilíbrio de adsorção, sobre o zeólito 13X, para dióxido de carbono, metano e azoto: Ma e Mancel (1972), Rolniak e Kobayashi (1980), Hyun e Danner (1982), Abdul-Rehman et al. (1990), Chue et al. (1995), Rege e Yang (1997), Salem et al. (1998), Shen e Bulow (2000), Rege et al. (2000), Onyestyak et al. (2001), Siriwardane et al. (2001), Lee et al. (2002), Bulow (2002), Gomes e Yee (2002), Ko et al. (2003), e Siriwardane et al. (2003). Nestes estudos, mostra-se que o dióxido de carbono se adsorve mais fortemente que o metano e o azoto, e neste caso o diâmetro do poro do zeólito 13X é $7.8 \text{ \AA}$, o que permite uma melhor mobilidade das moléculas de dióxido de carbono dentro do adsorvente, facilitando assim a dessorção do gás. O comportamento de equilíbrio do zeólito 13X é muito semelhante ao do zeólito 5A embora a quantidade adsorvida de CO_2 seja levemente maior (Rolniak e Kobayashi, 1980; Siriwardane et al. 2001).

Entre outros zeólitos utilizadas podemos citar ainda a silicalite, um material microporoso (diâmetro do poro em torno de 0.55 nm), com sílica cristalina que possui uma estrutura de canal similar à do zeólito ZSM-5. Exibe comportamento selectivo (similar ao zeólito ZSM-5) e tem pouca ou nenhuma actividade catalítica à altas temperaturas. É altamente hidrofóbica e organofílica, e assim adsorve preferencialmente as moléculas orgânicas relativamente à água. Estas propriedades fazem da silicalite um potencial adsorvente para a separação de moléculas orgânicas (menores que o tamanho do seu poro) na presença de mistura com água, e tem apresentado interesse na adsorção de vários gases e hidrocarbonetos (Choudhary e Mayadevi, 1996). A variação do tipo de catião dentro dos poros da zeólito ZSM-5 também tem sido investigada, na forma de catiões Na e H (Dunne et al., 1996). Harlick e Tezel (2003) investigaram a adsorção de misturas binárias dos gases metano, dióxido de carbono e azoto no zeólito H-ZSM-5 com uma razão de 280 para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, à temperatura de 40°C e pressões até 100 kPa. No caso da mistura CH_4/N_2 , o adsorvente não se mostrou muito competitivo e a capacidade do adsorvente para ambos gases não foi muito alta. No caso das misturas CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 , o dióxido de carbono foi mais fortemente adsorvido em ambos os casos.



Zeólito Tipo X



Zeólito Tipo A

Figura 2.2 – Estrutura tridimensional de um zeólito tipo X e um zeólito tipo A.

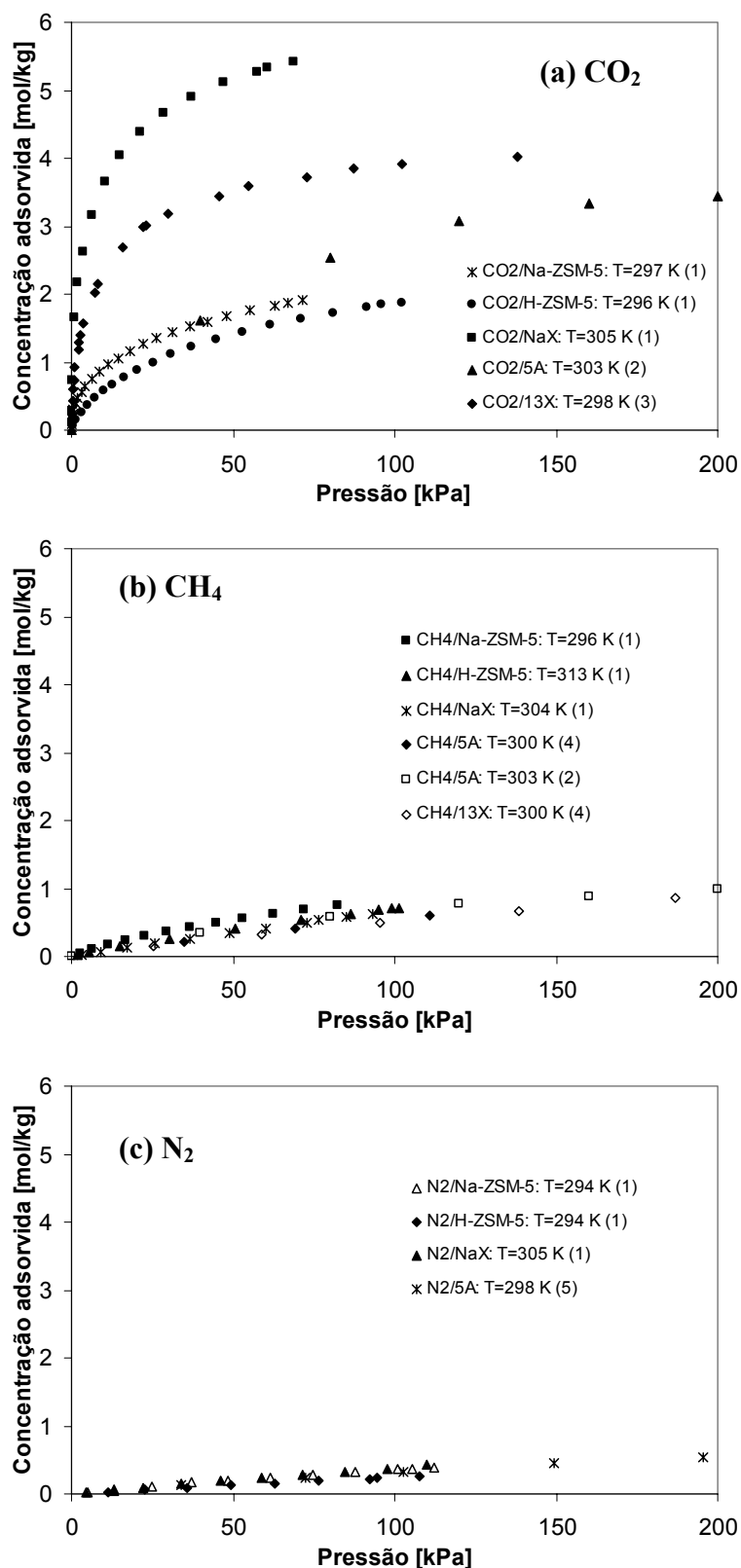


Figura 2.3 – Isotérmicos de equilíbrio de adsorção dos gases puros em alguns zeólitos: (a) CO₂; (b) CH₄; (c) N₂. Referências: (1) Dunne et al., 1996; (2) Pakseresht et al., 2002; (3) Hyun e Danner, 1982; (4) Loughlin et al., 1990; (5) Vereist, 1985.

De toda a literatura revisada, o zeólito 13X foi a que demonstrou melhores resultados para a capacidade de adsorção do dióxido de carbono, e para a selectividade deste relativamente aos outros gases, o que torna este adsorvente um forte candidato a ser utilizado neste trabalho, para a separação de dióxido de carbono dos outros gases metano e azoto. Como já se tinha dito, não se observa grande diferença entre os zeólitos 5A e 13X no equilíbrio de adsorção dos gases puros, mas como o poro do zeólito 13X é maior, a difusividade dos gases vai ser mais rápida, o que permite etapas de PSA mais curtas e um aumento na produtividade do processo.

Na Figura 2.3 apresentamos as isotérmicas de equilíbrio para o metano, dióxido de carbono e azoto, para algumas zeólitos aqui apresentadas (Na-ZSM-5, H-ZSM-5 e NaX em Dunne et al., 1996; 13X para Hyun e Danner, 1982; 5A para Pakseresht et al., 2002; 5A e 13X para Loughlin et al., 1990; e 5A para Vereist, 1985).

2.5. Outros Adsorventes

Na literatura pode-se encontrar dados de equilíbrio de adsorção de metano, dióxido de carbono e azoto em adsorventes que são menos comuns e que não foram tão frequentemente utilizados como os materiais antes descritos.

Zeólitos naturais: erionite, mordenite e clinoptilolite

No trabalho desenvolvido por Huesca et al. (1999) utilizaram-se três zeólitos naturais do México, a erionite (ZAPS), a mordenite (ZNT) e a clinoptilolite (ZN-19). O dióxido de carbono foi mais fortemente adsorvido que os outros gases devido a interações mais fortes com a superfície destes zeólitos. Na amostra ZN-19 o metano foi mais adsorvido que o azoto, podendo considerar-se este adsorvente para separar a mistura CH_4/N_2 .

Outro adsorvente utilizado foi a clinoptilolite modificada com Mg^{+2} ou K^{+} , sendo apresentada nos trabalhos desenvolvidos por Ackley e Yang (1991), Armenta et al. (2001) e Jayaraman et al. (2004). A clinoptilolite é um membro do grupo heulandite, e é a mais abundante dos zeólitos naturais, cuja fórmula molecular ideal é dada por $Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$. A unidade da célula é monocíclica e é usualmente caracterizada com base nos 72 átomos de O e 24 moléculas de água com Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , e Mg^{2+} , como os mais comuns catiões modificados no balanço de átomos. A estrutura do canal é bidimensional e formada por 8 anéis de oxigénio e 10 anéis de oxigénio. A estrutura e o transporte através dos canais são discutidos em detalhes por Ackley e Yang (1991). A selectividade e a taxa de *uptake* dos gases são fortemente influenciadas pelo tipo, número e localização dos catiões nestes canais.

No trabalho desenvolvido por Jayaraman et al. (2004), a clinoptilolite purificada (TSM 140 D, “Steelhead Speciality Minerals”, Spokane, WA) e a modificada com magnésio (50 % Mg/50 % Na) mostraram muito boa selectividade cinética para a mistura CH_4/N_2 , mas em dados à baixa pressão (até 100 kPa), melhores propriedades de adsorção para separação da mistura CH_4/N_2 foram conseguidas com o zeólito modificada com magnésio.

ALPO's

Predescu et al. (1996) usou as peneiras moleculares aluminofosfatos $AlPO_4$ -11, $AlPO_4$ -17 e $AlPO_4$ -18 para a separação de misturas binárias envolvendo metano e azoto. Estes aluminofosfatos são conhecidos por terem uma estrutura com microporos do tipo elíptico (3.9 x 6.3 Å no $AlPO_4$ -11, 3.6 x 5.1 Å no $AlPO_4$ -17 e 3.8 x 3.8 Å no $AlPO_4$ -18) Em todos estes adsorventes o gás mais adsorvido foi o metano, mas na amostra $AlPO_4$ -18 a quantidade adsorvida dos dois gases foi muito pequena. Não se reportam valores de cinéticas de adsorção.

SAPO's

Sirkecioclu et al. (1999) investigaram a separação da mistura CH_4/CO_2 sobre os adsorventes SAPO-5 e SAPO-11, silicaluminofosfatos cristalinos, uma nova classe de peneiras moleculares anteriormente utilizada para separações envolvendo O_2/N_2 e $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$. O estudo foi feito às temperaturas de 253 e 300°K, com pressões até 100 kPa. Em ambos os adsorventes o dióxido de carbono foi mais fortemente adsorvido do que o metano. A selectividade do SAPO-5 a 100 kPa é de 5.5 a 253 K e 5.1 a 300K. O SAPO-11 apresenta selectividades diferentes: 3.2 a 253 K e 8.6 a 300 K. Nestes adsorventes não se reportaram valores de difusividades.

2.6. Novos Adsorventes

A Engelhard Corporation tem desenvolvido e patenteado uma nova família de peneiras moleculares baseadas nos silicatos de titânio (Kuznicki et al., 1991), que são preparados pela desidratação de um titanossilicato conhecido como ETS-4 (Engelhard TitanoSilicate-4).

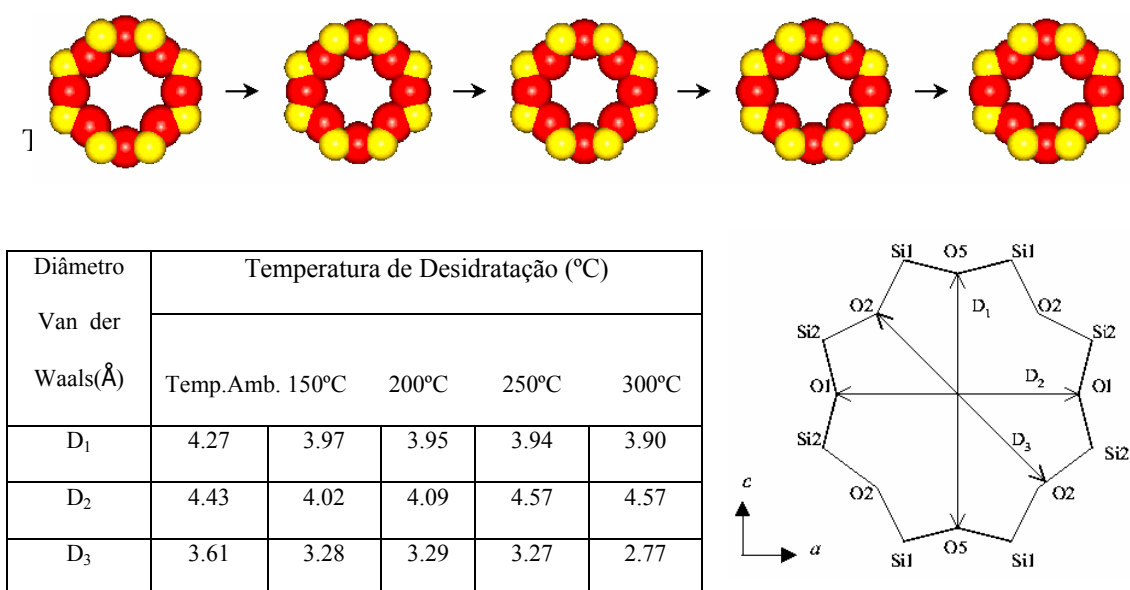


Figura 2.4 – Esquema atômico e tamanho da abertura do poro nos anéis da ETS-4 como função da temperatura de desidratação. Fonte: Braunbarth et al., 2000.

Este grupo de adsorventes possui o chamado efeito de porta molecular (“molecular gate”), onde os poros do material podem ser sistematicamente ajustados de modo a permitir apenas o acesso da molécula de um gás, enquanto as outras ficam excluídas (Kuznicki et al. 2001). Na Figura 2.4 podemos ver o tamanho do poro de acordo com o tratamento de desidratação aplicado ao adsorvente.

O ETS-4 pertence a uma classe de peneiras moleculares microporosas, que diferentemente de um zeólito, são constituídas de unidades tetraédricas (TiO_4) e octaédricas (TiO_6) e SiO_4 . Quimicamente, a ETS-4 difere dos zeólitos por ser constituída de óxidos de titânio e silício, enquanto a maioria dos zeólitos são óxidos de alumínio e silício. Como os zeólitos, os materiais do tipo ETS contêm sistemas de canais que os tornam capazes, em princípio, de serem usados nas mesmas aplicações tal como, adsorção, separação, catálise e troca iônica. (Braunbarth et al., 2000).

Uma forma modificada da Na-ETS-4, com tratamento por calor e troca iônica por estrôncio, foi reportado para uso em separações difíceis de gases e importantes tais como, N_2/CH_4 e N_2/O_2 (Kuznicki et al., 2001; Marathe et al., 2004). Ao aquecer, o ETS-4 transforma-se num material amorfo, mas ao trocar-se o catião de sódio por estrôncio, e fazer um aquecimento cuidadoso, pode-se então controlar a desidratação do material, e obter-se um material estável e com tamanho de poros reduzidos.

No caso da mistura CH_4/N_2 (purificação do gás natural), ao manipular-se o tamanho do poro do adsorvente, este permite ao azoto entrar no poro e ficar adsorvido, enquanto o metano fica excluído, passando através do leito fixo de adsorvente à mesma pressão de alimentação. Com a extrema precisão no ajuste do tamanho dos poros, pode-se evitar que as moléculas de metano, que são apenas 0.2 Å maiores que a do azoto, não adsorvam. Para a mistura CH_4/CO_2 o procedimento é semelhante, sendo o dióxido de carbono adsorvido e o metano excluído.

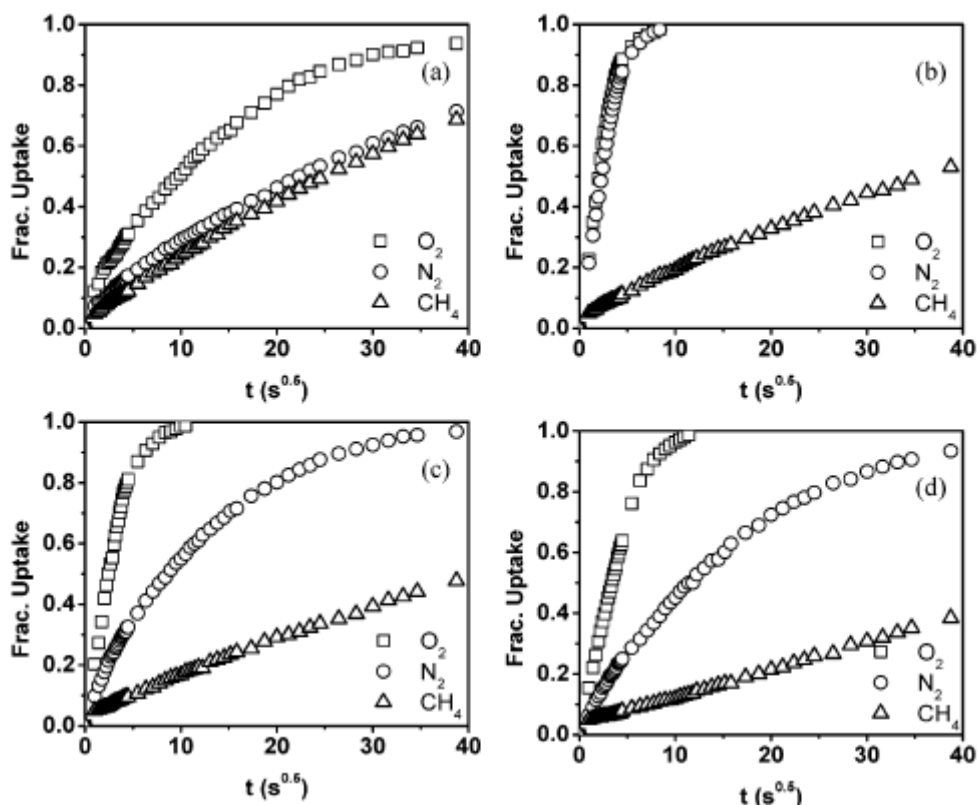


Figure 2.5. Curvas de *uptakes* experimentais de oxigénio, azoto, e metano em amostras de ETS-4 com baixo cobrimento à 273.15 K: (a) Na-ETS-4, (b) Sr190 (amostra de Sr-ETS-4 regenerada à 190 C), (c) Sr270 (amostra de Sr-ETS-4 regenerada à 270°), (d) Sr310 (amostra de Sr-ETS-4 regenerada à 310°C).

Fonte: Marathe et al., 2004

No trabalho desenvolvido por Kuznicki et al. (2001) a capacidade da NaSr-ETS-4 (75 % de Estrôncio modificado na ETS-4) para o CH₄ foi de 0.0451 mol/kg e para o azoto foi de 0.5554 mol/kg, o que mostra a alta capacidade do adsorvente para o azoto frente ao metano. Isto consegue-se devido ao tamanho de poro da amostra ser em torno de 3.7 Å, maior que o do azoto e menor que o de metano. Isto indica a potencialidade destes materiais em separações gasosas.

Na Figura 2.5 podemos ver, no trabalho desenvolvido por Marathe et al., 2004, curvas de *uptakes* de oxigénio, metano e azoto em ETS-4 com Na e modificadas com

estrôncio. Como se pode observar, as diferenças nas taxas de difusão do CH_4 e N_2 são evidentes nas EST-4 modificadas com estrôncio.

A Engelhard Corporation vende unidades para separação de CO_2 e CH_4 e também de separação de CH_4 e N_2 . Deste último processo desde o ano 2002 até metade do ano 2004 foram comercializadas 9 unidades em todo o mundo. Todavia não comercializa o adsorvente de modo isolado do processo (Comunicação pessoal de Michael Mitariten, chefe de marketing da Engelhard).

2.7. Escolha do Adsorvente

Após a colecta de dados de equilíbrio e cinética obtidos na literatura, entre os adsorventes mais utilizados para separações envolvendo os gases em estudo (CH_4 , CO_2 e N_2), foi escolhido o zeólito 13X, por apresentar maior capacidade de adsorção para o dióxido de carbono, primeiro componente a ser retido no processo do PSA multicamadas. Após a separação do dióxido de carbono, é então necessário fazer a separação da mistura CH_4/N_2 , que neste caso será uma separação cinética, pois a selectividade de equilíbrio favorece o metano relativamente ao azoto em todos os adsorventes conhecidos, tais como carvões activados, zeólitos com largos poros, peneiras moleculares, sílica gel e alumina activada. A separação CH_4/N_2 é baseada na diferença entre as difusividades das moléculas de CH_4 e N_2 nos microporos do adsorvente, uma vez que existe uma diferença entre o diâmetro cinético destas duas moléculas: 3.8 Å para o metano e 3.64 Å para o azoto (Jayaraman et al., 2004). O metano difunde-se mais lentamente que o azoto, e daí resulta que o azoto é mais retido. Entre as peneiras moleculares de carbono comerciais, escolhemos então a CMS 3K Takeda, que apresentou melhores resultados de difusividades.

A escolha dos adsorventes foi feita baseada nos tipos de adsorventes mais empregados na separação de misturas envolvendo metano, dióxido de carbono e azoto, seja em sistemas binários ou ternários, e a partir dos resultados experimentais obtidos de equilíbrio e cinética, ficaram então definidos os dois adsorventes a serem utilizados: zeólito 13X (CECA) e CMS 3K (Takeda).

2.8. Referências Bibliográficas

Abdul-Rehman, H. B.; Hasanain, M. A; Loughlin, K. F. Quaternary, Ternary, Binary, and Pure Component Sorption on Zeolites.1. Light Alkanes on Linde 5-115 Silicalite at Moderate to High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, 1525-1535.

Ackley, M. W.; Yang R. T. Kinetic Separation by Pressure Swing Adsorption: Method of Characteristics Model. *AIChE J.*, **1990**, 36, 1229-1238.

Ackley, M. W.; Yang, R. T. Adsorption Characteristics of High-Exchange Clinoptilolites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2523-2530.

Ahn, H.; Yoo, H-K; Shue, Y.; Hyun, S.; Lee, C-H. Diffusion Mechanism of N₂ and CH₄ in Pelletized Zeolite 4A, 5A and CaX. *J. Chem. Eng. Japan*, **2002**, 35, 334-345.

Armenta, G. A.; Ramirez, G. H.; Loyola, E. F.; Castañeda, A. U.; Gonzalez, R. S.; Muñoz, C. T.; Lopez, A. J.; Castellón, E. R. Adsorption Kinetics of CO₂, O₂, N₂, and CH₄ in Cation-Exchanged Clinoptilolite. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1313-1319.

Bae, Y.S.; Lee, C.H. Sorption Kinetics of Eight Gases on a Carbon Molecular Sieve at Elevated Pressures. *Carbon* **2005**, 43, 95-107.

Brauer, P.; Salem, M.; Harting, P.; Quitzs, K. Calculation of single adsorption isotherms from gravimetrically measured binary gas mixture adsorption isotherms on activated carbon at high pressures. *Sep. and Pur. Tech.*, **1997**, 12, 255-263.

Braunbarth, C.; Hillhouse, H. W.; Nair, S.; Tsapatsis, M. Structure of Strontium Ion-Exchanged ETS-4 Microporous Molecular Sieves. *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1857-1865.

Breck, D.W. Zeolite Molecular Sieves; Krieger Publishing Co, Florida, **1974**.

Bulow, M. Complex Sorption Kinetics of Carbon Dioxide in NaX-Zeolite Crystals. *Adsorption*, **2002**, 8, 9-14.

Chagger, H. K.; Ndaji, F. E.; Sykes, M. L.; Thomas, K. M. Kinetics of Adsorption and Diffusional Characteristics of Carbon Molecular Sieves. *Carbon*, **1995**, 33, 1405-1411.

Chen, Y. D.; Ritter, J. A.; Yang, R. T. Nonideal Adsorption from Multicomponent Gas Mixtures at Elevated Pressures on a 5A Molecular Sieve. *Chem. Eng. Sci.*, **1990**, 45, 2877-2894.

Chen, Y. D.; Yang, R. T. Preparation of Carbon Molecular Sieve Membrane and Diffusion of Binary Mixtures in the Membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 3146-3153.

Choi, B-U; Choi, D-K; Lee, Y-W; Lee, B-K; Kim, S-H. Adsorption Equilibria of Methane, Ethane, Ethylene, Nitrogen, and Hydrogen onto Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 603-607.

Choudhary, V.R. and Mayadevi, S. Adsorption of Methane, Ethane, Ethylene, and Carbon Dioxide on Silicalite-1. *Zeolites*, **1996**, 17, 501-507.

Chue, K. T.; Kim, J. N.; Yoo, Y. J.; Cho, S. H.; Yang, R. T. Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 591-598.

Costa, E.; Calleja, G.; Domingo, F. Adsorption of Gaseous Hydrocarbons on Activated Carbon: Characteristic Kinetic Curve. *AIChE J.*, June **1985**, 31, 982-991.

Doong, S. J.; Yang, R. T. Bulk Separation of Multicomponent Gas Mixtures by Pressure Swing Adsorption: Pore/Surface Diffusion and Equilibrium Models. *AIChE J.*, **1986**, 32, 397-410.

Dreisbach, F.; Staudt, R.; Keller, J. U. Experimental Investigation of the Kinetics of Adsorption of Pure Gases and Binary Gas Mixtures on Activated Carbon; 6th International Conference on Fundamentals of Adsorption, FOA6. 24-28 May, Giens, France, **1998**.

Dreisbach, F.; Staudt, R.; Keller, J. U. High-Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon. *Adsorption*, **1999**, 5, 215-227.

Dunne, J. A.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. *Langmuir*, **1996**, 12, 5896-5904.

Farooq, S.; Qinglin, H.; Sundaram, S. M. Diffusion of Oxygen and Nitrogen in CMS Micropores at High Coverage and its Impact on Kinetically Controlled PSA Separation. AIChE Annual Meeting, Nov.4-9, Reno, United States, **2001**.

Frère, M. G.; De Weireld, G. F. High-Pressure and High-Temperature Excess Adsorption Isotherms of N₂, CH₄, and C₃H₈ on Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, 47, 823-829.

Gomes, V. G.; Yee, K. W. K. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Sep. & Pur. Tech.*, **2002**, 28, 161-171.

Grande, C. A.; Silva, V. M. T. M.; Gigola, C.; Rodrigues, A. E. Adsorption of Propane and Propylene onto Carbon Molecular Sieve, *Carbon*, **2003**, 41, 2533-2545.

Habgood, H. W. The Kinetics of Molecular Sieve Action. Sorption of Nitrogen-Methane Mixtures by Linde Molecular Sieve 4A. *Can. J. Chem.*, **1958**, 36, 1384-1397.

Harlick, P. J. E.; Tezel, F. H. Adsorption of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen: Pure and Binary Mixture Adsorption by ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 30. *Sep. Sci. & Tech.*, **2002**, 37, 33-60.

Harlick, P. J. E.; Tezel, F. H. Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: pure and binary mixture adsorption for ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 280. *Sep. & Pur. Tech.*, **2003**, 33, 199-210.

Heuchel, M.; Davies, G. M.; Buss, E.; Seaton, N. A. Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment. *Langmuir*, **1999**, 15, 8695-8705.

Hyun, S. H.; Danner, R. P. Adsorption Equilibrium of Ethane, Ethylene, Isobutene, Carbon Dioxide, and Their Binary Mixtures on 13X Molecular Sieves. *J. Chem. Eng. Data*, **1982**, 27, 196-200.

Huesca, R. H.; Díaz, L.; Armenta, G. A. Adsorption Equilibria and Kinetics of CO₂, CH₄ and N₂ in Natural Zeolites. *Sep. & Pur. Tech.*, **1999**, 15, 163-173.

Inomata, K.; Urabe, K. K.; Hosono, H.; Araki, T. Natural Gas storage in activated carbon pellets without a binder. *Carbon*, **2002**, 40, 87-93.

Jayaraman, A.; Chiao, A. C.; Padin, J.; Yang, R. T.; Munson, C. L. Kinetic Separation of Methane/Carbon Dioxide By Molecular Sieve Carbons. *Sep. Sci. & Tech.*, **2002**, 37, 2505-2528.

Jayaramana, A.; Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, R. T.; Chinnb, D.; Munsonb, C. L.; Mohrb, D. H. Clinoptilolites for nitrogen/methane separation. *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, 59, 2407-2417.

Jüntgen, H.; Knoblauch, K.; Harder, K. Carbon Molecular Sieves: Production from Coal and Applications in Gas Separation. *Fuel*, **1981**, 60, 817-822.

Kapoor, A.; Yang, R. T. Kinetic Separation of Methane-Carbon Dioxide Mixture by Adsorption on Molecular Sieve Carbon. *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 44, 1723-1733.

Knaebel K. Adsorbent selection. <http://www.adsorption.com/publications/AdsorbentSel1B.pdf>, **2004**.

Ko, D.; Siriwardane R.; Biegler, L. T. Optimization of a Pressure-Swing 13X for CO₂ Sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 339-348.

Kumar, R. Adsorption Column Blowdown: Adiabatic Equilibrium Model for Bulk Binary Gas Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1989**, 28, 1677-1683.

Kuro-Oka, M.; Suzuki, T.; Nitta, T.; Katayama, T. *J. Chem. Eng. Japan*, **1984**, 17, 588-592.

Kuznicki, S. M.; Bell, V. A.; Nair, S.; Hillhouse, H. W.; Jacubinas, R. M.; Braunbarth, C. M.; Toby, B. H.; Tsapatsis, M. A titanosilicalite molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules. *Nature*, **2001**, 412, 720-724.

Lee, J-S; Kim, J-H; Kim, J-T; Suh, J-K; Lee, J-M; Lee, C-H. Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite. *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, 47, 1237-1242.

Loughlin, K. F.; Hasanain, M. A.; Abdul-Rehman, H. B. Quaternary, Ternary, Binary, and Pure Component Sorption on Zeolites. 2. Light Alkanes on Linde 5A and 13X Zeolites at Moderate to High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, 1535-1546.

Loughlin, K. F.; Hassan, M. M.; Fatehi, A. I.; Zahur, M. Rate and equilibrium sorption parameters for nitrogen and methane on carbon molecular sieve *Gas Sep. & Pur.*, **1993**, 7, 264-273.

Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. F. Micropore Size Distributions of Activated Carbons and Carbon Molecular Sieves Assessed by High-Pressure Methane and Carbon Dioxide Adsorption Isotherms. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9372-9379.

Ma, Y. H.; Mancel, C. Diffusion Studies of CO₂, NO, NO₂, and SO₂ On Molecular Sieve Zeolites by Gas Chromatography. *AIChE J.*, Nov. **1972**, 18, 1148-1153.

Ma, Y. H.; Sun, W.; Bhandarkar, M.; Wang, J.; Miller, G. W. Adsorption and diffusion of nitrogen, oxygen, argon, and methane in molecular sieve carbon at elevated pressures. *Sep. Tech.*, **1991**, 1, 90-98.

Marathe, R. P.; Mantri, K.; Srinivasan, M. P.; Farooq, S. Effect of Ion Exchange and Dehydration Temperature on the Adsorption and Diffusion of Gases in ETS-4. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 5281-5290.

Matranga, K. R.; Myers, A. L.; Glandt, E. D. Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon. *Chem. Eng. Sci.*, **1992**, 47, 1569-1579.

Meredith, J. M.; Plank, C. A. Adsorption of carbon dioxide and nitrogen on charcoal at 30.degree. to 50.degree. *J. Chem. Eng. Data*, **1967**, 12, 259-261.

Mohr, R. J.; Vorkapic, D.; Rao, M. B.; Sircar, S. Pure and binary gas adsorption equilibria and kinetics of methane and nitrogen on 4A zeolite by isotope exchange technique. *Adsorption*, **1999**, 5, 145-158

Mugge, J.; Bosch, H.; Reith, T. Measuring and modeling gas adsorption kinetics in single porous particles. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, 5351-5360.

O'koye, I. P.; Benham, M.; Thomas, K. M. Adsorption of gases and Vapors on Carbon Molecular Sieves. *Langmuir*, **1997**, 13, 4054-4059.

Onyestyak, G.; Valyon, J.; Rees, L. V. C. A Rate-Spectroscopic Study of the Sorption and Diffusion of Nitrogen and Oxygen in Zeolites. in: K. Kaneko, H. Kanoh, Y. Hanzawa (Eds.), *Fundamentals of Adsorption*, vol. 7, IK International Ltd., Chiba-City, Japan, p.755, **2002**.

Pakseresht, S.; Kazemeini, M.; Akbarnejad, M. M. Equilibrium isotherms for CO, CO₂, CH₄ and C₂H₄ on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus. *Sep. & Pur. Tech.*, **2002**, 28, 53-60.

Pigorini, G.; LeVan, M. D. Equilibrium Theory for Pressure Swing Adsorption. 2. Purification and Enrichment in Layered Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 2296-2305.

Prasetyo, I.; Do D. D. Adsorption Rate of Methane and Carbon by the Semi-batch Constant Molar Flow Rate Method. *Chem. Eng. Sci.*, **1998**, 53, 3459-3467.

Predescu, L.; Tezel, F. H.; Chopra, S. Adsorption of Nitrogen, Methane, Carbon Dioxide, and Their Binary Mixtures on Aluminophosphate Molecular Sieves. *Adsorption*, **1996**, 3, 7-25.

Puziy, A. M.; Herbst, A.; Poddubnaya, O. I.; Germanus, J.; Harting, P. Modeling of High-Pressure Adsorption Using the Bender Equation of State. *Langmuir*, **2003**, 19, 314-320.

Qinglin, H.; Sundaram, S. M.; Farooq, S. Revisiting Transport of Gases in the Micropores of Carbon Molecular Sieves. *Langmuir*, **2003**, 19, 393-405.

Reich, R.; Ziegler, W. T.; Rogers, K. A. Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene Gases and Their Binary and Ternary Mixtures and Carbon Dioxide on Activated Carbon at 212-301 K and Pressures to 35 Atmospheres. *Ind. Eng. Chem. Process Des. & Dev.*, **1980**, 19, 336-344.

Rege, S. U.; Yang R. T. Limits for Air Separation by Adsorption with LiX Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 5358-5365.

Rege, S. U.; Yang, R. T.; Buzanowski, M. A. Sorbents for air prepurification in air separation. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 4827-4838.

Reid, C. R.; Thomas, K. M. Adsorption of Gases on a Carbon Molecular Sieve Used for Air Separation: Linear Adsorptives as Probes for Kinetic Selectivity. *Langmuir*, **1999**, 15, 3206-3218.

Ritter, J. A.; Yang, R. T. Equilibrium Adsorption of Multicomponent Gas Mixtures at Elevated Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 1679-1686.

Rolniak, P. D.; Kobayashi, R. Adsorption of Methane and Several Mixtures of Methane and Carbon Dioxide at Elevated Pressures and Near Ambient Temperatures on 5A and 13X Molecular Sieves by Tracer Perturbation Chromatography. *AIChE J.*, **1980**, 26, 616-625.

Rouquerol, F.; Rouquerol, J. and Sing, K. S. W. Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, UK, **1999**.

Rutherford, S. W.; Do, D. D. Adsorption dynamics measured by permeation and batch adsorption methods. *Chem. Eng. J.*, **2000**, 76, 23-31.

Rutherford, S. W.; Nguyen, J. E.; Coons, J. E.; Do, D. D. Characterization of Carbon Molecular Sieves Using Methane and Carbon Dioxide as Adsorptive Probes. *Langmuir* **2003**, 19, 8335-8342

Ruthven, D. M.; Raghavan, N. S.; Hassan, M. M. Adsorption and Diffusion of Nitrogen and Oxygen in a Carbon Molecular Sieve. *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, 41, 1325-1332.

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

Salem, M. M. K.; Braeuer, P.; Szombathely, M. V.; Heuchel, M.; Harting, P.; Quitzsch K.; Jaroniec, M. Thermodynamics of High-Pressure Adsorption of Argon, Nitrogen, and Methane on Microporous Adsorbents. *Langmuir*, **1998**, 14, 3376-3389.

Schalles, D. G; Danner, R. P. Adsorption of Oxygen and Nitrogen on Carbon Molecular Sieve Type 3A. Adsorption and Ion Exchange, AIChE Symposium Series, **1988**, 84, 83-88.

Shen, D.; Bulow, M.; Siperstein, F.; Engelhard, M.; Myers, A. L. Comparison of Experimental Techniques for Measuring Isothermic Heat of Adsorption. *Adsorption*, **2000**, 6, 275-286.

Schröter, H. J.; Jüntgen, H. Gas Separation by Pressure Swing Adsorption Using Carbon Molecular Sieves. In: Adsorption: Science and Technology, NATO ASI Series (Rodrigues, LeVan and Tondeur editors), Netherlands: Kluwer Academic Publishers; **1988**.

Schröter, H. J. Carbon Molecular Sieves for Gas Separation Processes. *Gas Sep. & Purif.*, **1993**, 7, 247-251.

Sievers, W.; Mersmann, A. Single and Multicomponent Adsorption Equilibria of Carbon Dioxide, Nitrogen, Carbon Monoxide and Methane in Hydrogen Purification Process. *Chem. Eng. Technol.*, **1994**, 17, 325-337.

Silva, J. A. C. Separation of n/iso – Paraffins by Adsorption Process. Ph.D. Dissertation, University of Porto, Portugal, **1998**.

Siriwardane, R. V.; Shen, M-S.; Fisher, E. P. and Poston, J. A. Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels*, **2001**, 15, 279-284.

Siriwardane, R. V.; Shen, M-S; Fisher, E. P. Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites. *Energy & Fuels*, **2003**, 17, 571-576.

Sirkecioglu, A.; Petrik, L. F.; Senatalar, A. E. Prediction of the Binary Adsorption of CO₂ and CH₄ on SAPO-5 and SAPO-11. 12th International Zeolite Conference, Proceedings, 257-262, **1999**.

Srinivasan, R.; Auvil, S. R.; Schork, J. M. Mass transfer in carbon molecular sieves – an interpretation of Langmuir kinetics. *The Chem. Eng. J.*, **1995**, 57, 137-144.

Sudibandriyo, M.; Pan, Z.; Fitzgerald, J. E.; Robinson, R. L. Jr.; Gasem, K. A. M. Adsorption of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Their Binary Mixtures on Dry Activated Carbon at 318.2 K and Pressures up to 13.6 MPa. *Langmuir*, **2003**, 9, 5323-5331.

Sundaram, S. M.; Qinglin, H.; Farooq, S. Diffusion of Oxygen and Nitrogen in a Carbon Molecular Sieve at High Pressure, in Fundamentals of Adsorption 7, K. Kaneko, H. Kanoh, and Y. Hanzawa (Eds.), p.779-786; in Proc. 7th International Conference of Fundamentals of Adsorption, May 20-25, Nagasaki, Japan, **2001**.

Szepesy, L.; Illes, V. Adsorption of Gases and Gas Mixtures, III. Investigation of the Adsorption Equilibria of Binary Gas Mixtures. *Acta Chim. Hung. Tomus*, **1963**, 35, 245.

Tezel, F. H.; Apolonatos, G. Chromatographic study of adsorption for N₂, CO and CH₄ in molecular sieve zeolites. *Gas Sep. & Pur.*, **1993**, 7, 11-17.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 7^a Edition, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co.KGaA, **2003**.

Ustinov, E. A.; Staudt, R.; Do, D. D.; A. Herbst, A.; Harting, P. Multicomponent adsorption on activated carbons under supercritical conditions. *J. Coll. & Interf. Sci.*, **2004**, 275, 376–385.

Van Der Vaart, R.; Huiskes, C.; Bosch, H.; Reith, T. Single and Mixed Gas Adsorption Equilibria of Carbon Dioxide/Methane on Activated Carbon. *Adsorption*, **2000**, 6, 311-323.

Vereist, H.; Baron, G. V. Adsorption of Oxygen, Nitrogen, and Argon on 5A Molecular Sieve. *J. Chem. Eng. Data*, **1985**, 30, 66-70.

Yang R. T. Adsorbents. Fundamentals and Applications, New Jersey: J. Wiley, **2003**.

Wang, Y.; Sward, B. K.; Le Van, M. D. New Frequency Response Method for Measuring Adsorption Rates via Pressure Modulation: Application to Oxygen and Nitrogen in a Carbon Molecular Sieve. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 4213-4222.

Capítulo 3. Equilíbrio e Cinética de Adsorção dos Gases $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ sobre Adsorventes Comerciais: teoria e experimentos.

No capítulo anterior compilamos dados de equilíbrio e de cinética de adsorção de metano, dióxido de carbono e azoto, em alguns adsorventes. Entre todos os adsorventes comerciais disponíveis em quantidades maiores que 0.5 kg (para poder fazer experiências de PSA na unidade laboratorial do LSRE), foi escolhida uma faujasita do tipo 13X e uma peneira molecular de carbono, para a separação cinética da mistura CH_4/N_2 . Além disso, foi seleccionado também um carvão activo para comparação.

Neste capítulo são apresentadas medidas de isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos gases puros; metano, dióxido de carbono e azoto, sobre o zeólito 13X (CECA), CMS 3K-161 (Takeda), e carvão activado AP3-60 (Calgon Carbon Corp.). As temperaturas usadas foram de 298, 308 e 323°K, numa faixa de pressões de 0 até 5000 kPa. Os dados cinéticos foram obtidos através de curvas de *uptake* medidas a baixas pressões parciais de gás. Para realizar as medidas de equilíbrio a alta pressão foi montado um equipamento gravimétrico Rubotherm. As especificações, descrição, e modo de operação desta nova unidade são mostradas neste capítulo.

3.1. Adsorção de Gases a Altas Pressões

A adsorção é um processo espontâneo que ocorre sempre que um gás ou um líquido são expostos a uma superfície de um sólido. Mais precisamente, pode definir-se a adsorção como o aumento da densidade do fluido, na vizinhança da interface com o sólido. Nesta região próxima à superfície do sólido temos a chamada fase adsorvida,

onde a densidade do adsorbato é maior e decresce gradualmente até a densidade da fase no seio do fluido (“bulk”). Quanto menor a temperatura de uma superfície, maior a sua capacidade de adsorção. Logo que os potenciais químicos da fase gasosa e da fase adsorvida ficam igualados, estabelece-se o equilíbrio de adsorção.

A análise do equilíbrio é fundamental para o projecto de um processo de adsorção. O equilíbrio de adsorção geralmente é descrito por modelos onde a temperatura é constante e a quantidade adsorvida é função da pressão. A adsorção de gases a altas pressões não está ainda completamente bem entendida pelo desconhecimento da densidade e do comportamento da fase adsorvida (Murata e Kaneko, 2000).

Os equipamentos gravimétricos medem o resultado de um balanço de forças que engloba dois efeitos: o incremento de peso do adsorvente devido a adsorção (o cesto é puxado para baixo) e ao mesmo tempo a força da impulsão exercida no cesto onde se encontra o adsorvente devido ao princípio de Arquimedes (o cesto é puxado para cima). Esta medida obtida experimentalmente corresponde à quantidade adsorvida em excesso (Sircar, 2001; Murata e Kaneko, 2000; Murata et al., 2002; Dreisbach et al., 1999).

No começo das medidas (a baixas pressões), a quantidade de gás dentro do equipamento é baixa e o efeito de impulsão é muito pequeno pelo que normalmente é desprezado. A medida que aumenta a pressão do gás (aumenta a densidade do fluido), o efeito da impulsão é maior: a densidade do gás fica mais próxima à densidade do material adsorvido (Murata e Kaneko, 2002). Existe um ponto onde o peso é igual a força da impulsão (“buoyancy”) e o sinal registado pela balança não aumenta com um aumento pequeno da pressão. Se a pressão aumenta muito, a força da impulsão cresce mais que o peso do adsorvente e a medida registada pela balança diminui. No caso de

uma isotérmica tipo I, quando se atinge o patamar de saturação, a pressões suficientemente altas obtém-se uma linha recta que só corresponde à força da impulsão (Murata et al., 2002). Portanto, quando se mede uma isotérmica do tipo I na microbalança Rubotherm aparecem 3 estados que se mostram na Figura 3.1: a baixa pressão o efeito da impulsão é pequeno e normalmente não é considerado: o sinal medido pela microbalança assume-se igual ao incremento de peso no adsorvente devido à adsorção (A). A pressões mais altas um incremento na pressão causa um crescimento na impulsão que pode igualar o incremento no peso do adsorvente, pelo que se regista um máximo no sinal da balança (B). Finalmente, o sinal registado pelo equipamento diminui à medida que aumenta a pressão até ter um declive constante, quando a quantidade adsorvida chegou até ao patamar de saturação (C). Para gases como CH₄ ou N₂ (gases não condensáveis) este efeito só é observado a pressões muito altas, mas para gases como o CO₂, onde o patamar de saturação pode ser atingido a pressões menores, a região (C) da Figura 3.1 pode ser facilmente atingida e o efeito da impulsão pode ser determinado dessa forma (Murata et al., 2002).

Como primeiro passo na descrição do equilíbrio de adsorção, precisamos distinguir entre a quantidade adsorvida absoluta e a quantidade adsorvida em excesso. A relação entre elas está mostrada na equação (3.1) (Murata et al., 2002):

$$q = q_{exc} + \frac{\rho_G V_{ads}}{m_s M_w} \quad (3.1)$$

onde q é a quantidade adsorvida absoluta, q_{exc} é a quantidade adsorvida em excesso, ρ_G é a densidade da fase gás, V_{ads} é o volume da fase adsorvida, m_s é a massa de adsorvente colocada na microbalança, e M_w é o peso molecular do gás. O segundo termo no lado direito da equação corresponde ao termo de correcção da impulsão (“buoyancy”). A principal razão para esta diferença é que o volume da camada

adsorvida não é desprezível, e a densidade do gás torna-se próxima a densidade da camada adsorvida, especialmente a altas pressões onde a densidade da fase gasosa aumenta mais com a pressão do que a densidade da fase adsorvida, assim o último termo do lado direito da equação (3.1) não pode ser desprezível (Murata e Kaneko, 2000).

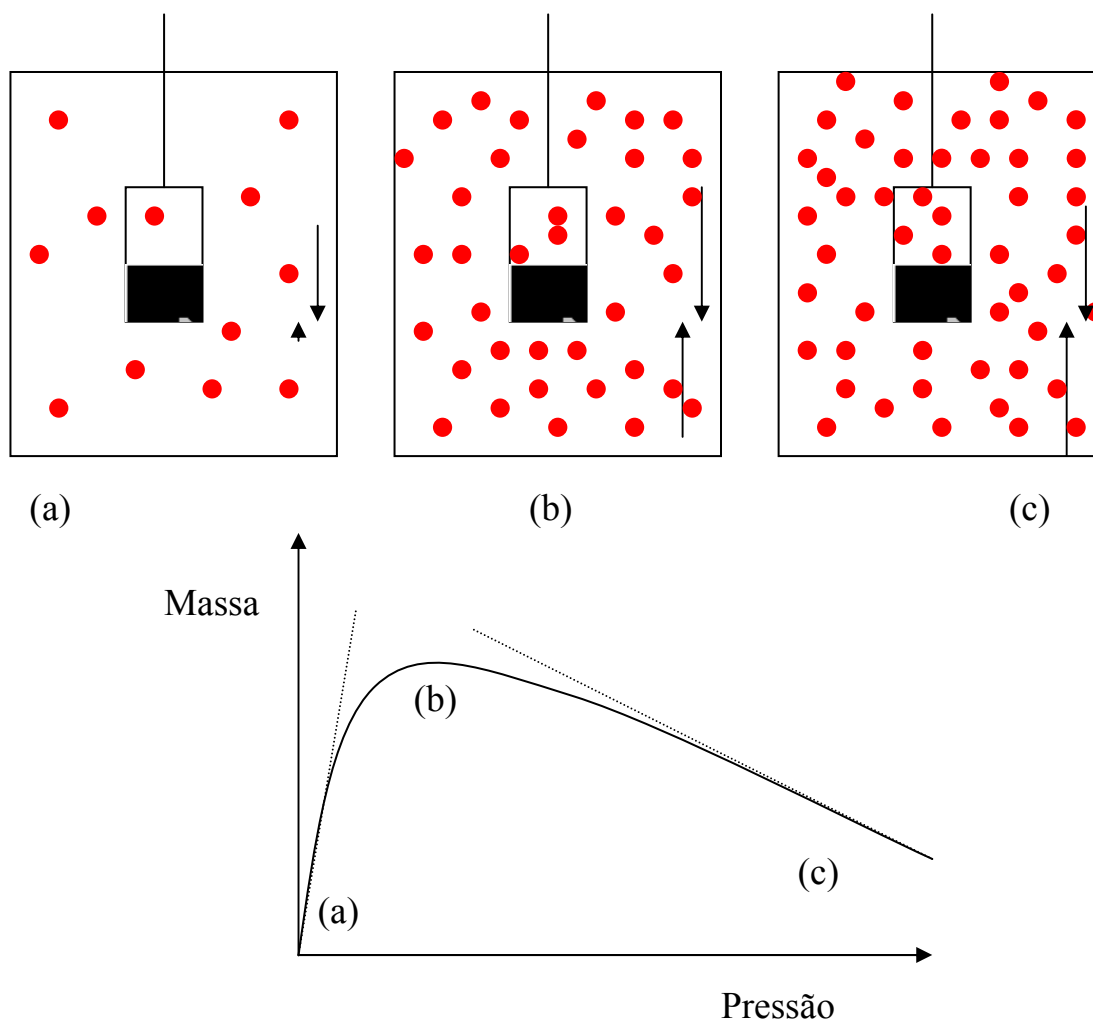


Figura 3.1 – Medição do equilíbrio de adsorção num equipamento gravimétrico:
(a) a baixas pressões o efeito da impulsão é muito baixo e pode ser desprezado;
(b) a pressões maiores o efeito da impulsão cresce até igualar o incremento de peso medido, e observa-se um máximo no sinal da microbalança; **(c)** o incremento da impulsão é muito maior que o incremento do peso devido à adsorção e o sinal registado diminui à medida que aumenta a pressão.

Para calcular a quantidade adsorvida molar em excesso na superfície, q_{exc} , o volume de vazios do adsorvente precisa ser determinado. Para isso, utiliza-se um procedimento de calibração com hélio, semelhante a picnometria, que procura determinar o volume total de vazios no adsorvente (chamado volume de hélio), V_{He} . O presente método determina o V_{He} pelo uso da densidade do adsorvente (densidade verdadeira) estimada do efeito de impulsão na adsorção de hélio a alta pressão. O hélio não é adsorvido em microporos a 303 K e o sinal da microbalança diminui com o aumento da pressão (medimos o efeito da impulsão).

Devido a variação da pressão, o efeito da impulsão (“buoyancy”) não é constante ao longo da isotérmica, e isto pode tornar-se importante a altas pressões (Frère e De Weireld, 2002). Este efeito pode ser dividido em duas contribuições: a primeira devido a mudança na densidade do gás, e a segunda devido a mudança de volume na fase adsorvida.

A quantidade adsorvida em excesso é obtida directamente das medidas de adsorção. Por outro lado, a quantidade adsorvida absoluta não pode ser obtida directamente, e muitos métodos aproximados para calculá-la, a partir da quantidade adsorvida em excesso, foram publicados (Murata e Kaneko, 2000; Murata et al., 2002; Dreisbach et al., 1999; Ustinov et al., 2002).

Dreisbach et al. (1999) descreveram um procedimento para se obter a quantidade adsorvida absoluta, a partir dos dados experimentais obtidos numa microbalança.

Neste trabalho foi usado o protocolo similar ao reportado por Dreisbach e co-autores (1999).

O sinal da microbalança, Δm , medido quando o equilíbrio de adsorção é alcançado, é dado por:

$$\Delta m = m - \rho_G (V_{ads} + V_s) \quad (3.2)$$

onde m é a massa real do gás adsorvido, e V_s é o volume do sólido adsorvente determinado por picnometria com hélio.

A concentração da fase adsorvida em excesso é definida como:

$$q_{exc} = \frac{\Delta m + V_s \rho_G}{m_s M_W} \quad (3.3)$$

Ao fazer isto, estamos assumindo que o hélio penetra em todos os poros da amostra sem estar adsorvido (Sircar, 2001).

O volume da fase adsorvida é aproximada por (Dreisbach et al., 1999):

$$V_{ads} \cong \frac{m}{\rho_L} \quad (3.4)$$

onde ρ_L é a densidade da fase adsorvida, a qual é assumida ser igual a densidade do ponto de ebulição (“boiling point”) à pressão de 1 atm., seleccionado como as condições do estado de referência (ou padrão). Então, o volume total V é a soma do volume da fase adsorvida, V_{ads} , e o volume do sólido adsorvente, V_s .

Substituindo m da equação (3.2) na equação (3.4), podemos calcular o volume da fase adsorvida, $V_{ads} = (\Delta m + \rho_G V_s) / (\rho_L - \rho_G)$, que é usado depois para calcular a concentração da fase adsorvida absoluta através da equação (3.1), isto é:

$$q = \frac{\Delta m + \rho_G V_s}{m_s M_W} \frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_G} \quad (3.5)$$

3.2. Isotérmicas de Adsorção

As isotérmicas obtidas experimentalmente têm mostrado alcançar um máximo com o incremento da pressão e então um decréscimo com um outro incremento na pressão. Portanto, antes de ajustar os dados experimentais com um modelo de

isotérmicas de equilíbrio, é preciso fazer o ajuste para obter a quantidade adsorvida absoluta, que é a quantidade a ser interpretada e não a quantidade em excesso obtida experimentalmente.

Os dados de equilíbrio de adsorção da quantidade adsorvida absoluta foram ajustados primeiramente com o modelo de Toth (Toth, 1971). As equações correspondentes a este modelo são:

$$q_i^* = q_{mi} \frac{K_i P}{\left[1 + (K_i P)^{n_i}\right]^{\frac{1}{n_i}}} \quad (3.6)$$

$$K_i = K_i^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{R_g T}\right) \quad (3.7)$$

$$n_i = A_i + B_i T \quad (3.8)$$

onde q_i^* e q_{mi} são a quantidade adsorvida absoluta e a quantidade máxima adsorvida do componente i , K_i^0 é a constante de adsorção a temperatura infinita, $(-\Delta H_i)$ é o calor isostérico de adsorção, n_i é o parâmetro de heterogeneidade, e A_i e B_i são os parâmetros que relatam a variação térmica do coeficiente de heterogeneidade. O calor isostérico de adsorção decresce com o cobrimento do adsorbato para $n_i < 1$ (Do, 1998).

A equação de Toth foi utilizada com êxito numa grande variedade de sistemas (Valenzuela e Myers, 1989; Da Silva e Rodrigues, 1999), o que mostra que tem muita flexibilidade no ajuste de dados experimentais.

Outro modelo usado para ajustar os dados de equilíbrio de adsorção de componentes puros e misturas multicomponentes foi o modelo multisite Langmuir. Este modelo foi derivado por Nitta e co-autores (Nitta et al., 1984) com base em argumentos de termodinâmica estatística. Este modelo provou consistência para o tratamento de dados de equilíbrio de gases puros (Silva e Rodrigues, 1999) e de misturas binárias (Nitta, 1984; Grande et al., 2003).

Uma teoria mais geral baseada na lei de acção da massa, onde o modelo de Nitta é um caso especial, foi recentemente proposto por Bhatia and Ding (2001). Desprezando as interacções entre o adsorbato e o adsorvente, e considerando que o adsorvente é homogéneo, o modelo para gases puros pode ser expresso como:

$$\frac{q_i^*}{q_{mi}} = K_i P \left(1 - \frac{q_i^*}{q_{mi}} \right)^{a_i} \quad (3.9)$$

onde a_i é o número de sítios vizinhos ocupados pelo componente i , e K_i é a constante de equilíbrio do modelo de Nitta a qual tem uma dependência exponencial com a temperatura, também descrita pela equação (3.7).

Neste modelo, o calor isostérico de adsorção não é função do cobrimento do adsorbato (adsorvente homogéneo). A capacidade de saturação de cada componente é imposta pela restrição termodinâmica $a_i q_{mi} = \text{constante}$ (Sircar, 1995).

O ajuste das equações de Toth e do multisite Langmuir com os dados experimentais foi feito utilizando o programa MATLAB 6.0 (The Mathworks, Inc.). O melhor ajuste dos parâmetros foi encontrado por minimizando a função objectivo, quadrado dos residuais, SOR (Do, 1998):

$$SOR(\%) = \sum_{T=1}^3 \sum_{P=0}^{P_{\max}} \sum_{S=1}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})^2$$

onde T_i são as três diferentes temperaturas usadas, $P_{\max}$ é a pressão máxima de cada isotérmica, e S é o número de pontos por isotérmica para cada gás. A rotina de minimização usada encontra um mínimo da função objectivo usando o método *Nelder-Mead Simplex* de pesquisa directa. Para determinar se o mínimo é relativo ou absoluto são realizadas diversas simulações com estimativas iniciais diferentes, até a determinação do mínimo dos mínimos. O erro da função de minimização foi estabelecido para 10^{-8} entre duas interações consecutivas.

3.3. Cinética de Adsorção

Além do equilíbrio de adsorção, a cinética de adsorção é uma outra importante ferramenta no estudo dos processos de adsorção, pois permite uma melhor compreensão da taxa de adsorção e da selectividade dos componentes nos sistemas.

Os três mecanismos de difusão normalmente encontrados, de um gás em uma partícula adsorvente, são: (a) difusão do gás nos macroporos, tais como, difusão molecular ou difusão de Knudsen; (b) difusão na superfície, que ocorre na fase adsorvida; (c) difusão nos microporos, quando o diâmetro cinético da molécula é comparável com o diâmetro molecular do adsorbato.

A peneira molecular de carbono é conhecida por ter a estrutura do poro bidispersa com macroporos desde 100-1000 nm e microporos menores do que 1 nm (Schröter e Jüntgen, 1988). Por causa desta larga diferença de tamanho, na maioria da literatura concernente ao uso da peneira molecular de carbono para separação de gás, a resistência controlante do transporte está na difusão nos microporos (Qinglin et al., 2002).

De acordo com a preparação do material, a constrição dos poros pode estar na boca do microporo ou distribuído dentro dele. Ambos materiais vão apresentar resistência no microporo, embora quando a restrição é limitada apenas para a boca do poro, a resistência na barreira da superfície também pode estar presente (Srinivasan et al., 1995). Isto pode ser visto através da Figura 3.2. A descrição bem sucedida da difusão nos poros com restrição na boca do poro foi alcançada adicionando o coeficiente de transferência de massa na barreira para o modelo do microporo (Qinglin et al., 2002; Loughlin et al., 1993) e também usando o modelo de parâmetros concentrados – *lumped model* (Qinglin et al., 2002; Chagger et al., 1995). Tem que ser assinalado que ambos os modelos exigem dados experimentais para determinação das

constantes: a constante LDF no modelo de parâmetros concentrados, e o coeficiente de transferência de massa na barreira no modelo distribuído.

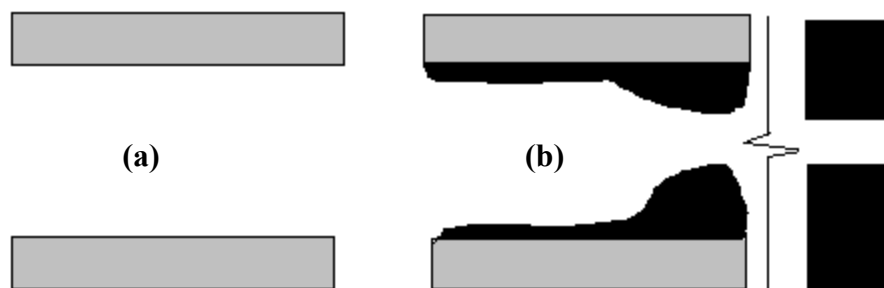


Figura 3.2 – Condições possíveis na boca dum microporo de uma peneira molecular de carbono: tratamento homogêneo (a) e tratamento só na boca (b) (Srinivasan et al., 1995).

Neste trabalho, temos usado um modelo distribuído de dupla resistência (transferência de massa na barreira e resistência nos microporos) para determinar os parâmetros cinéticos das curvas de *uptake* de adsorção representadas a baixa pressão parcial do gás. Usando uma pressão parcial baixa, estamos a diminuir os efeitos da não linearidade no equilíbrio de adsorção (Ruthven, 1984). Também, como as medidas foram feitas com peneiras moleculares de carbono extrudadas, a resistência no macroporo foi também considerada, e como o fluido está estagnado, uma resistência externa à transferência de massa foi incluída no modelo.

Em qualquer experiência gravimétrica em sistema fechado, quando o adsorvente está limpo, o balanço molar para um gás ideal entre os tempos 0 até t é (Sircar, 2001):

$$C(t) = \left[C_0 - \frac{m_s}{V_c} \left\langle \bar{q}(t) \right\rangle \right] \quad (3.10)$$

onde C_0 e $C(t)$ são as concentrações de gás no instante inicial e no seio do fluido (“bulk”) ao tempo t , V_c é o volume inteiro da célula da microbalança fechada, R_g é a constante dos gases ideais, e m_s é a massa de adsorvente usada. A concentração média da fase adsorvida no extrudado, $\langle \bar{q} \rangle$, para um cilindro infinito é definida por:

$$\langle \bar{q} \rangle = \frac{2}{R_p^2} \int_0^{R_p} \bar{q} R \, dR \quad (3.11)$$

onde R_p é o raio do extrudado, e $\bar{q}$ é a concentração média da fase adsorvida no cristal. Todos os adsorventes utilizados foram extrudados. A equação (3.10) é o balanço de massa ao supor que o número de moles inicialmente presentes na célula da microbalança se distribui após o começo da experiência, pela fase gasosa e adsorvidos pelo adsorvente.

O balanço de massa no elemento de volume do extrudado é representado por:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial C_p}{\partial R} \right) \quad (3.12)$$

onde C_p é a concentração do gás no macroporo, ε_p e ρ_p são a porosidade e a densidade das partículas de adsorvente (extrudados), respectivamente, e D_p é a difusividade no macroporo. A concentração média da fase adsorvida no cristal, $\bar{q}$, é definida por:

$$\bar{q} = \frac{3}{r_c^3} \int_0^{r_c} q r^2 \, dr \quad (3.13)$$

onde r_c é o raio dos cristais da zeólita ou das micropartículas onde estão localizados os microporos na peneira molecular de carbono ou no carvão activo. Em todos os casos foi considerado que os microporos são como esferas, mesmo na peneira molecular de carbono e no carvão activo, como primeira aproximação.

As condições iniciais para o balanço de massa do extrudado são:

$$C_{(R,0)} = 0 \quad (3.14)$$

onde as condições de fronteira são:

$$\varepsilon_p D_p \left. \frac{\partial C}{\partial R} \right|_{(t, R_p)} = k_f \left(C - C_p \right|_{(t, R_p)} \right) \quad (3.15)$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial R} \right|_{(0, t)} = 0 \quad (3.16)$$

onde k_f é a resistência a transferência de massa externa.

A descrição de Fick da difusão numa micropartícula é dada por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} D_c \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad (3.17)$$

onde D_c é a difusividade no microporo. Esta equação tem sido resolvida com as seguintes condições inicial e de fronteira:

$$q_{(r, 0)} = 0 \quad (3.18)$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{(0, t)} = 0 \quad (3.19)$$

$$\frac{3}{r_c} D_c \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=r_c} = k_b (q^* - q) \Big|_{r=r_c} \quad (3.20)$$

onde q^* é a concentração da fase adsorvida no equilíbrio, e k_b é o coeficiente de transferência de massa na barreira dos microporos.

A difusividade no macroporo é uma função da difusão molecular e de Knudsen, descritas pela equação de Bosanquet. No caso das medidas do gás puro, ao invés da difusividade molecular, o coeficiente de auto-difusão (“self-diffusivity”) foi empregado (Bird et al., 2002):

$$\frac{1}{D_p} = \frac{\tau_p}{D_{AA}} + \frac{\tau_p}{D_K} \quad (3.21)$$

$$D_{AA} = \frac{4.186 \cdot 10^{-6}}{M_w^{1/2}} \frac{P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \frac{1}{C} \quad (3.22)$$

$$D_K = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M_w}} \quad (3.23)$$

onde τ_p é a tortuosidade do poro, M_w é o peso molecular do gás, r_p é o raio do poro (cm), e P_c (atm) e T_c (K) são a pressão e a temperatura crítica, respectivamente. Na equação (3.21) o primeiro termo do lado direito da equação corresponde ao coeficiente de auto-difusão, D_{AA} (m²/s), enquanto o outro termo é a difusão de Knudsen, D_K (m²/s). Na equação (3.22), a concentração do gás no seio do fluido, C_B tem de ser expressa em mol/m³.

O modelo descrito pelas equações (3.10-3.23) foi numericamente resolvido no gPROMS (PSE Enterprise, UK) usando o método da colocação ortogonal com elementos finitos. Dez elementos finitos, com dois pontos de colocação no interior de cada elemento, foram usados em cada domínio radial.

3.4. A constante de Henry e o Calor Isostérico de Adsorção.

A constante de Henry e o calor isostérico de adsorção são duas quantidades que podem ser extraídas das isotérmicas de equilíbrio de adsorção. O calor isostérico de adsorção (Q_{st}) pode ser estimado através da equação de Clausius-Clapeyron, dada pela relação:

$$Q_{st} = R_g T^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q \quad (3.24)$$

Para estimar o calor isostérico são necessárias, no mínimo, duas isotérmicas, e quanto maior o número de isotérmicas, maior será a confiabilidade no resultado. Representando $\ln P$ em função de $1/T$, com a inclinação da curva obtém-se o valor de Q_{st} .

A baixas pressões, a expressão termodinâmica para descrever o equilíbrio é uma equação linear, cujo valor limite é denominado constante de Henry (H), dada pela equação:

$$H = \lim_{p_i \rightarrow 0} \left(\frac{q}{P} \right) \quad (3.25)$$

Um correcto ajuste dos dados na região de baixa pressão é essencial para descrever bem os dados multicomponente (Talu, 1998).

3.5. Parte Experimental.

O estudo experimental de adsorção dos gases metano, dióxido de carbono e azoto, sobre zeólito 13X (CECA), CMS 3K-161 (Takeda) e carvão activo AP3-60 (Calgon Carbon Corp.), foi realizado a pressões parciais variando entre 0 à 5000 kPa, e temperaturas de 298, 308 e 323°K.

As experiências foram divididas em duas partes: a primeira corresponde à medida das isotérmicas de adsorção dos gases puros, e a segunda a medida da cinética de adsorção, através das curvas de *uptake*, ambos realizados no mesmo equipamento gravimétrico.

a. Materiais e Reagentes

Os estudos foram realizados sobre zeólito 13X (Siliporite G5, CECA, França), peneira molecular de carbono (CMS 3K-161, Takeda, Japão), e carvão activado AP3-60 (Calgon Carbon Corp., Bélgica). Todos os adsorventes foram doados pelas respectivas empresas, e as suas principais características estão mostradas na Tabela 3.1, e na Figura 3.3 temos duas fotografias do zeólito 13X obtidas por microscopia

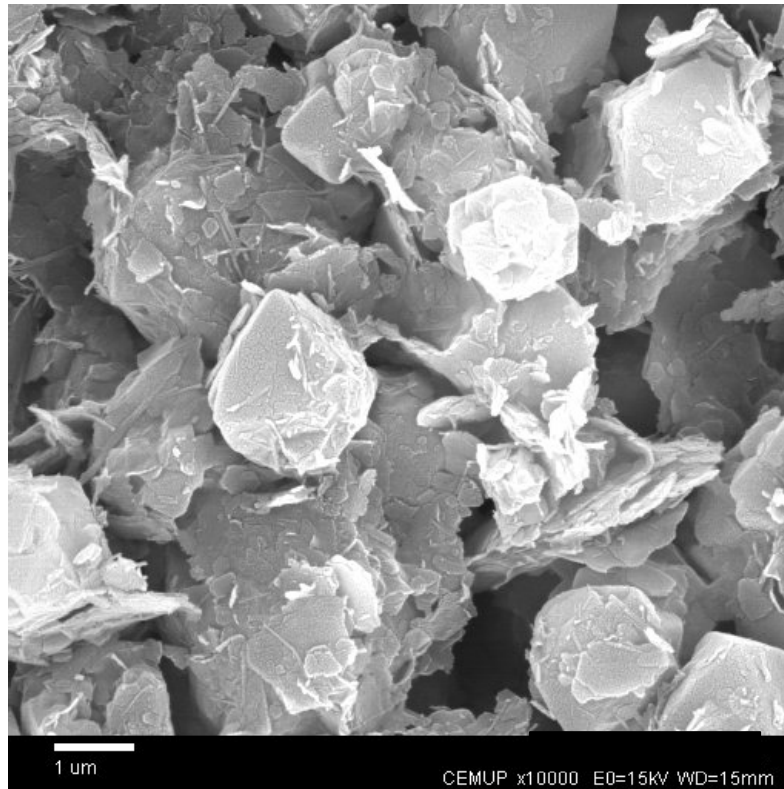
electrónica no CEMUP (Centro de Materiais, Universidade do Porto), onde as observações feitas indicam uma distribuição de tamanho de cristal muito estreita.

Os gases utilizados, com suas respectivas purezas, foram: Metano-N35 (99.95 %), Dióxido de carbono-N48 (99.998 %) e Azoto-N45 (99.995 %), todos fornecidos pela Ar Líquido (Portugal).

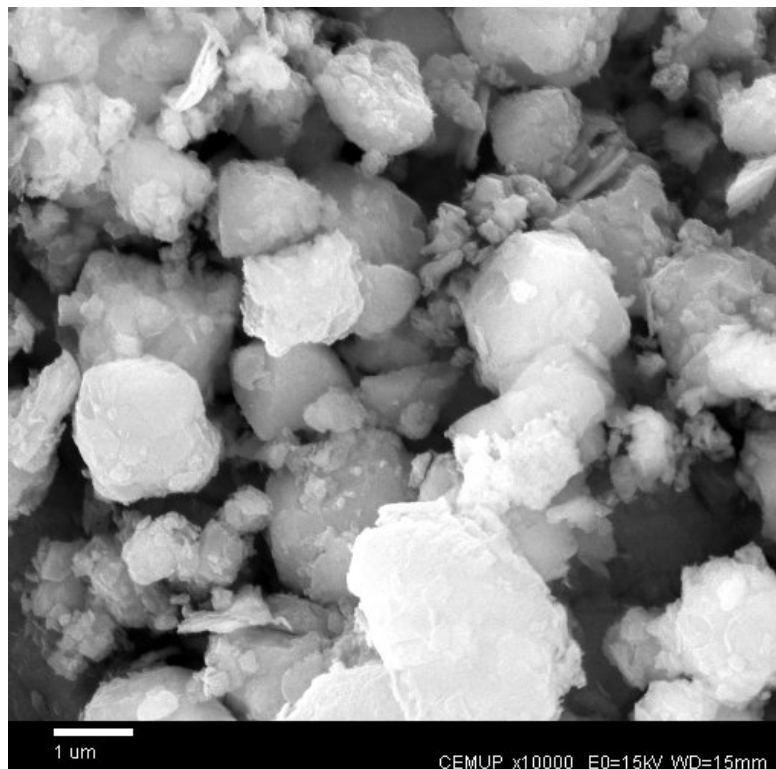
Tabela 3.1 – Propriedades dos adsorventes: zeólito 13X (CECA), CMS 3K-161 (Takeda) e Carvão activo AP3-60 (Calgon Carbon Corp.).

Propriedades do Adsorvente	Siliporite G5 Zeólito 13X (CECA)	CMS 3K 161 (Takeda)	Carvão activo AP3-60 (Calgon Carbon Corp.)
Diâmetro do extrudado ^a	1.6×10^{-3} m	1.8×10^{-3} m	3.0×10^{-3} m
Diâmetro do cristal ^b	7.0×10^{-7} m	-	-
Adsorção de água, 25°C ^d	19.0 %	4.0 %	5.0 %
Densidade do pellet ^a	1130 kg/m ³	1060 kg/m ³	900 kg/m ³
Raio do macroporo ^c	1.61×10^{-7} m	1.56×10^{-7} m	1.25×10^{-2} m
Porosidade pellet ^a	0.54	0.46	0.35

Feitas no: a – LSRE; b – CEMUP; c – LabGran; d – Fabricante.



(a)



(b)

Figura 3.3 – Fotografias do zeólito 13X (CECA), feitas no CEMUP, magnitude 10000X; (a) na superfície e (b) no interior.

b. Equipamento Experimental

A adsorção dos gases puros foi medida numa balança de suspensão magnética Rubotherm (Alemanha), operada em sistema fechado. Esta unidade permite medidas de adsorção gravimétricas em um amplo alcance de pressões à alto vácuo (UHV até 50000 kPa) e temperaturas (ambiente até 523°K). O UHV só se consegue com bombas de vácuo especiais que conseguem chegar até um vácuo de 10^{-9} kPa. Com a bomba existente no LSRE se consegue chegar até 10^{-5} kPa.



Figura 3.4 – Sistema de medição até $T = 423^{\circ}\text{K}$: Cesto do adsorvente mais o cilindro de titânio, para a medida simultânea da adsorção e densidade do fluido.

O cesto contendo a amostra é feito de aço inoxidável com 12 cm³, e está suspenso por um magneto permanente através de um sistema de acoplagem por suspensão magnética (electromagneto + magneto permanente + sistema controlador da posição) que pode ser visto na Figura 3.4. Outro cesto feito com mica purificada é utilizado para medidas à altas temperaturas.

Durante o experimento, o magneto permanente e o sistema de acoplagem, no qual o cesto se encontra atado, podem estar em três diferentes posições (Ver Figura 3.5; Dreisbach et al., 2003).

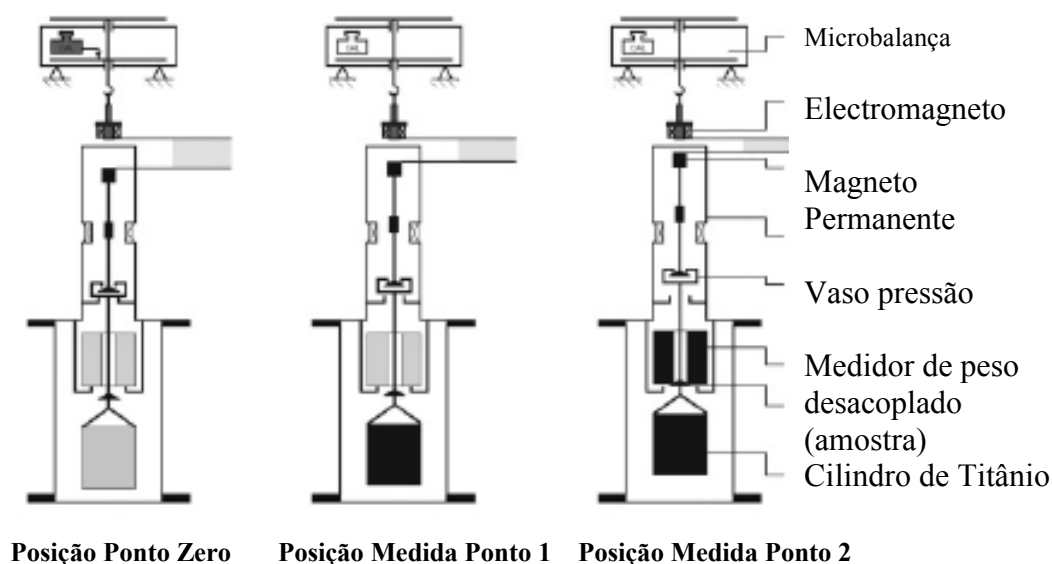


Figura 3.5 – Princípio de funcionamento da balança de suspensão magnética: na posição do ponto zero (tara e calibração), na posição de medida do ponto 1 (adsorção) e na posição de medida do ponto 2 (densidade), (Dreisbach et al., 2003). Ver: www.rubotherm.de

Inicialmente, nem o magneto nem o sistema de acoplagem estão no estado suspenso. Ambos se mantêm na base no suporte do cesto e não há ainda medição de massa. Na posição do ponto zero (já em suspensão), o magneto está em baixa suspensão, e não permite que o sistema de acoplagem seja removido do suporte do

cesto. A massa então medida é a massa do magneto. Neste ponto é como se a balança estivesse vazia, o qual permite a tara e a calibração da balança nas condições do processo. A segunda posição corresponde ao ponto de medida propriamente dito (ponto 1), ou seja, a medida de adsorção. Ambos, o magneto e o sistema de acoplagem (com o cesto) estão no estado de suspensão, o que fornece a massa total do sistema. Com a medida da massa na posição do ponto zero em suspensão, e a segunda no ponto de medida (ponto 1), a diferença dá a massa do sistema (cesto+fios+adsorvente), o que permite levar em conta o efeito da impulsão (com a pressão) no magneto, apesar de não corrigi-lo. Na terceira posição (ponto 2) tem-se que o magneto permanente é mudado de posição novamente e a segunda amostra é colhida do suporte. Esta segunda amostra é o cilindro de titânio com o volume calibrado. O peso deste volume calibrado numa atmosfera de vapor ou gás e o efeito de impulsão que age no sistema são medidos. Com esta medida, a densidade da atmosfera gasosa é determinada de acordo com o princípio de Arquimedes.

O sistema anterior está localizado dentro de uma célula de adsorção feita com um sistema de flanges de aço inoxidável. Existem duas células disponíveis, uma que opera entre a temperatura ambiente até 423°K, e outra que permite temperaturas até 770°K, e que mantem-se nas condições experimentais desejadas (temperatura e pressão), e que pode operar até 20000 kPa. As duas células estão vistas na Figura 3.6.

O magneto permanente mantém-se em suspensão através de um electromagneto, o qual se encontra suspenso através de um gancho da balança analítica Sartorius (Alemanha). A balança e o electromagneto encontram-se desconectados da célula de adsorção e nas condições ambiente, com excepção da parte inferior do electromagneto, que está a mesma temperatura do experimento. A mudança de massa (devido à força exercida pela pressão) que ocorre durante o

processo de adsorção, é transmitida da célula de adsorção para a balança analítica devido à suspensão do magneto (acoplamento do magneto permanente + electromagneto). A posição do magneto é mantida constante por um sistema de regulação que inclui dois sensores (SCR–“sensor core” e SCL–“sensor coil”) os quais detectam a posição do magneto, e o controlador PID que regula a posição do magneto através da mudança na corrente circulando no electromagneto. Visto que a posição do magneto é constante, a força transmitida para a balança analítica é igual à força exercida sobre o magneto, o que resulta na mudança do peso.

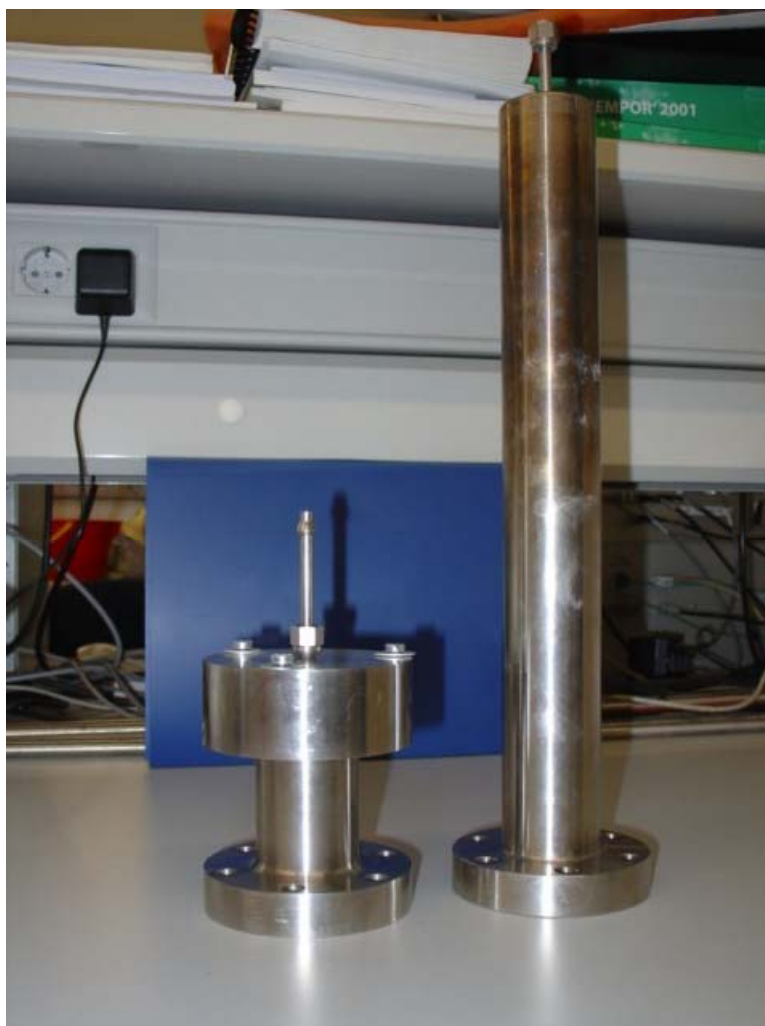


Figura 3.6 – As duas células utilizadas para medidas a altas pressões e baixa temperatura (esquerda) e alta temperatura (direita).



Figura 3.7 – Sistema de medição para alta temperatura: tubo de convecção e cesto de mica.

Um sistema eléctrico de aquecimento (forno) é colocado à volta da célula de adsorção próximo ao cesto, o que permite que a temperatura da amostra seja elevada até à temperatura desejada, com uma precisão em torno de 0.1°K . A temperatura na célula é medida através de um sensor de temperatura com resistência de platina (Pt100). O forno consiste de um revestimento de aquecimento (Vulcanic 4040-74) com diâmetro de 50 mm e altura de 40 mm, e que se encontra adaptado ao diâmetro de fora da célula de adsorção e na altura do cesto. A máxima potência possível é de 280 W para um máximo de 220 V DC de voltagem suplementar. A curva da

temperatura numa posição próxima ao adsorvente (distância menor à 0.5 cm), é também obtida.

Um tubo de convecção, que pode ser visto na Figura 3.7, encontra-se disponível para medidas a altas temperaturas e pressões, o que evita com isso as oscilações no sistema.

Quando se utiliza o tubo de convecção, o peso de titânio usado para determinar a densidade da fase gás não pode ser utilizado pelo facto de que nesta unidade, quando se realizam medidas de adsorção a alta temperatura ou activação do adsorvente a alta temperatura, a densidade da fase gasosa não pode ser medida.

Uma balança analítica Sartorius (Alemanha) encontra-se conectada ao sistema de pesagem e recebe os valores do peso medidos dentro da célula com uma precisão nos moles adsorvidos em torno de $\pm 2 \times 10^{-8}$ kg. Através de um computador é feita a aquisição de dados do sistema (pressão, temperatura, sinais de massa), que ficam então armazenados no software desenvolvido pela empresa fornecedora do equipamento. Este software (MESSPRO) é usado para o controle e aquisição das medidas do processo (ponto zero, medida dos pontos 1 e 2, calibração, mudança de tempo e de pressão), além da coleta dos dados. Existem duas versões deste programa no laboratório: uma para baixa temperatura e outra para alta temperatura, onde a posição de medida do ponto 2 ("measuring point 2") é desactivada porque não tem peso de titânio. Se o programa de baixa temperatura é utilizado com o sistema de alta temperatura, as duas partes da suspensão magnética juntam-se fisicamente impossibilitando a unidade de medir o peso e o processo tem que ser reiniciado. Na Figura 3.8 (a e b) pode ser visto um exemplo gráfico dos dados adquiridos para a isotérmica de dióxido de carbono em zeólito 13X à 308°K. Na Figura 3.8 (a) tem-se a variação da massa com o incremento da pressão, e pode-se observar como se atinge

um máximo devido ao efeito da impulsão ("buoyancy"), e logo o peso sempre decresce ao aumentar a pressão. Tem-se então a medida da quantidade adsorvida em excesso, que define o excesso de gás presente nos poros e na superfície do adsorvente, e que está acima daquela que corresponde a densidade do gás no seio do fluido ("bulk"), na temperatura e pressão do experimento. Na Figura 3.8 (b) tem-se o exemplo do efeito da impulsão, e a seguir pontos de dessorção, que com o decréscimo da pressão ocorre um incremento na massa. Vale a pena salientar que as interferências apresentadas são mínimas, com a utilização do tubo de convecção. Sem o tubo de convecção, estas medidas não podiam ser registadas devido a oscilações no peso registrado pela balança analítica.

Na Figura 3.9 podemos ver um exemplo de curva experimental para o processo de activação do adsorvente, neste caso para o Ag/SBA-15 (Grande et al., 2004). Pode-se observar um pico na massa provocado pela diminuição da pressão nas condições de vácuo, e um posterior decréscimo gradual da massa com o aumento da temperatura do sistema, até atingir o fim da activação. Quando se faz vácuo no sistema o cesto é puxado para baixo, e por isso a balança regista um aumento de peso sem o ser na realidade.

Dois transdutores de pressão (Lucas Schaevitz, Reino Unido) foram usados; um de 0 até 100 kPa, com uma precisão de $\pm 2 \times 10^{-1}$ kPa, e outro de 0 to 25000 kPa, com uma precisão de ± 25 kPa, para adquirir dados à baixa e alta pressão, respectivamente.

Uma bomba de vácuo (modelo Alcatel 2002BB, França) encontra-se ligada ao sistema, o que permite medir dados à baixa pressão, e fazer a activação e limpeza do adsorvente. Esta bomba consegue garantir um vácuo menor a 10^{-5} kPa dentro da célula do adsorvente.

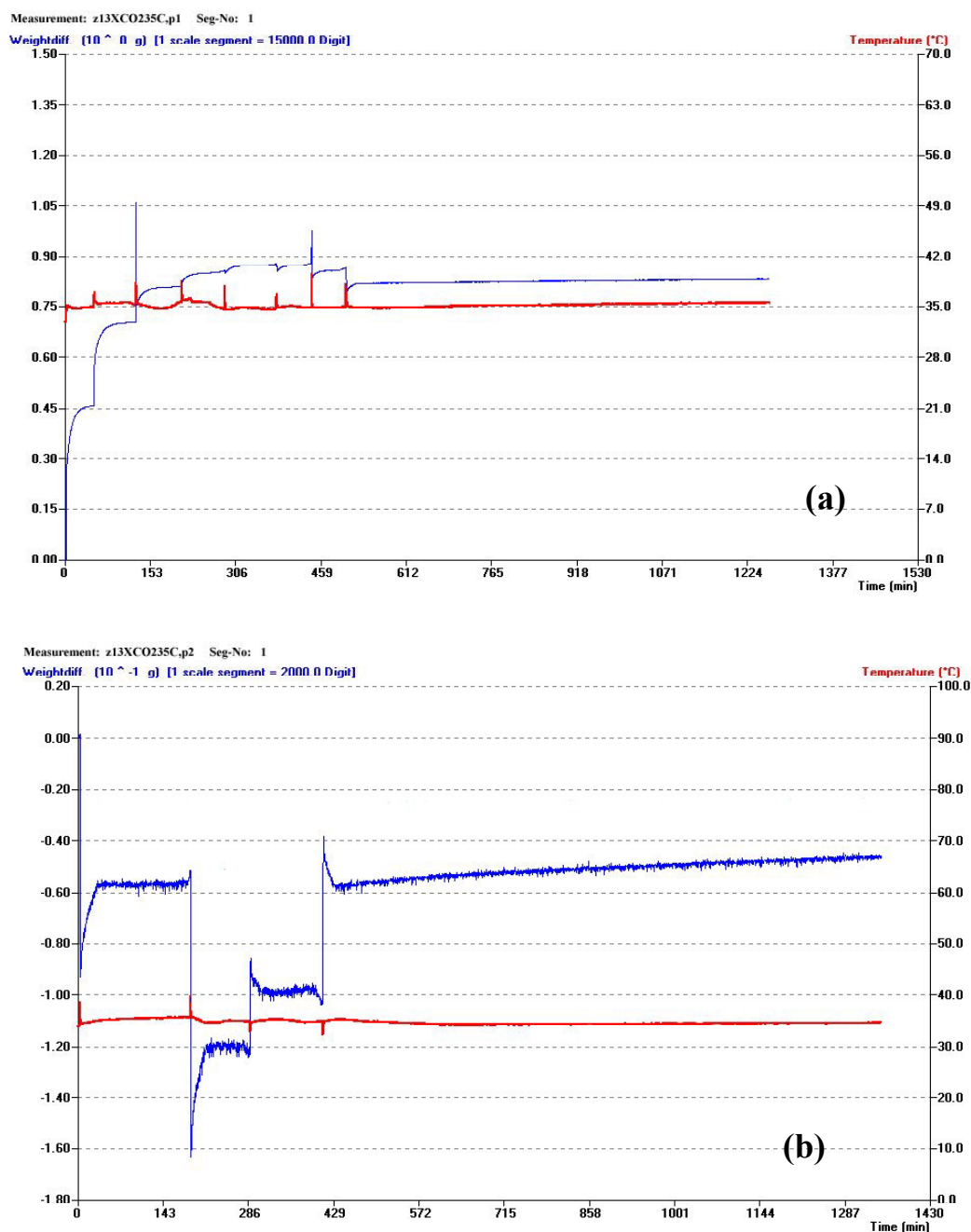


Figura 3.8 – Registo dos dados de variação de massa (linha azul) e temperatura (linha vermelha) utilizando o *software* MESSPRO da Rubotherm.

Um banho termostático (Techn Tempette TE-8A, modelo FAP 8D) com óleo de silicone, permite o esfriamento do magneto ao trabalhar-se a altas temperaturas, o que evita possíveis danos ao equipamento, já que o magneto não pode estar a uma temperatura superior à 423°K. Este encontra-se ligado ao sistema através de um duplo

tubo termóstato, que permite a circulação do fluido dentro dos tubos e força a temperatura até o valor desejado para a célula de medição (até 523°K).

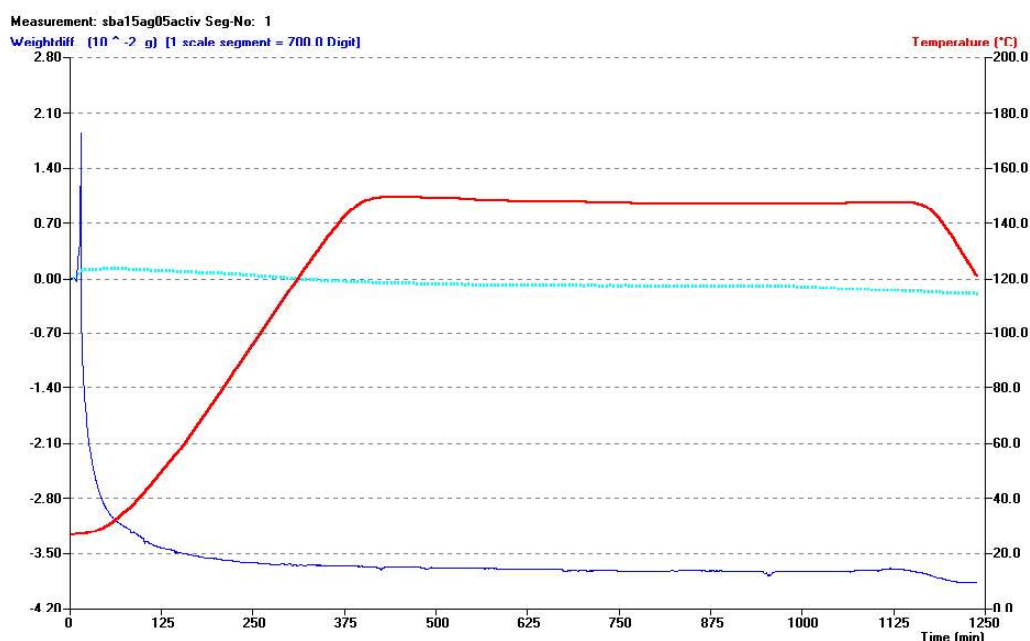


Figura 3.9 – Registo dos dados de variação de massa (linha azul), temperatura (linha vermelha) e pressão (linha verde) utilizando o *software* MESSPRO da Rubotherm para o adsorvente Ag/SBA-15.

Os gases utilizados encontram-se em garrafas de gás com 200 bar de pressão, de onde então estão conectados a balança através de um sistema de tubos (1/8 in) e válvulas (Swagelok, Reino Unido).

Uma fotografia do equipamento gravimétrico pode ser vista na Figura 3.10 (unidade Rubotherm + célula à alta temperatura + forno + sistema de aquisição de dados), e um esquema do equipamento está mostrado na Figura 3.11.

c. Procedimento Experimental

O adsorvente é inicialmente pesado (W_h) com uma balança electrónica (± 0.1 mg, Modelo Sartorius Analytic), e introduzido no cesto (± 0.01 mg). Para todos os experimentos foram colocados, aproximadamente, de 2.0-5.0 g de amostra.



Figura 3.10 – Fotografia do equipamento gravimétrico Rubotherm (Alemanha).

Posteriormente, a amostra de adsorvente é regenerada (ou activada) sob condição de vácuo ($<10^{-5}$ kPa), e o aquecimento como rampa começa da temperatura ambiente (288-298°K), e chega até a temperatura de activação desejada para cada adsorvente, onde é mantida pelo tempo necessário. No caso do zeólito 13X, à 593°K por 6 horas; para a CMS 3K, à 523°K por 12 horas; e para o carvão activado AP3-60, à 423°K por 12 horas, sempre em condições de vácuo ($<10^{-5}$ kPa). Os processos de activação utilizados foram baseados nos seguintes autores: Breck (1974), Chen et al. (1990), Rolniak e Kobayashi (1980) e Silva e Rodrigues (1999), para o zeólito; Tien (1994), Chihara et al. (1978) e Chen e Yang (1994) para a CMS; Prasetyo e Do (1998), Fère e De Weireld (2002) para o carvão.

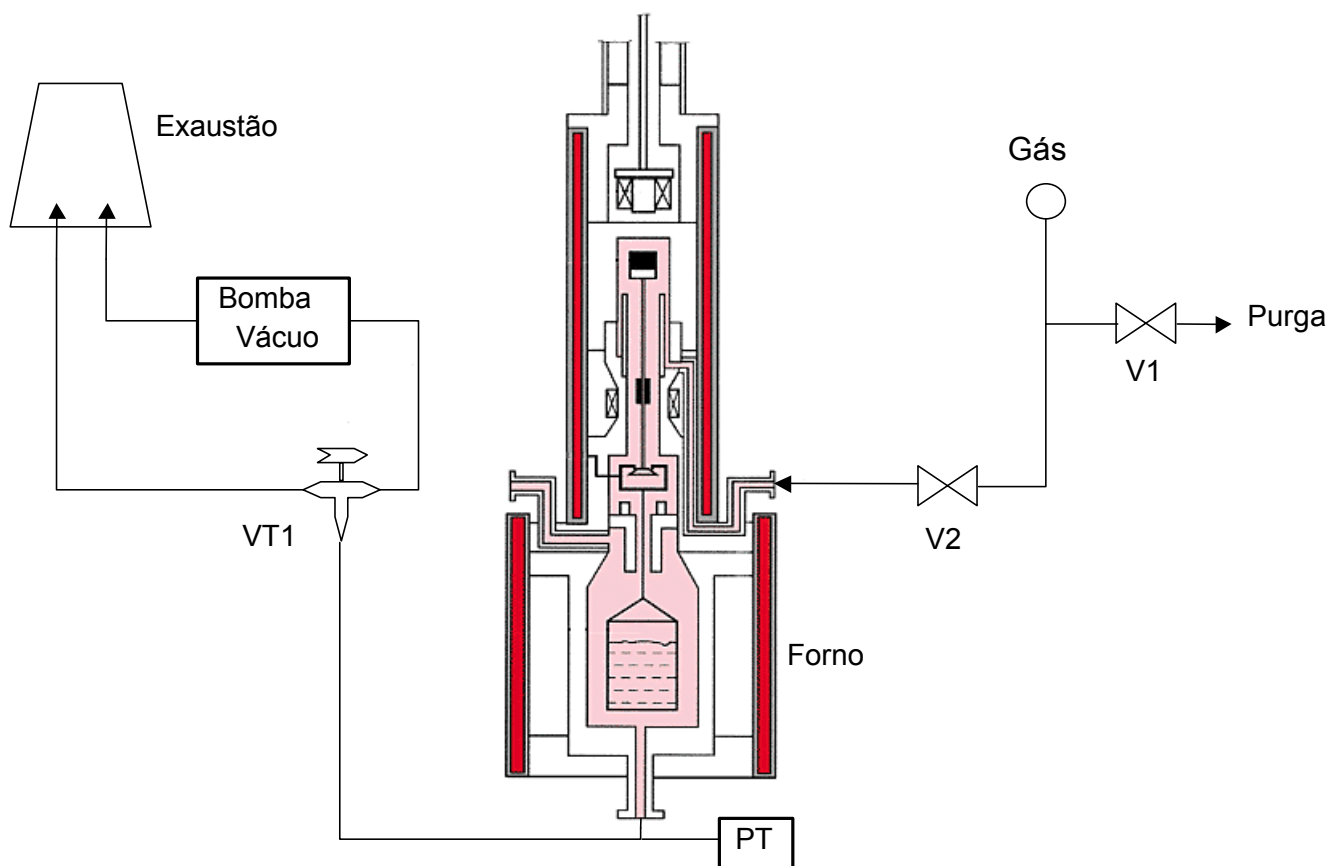


Figura 3.11 – Esquema experimental da unidade fechada utilizada para medidas gravimétricas: V1 e V2, válvulas *on-off*; VT1, válvula de três portas; PT, transdutor de pressão; VP, bomba de vácuo.

A amostra é pesada antes de ser colocada na microbalança, é registado o seu peso que aparece no visor da balança, a amostra é então activada, e após isso, é então registado o novo valor de peso que aparece na balança. A percentagem de humidade é então calculada através da expressão:

$$\%Humidade = \frac{W_{hm} - W_{dm}}{W_h} \times 100 \quad (3.26)$$

onde W_{hm} é o peso total da amostra (sólido+humidade) pesada com a microbalança, W_{dm} é o peso da amostra já seca e pesada com a microbalança, W_h é o peso total da

amostra (sólido+humidade) pesada na balança analítica. O peso da amostra seca (W_d) é então calculado pela expressão:

$$W_d = W_h - (W_{hm} - W_{dm}) \quad (3.27)$$

Após o tempo de activação da amostra, o sistema é resfriado com a diminuição da temperatura até o valor desejado para o experimento (298°K, 308°K ou 323°K). Quando o forno se encontra estabilizado na temperatura desejada, a primeira isotérmica começa a correr. A partir da condição de vácuo ($<10^{-5}$ kPa), pequenas e sucessivas quantidades de gás (metano, dióxido de carbono ou azoto) são admitidas no sistema (célula de adsorção). Uma vez que o equilíbrio é alcançado, a temperatura, a pressão e o sinal de massa são armazenados e uma nova quantidade de gás é introduzida, até um máximo de pressão de 5000 kPa, definindo uma curva de isotérmica de adsorção. Terminada cada isotérmica, o adsorvente é novamente activado, e então uma segunda isotérmica é iniciada, repetindo-se o procedimento descrito anteriormente. Estas medidas fornecem directamente a isotérmica de adsorção, apesar de que o efeito da impulsão (“buoyancy”) deva ser levado em conta através da determinação do volume do adsorvente feito com as medidas de Hélio, como já descrito anteriormente.

O equilíbrio de adsorção foi alcançado após algum tempo sem significante variação no peso e pressão: para o caso do azoto e dióxido de carbono este período foi em torno de 30 min., enquanto para o metano (difusividade do gás muito baixa) este tempo foi de até 3 dias em CMS 3K-161.

3.6. Resultados das Isotérmicas de Equilíbrio.

O primeiro passo no protocolo experimental é a medida com hélio, feito após a activação inicial da amostra. As medidas de hélio foram realizadas à temperatura ambiente (296°K), da condição de vácuo ($<10^{-5}$ kPa) até 5000 kPa. Como a inclinação

da curva obtida foi constante, podemos assumir que o hélio não é adsorvido (Murata et al., 2000) e que só estamos a medir a correcção da impulsão produzida com o aumento da pressão. Do declive desta curva podemos calcular o volume de sólido do adsorvente. Na Figura 3.12 temos a curva de calibração do hélio sobre o zeólito 13X à temperatura de 296°K. Como pode ser observado, o peso da amostra decresce linearmente com a pressão do hélio, o que se deve ao efeito da impulsão ("buoyancy"). Com o valor do coeficiente angular da curva obtemos a densidade da partícula, e a partir desta o volume do sólido. No caso do zeólito 13X, a densidade do sólido obtida foi de 2460 kg/m³, valor este que está próximo do valor encontrado no estudo de Malbrunot et al. (1997) que foi de 2140 kg/m³ (à 298°K) e de 2410 kg/m³ (à 673°K), para o mesmo zeólito 13X (CECA).

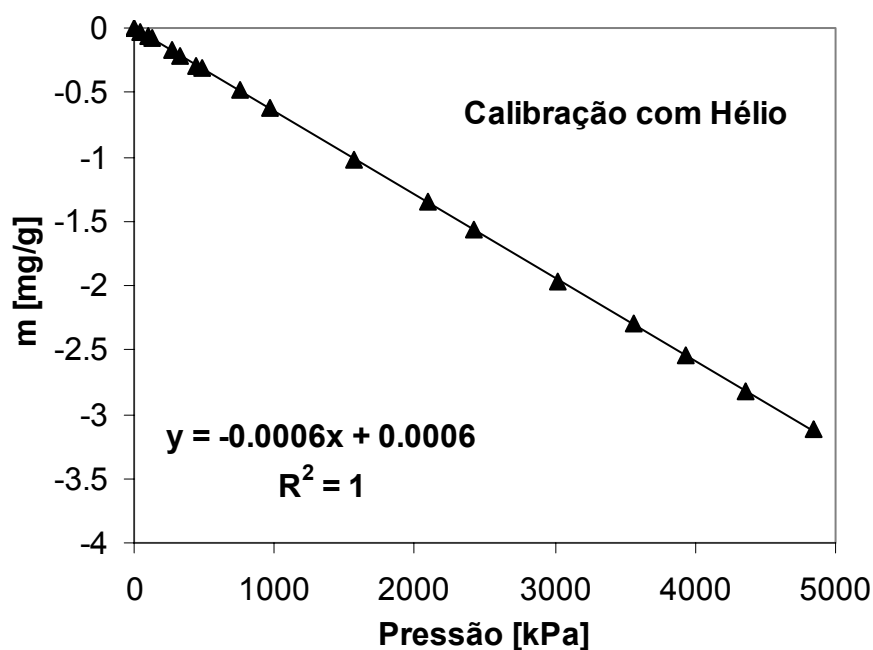


Figura 3.12 – Medição de volume do Hélio sobre o zeólito 13X (CECA) à temperatura de 298°K: ▲, Experimental; Linha sólida, Ajuste.

Um exemplo do uso das equações descritas no item 3.1 deste capítulo está mostrado na Figura 3.13, aplicando-se o protocolo para a isotérmica do equilíbrio de adsorção

do metano no zeólito 13X à 298°K, onde mostramos o sinal da microbalança (normalizado para $\text{mol/kg} = \Delta m/m_s \cdot M_w$), juntamente com a quantidade adsorvida em excesso e a quantidade adsorvida absoluta, que tem de ser calculada através da equação (3.1).

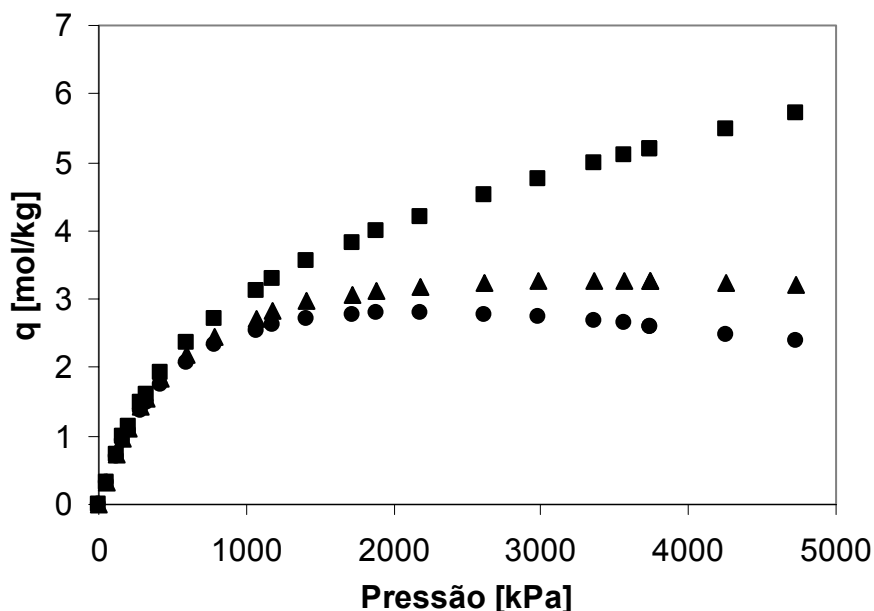


Figura 3.13 – Isotérmicas de equilíbrio de metano sobre zeólito 13X (CECA) à temperatura de 298°K: ■, Quantidade adsorvida absoluta, q ; ▲, Quantidade adsorvida em excesso, q_{exc} ; ●, Sinal normalizado da microbalança ($\text{mol/kg} = \Delta m/M_w m_s$).

Dados de equilíbrio monocomponentes foram medidos para o metano, dióxido de carbono e azoto sobre o zeólito 13X (CECA), CMS 3K-161 (Takeda), e carvão activado AP3-60 (Calgon Carbon Corp.), às temperaturas de 298, 308 e 323°K e pressões de 0 – 5000 kPa.

O ajuste das isotérmicas, simultaneamente para as três temperaturas, foi feito utilizando os modelos de Toth (linha cheia) e Nitta (linha pontilhada).

As isotérmicas de adsorção (quantidade adsorvida absoluta por grama de adsorvente) de metano, dióxido de carbono e azoto sobre o zeólito 13X à 298, 308 e 323°K estão mostradas nas Figuras 3.14, 3.15 e 3.16. As linhas sólidas nas figuras

representam o ajuste com o modelo de Toth, enquanto que as linhas pontilhadas representam o ajuste com o modelo do multisite Langmuir. Todas as isotérmicas têm completa reversibilidade. Em todas as pressões, o dióxido de carbono foi o gás mais adsorvido e o azoto o gás menos adsorvido.

Como visto nas Figuras 3.14 a 3.16, o modelo de Toth ajustou muito bem os dados. Os parâmetros de ajuste estão apresentados na Tabela 3.2. A região de baixa pressão foi amplificada nas figuras para ver que o ajuste com o modelo de Toth foi também bom. Como escrito nas equações (3.6 a 3.8) o modelo de Toth tem 5 parâmetros, embora a máxima quantidade adsorvida seja a mesma para todos os gases. O parâmetro de heterogeneidade também é permitido variar com a temperatura. Embora este modelo seja empírico, ele tem uma muito boa flexibilidade para ajustar os dados experimentais, e possui uma extensão multicomponente que é fácil de implementar na modelagem do processo PSA.

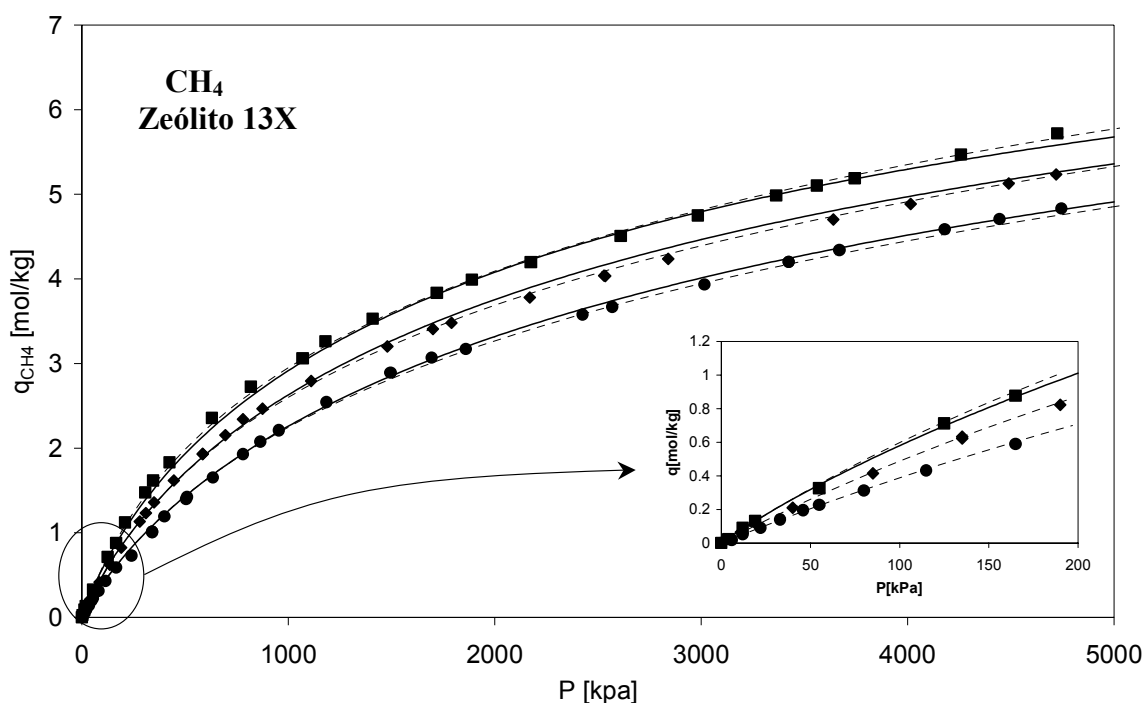


Figura 3.14 – Isotérmicas de equilíbrio de metano sobre zeólito 13X (CECA): ■, $T = 298^{\circ}\text{K}$; ◆, $T = 308^{\circ}\text{K}$; ●, $T = 323^{\circ}\text{K}$; linhas sólidas – Modelo de Toth e linhas pontilhadas – Modelo multisite Langmuir.

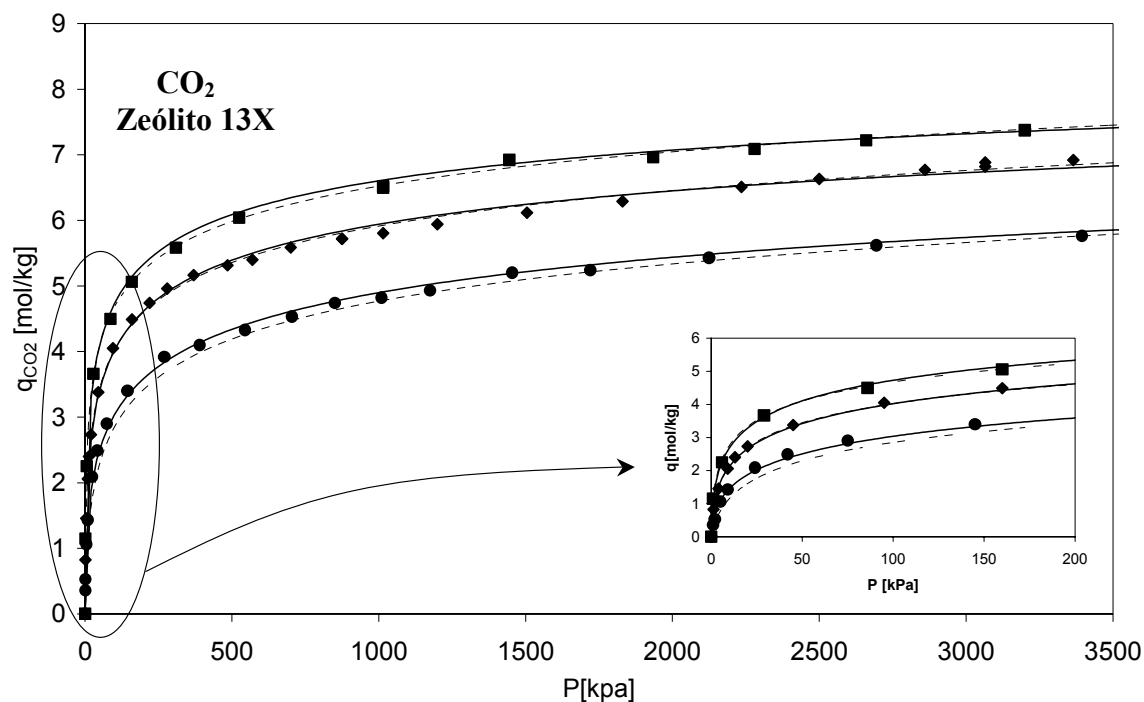


Figura 3.15 – Isotérmicas de equilíbrio de dióxido de carbono sobre zeólito 13X (CECA): ■, $T = 298^\circ\text{K}$; ◆, $T = 308^\circ\text{K}$; ●, $T = 323^\circ\text{K}$; linhas sólidas – Modelo de Toth e linhas pontilhadas – Modelo multisite Langmuir.

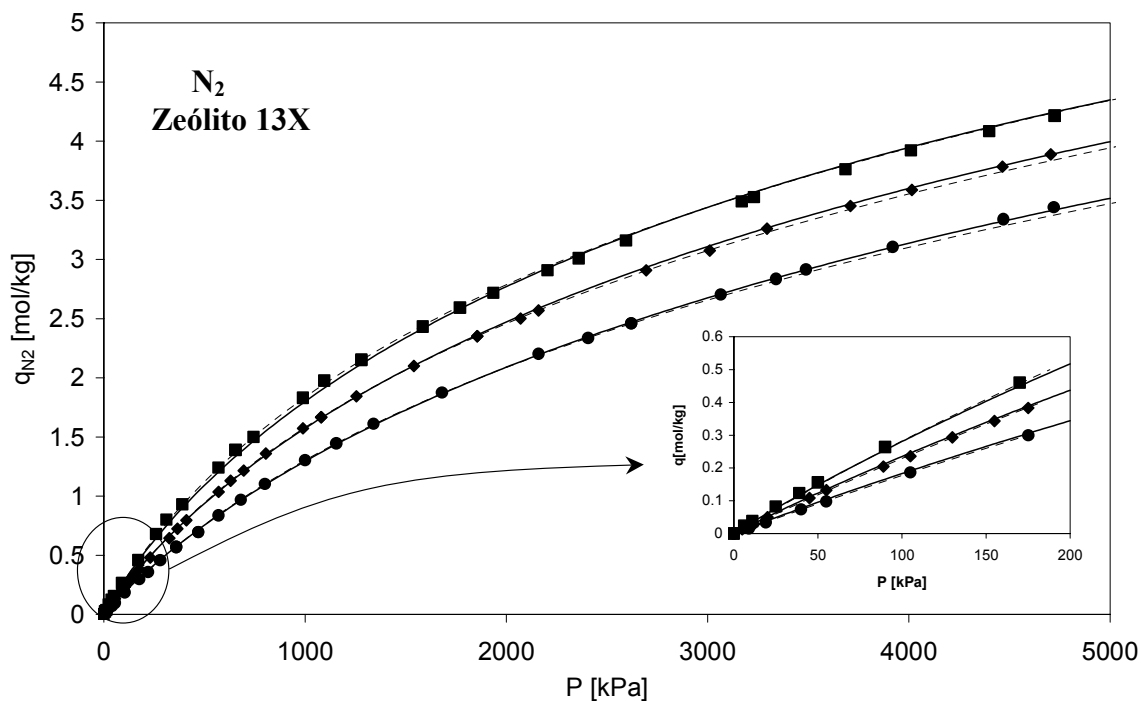


Figura 3.16 – Isotérmicas de equilíbrio de azoto sobre zeólito 13X (CECA): ■, $T = 298^\circ\text{K}$; ◆, $T = 308^\circ\text{K}$; ●, $T = 323^\circ\text{K}$; linhas sólidas – Modelo de Toth e linhas pontilhadas – Modelo multisite Langmuir.

Uma segunda análise foi feita usando o modelo multisite Langmuir (Nitta, 1984). Este modelo teórico oferece uma extensão directa para misturas multicomponentes ajustáveis para a modelagem do PSA.

O ajuste feito com esse modelo está também apresentado nas Figuras 3.14 a 3.16 (linhas pontilhadas) e os parâmetros empregados estão reportados na Tabela 3.3. Como a qualidade do ajuste é também muito boa, este modelo é preferido para aplicações nas simulações do processo PSA e de leito fixo.

Tabela 3.2 – Parâmetros de ajuste para o Modelo de Toth: adsorção em zeólito 13X (CECA).

Gás	q_{mi} , mol.kg ⁻¹	K_i^0 , kPa ⁻¹	$(-\Delta H_i)$, kJ.mol ⁻¹	A_i	B_i , K ⁻¹
CH ₄	9.842	2.50	14.234	0.637	0
CO ₂		6.86	30.731	0.658	-0.0013
N ₂		8.00x10 ⁻¹	14.935	0.661	0

Tabela 3.3 – Parâmetros de ajuste para o Modelo multisite Langmuir: adsorção em zeólito 13X (CECA).

Gás	q_{mi} , mol.kg ⁻¹	K_i^0 , kPa ⁻¹	$(-\Delta H_i)$, kJ.mol ⁻¹	a_i
CH ₄	28.871	4.34x10 ⁻¹	15.675	8.136
CO ₂	17.901	3.20x10 ⁻⁵	54.729	13.120
N ₂	29.676	1.79x10 ⁻¹	15.716	7.917

O equilíbrio de adsorção do metano tem sido comparado com outros da literatura. Os dados apresentados comparam muito bem com dados à baixa pressão no alcance linear e pressões até 100 kPa (Triebe et al., 1996; Rege et al., 2000). A altas pressões, os desvios dos dados com os da literatura está em torno de 20 % (Rolniak e Kobayashi, 1980), uma diferença que também foi notada antes quando comparou-se o

equilíbrio de adsorção do metano no zeólito 13X (Vermesse et al., 1996). Esta diferença a altas pressões pode ser devido a diferentes suposições feitas para os cálculos da densidade da fase adsorvida usados na correção da impulsão.

Os valores reportados do dióxido de carbono estão em concordância com dados publicados previamente, embora os valores reportados da quantidade adsorvida sejam mais altos do que aqueles encontrados previamente na literatura (Rolniak e Kobayashi, 1980; Hyun e Danner, 1982; Siriwardane et al., 2001). No alcance de baixa pressão, a quantidade adsorvida compara muito bem com os dados reportados por Rege et. al. (2000).

Quando se analisa o equilíbrio de adsorção do azoto, a quantidade adsorvida é menor do que a previamente reportada por Rege et. al. (2001), mas compara muito bem com outros dados apresentados já em alcance de alta pressões (Siriwardane et al., 2001; Beuterkamp e Harting, 2002).

Como pode ser visto nas isotérmicas de equilíbrio, o adsorvente é muito selectivo para o dióxido de carbono, que adsorve preferencialmente sobre o zeólito 13X, o que indica que este material pode ser usado para a separação de dióxido de carbono desta mistura gasosa.

A estimativa do calor isostérico de adsorção foi feito com pontos à baixa pressão (alcance linear da isotérmica) e os valores estão mostrados na Figura 3.17. Note que o valor para o dióxido de carbono (37.2 kJ/mol) é muito alto quando comparado aos valores dos outros gases (15.3 e 12.8 kJ/mol para metano e azoto, respectivamente). Estes valores comparam muito bem com valores prévios já reportados (Rege et al., 2000). No caso do dióxido de carbono, estudos calorimétricos mostram um decréscimo no calor isostérico de (45 to 35) kJ/mol (Siperstein e Myers, 2001). Devido a alta afinidade do dióxido de carbono a baixo cobrimento, a estimativa

do calor isostérico de adsorção pode ter largos erros, explicando a diferença existente entre este trabalho e os métodos mais simples, como os estudos calorimétricos.

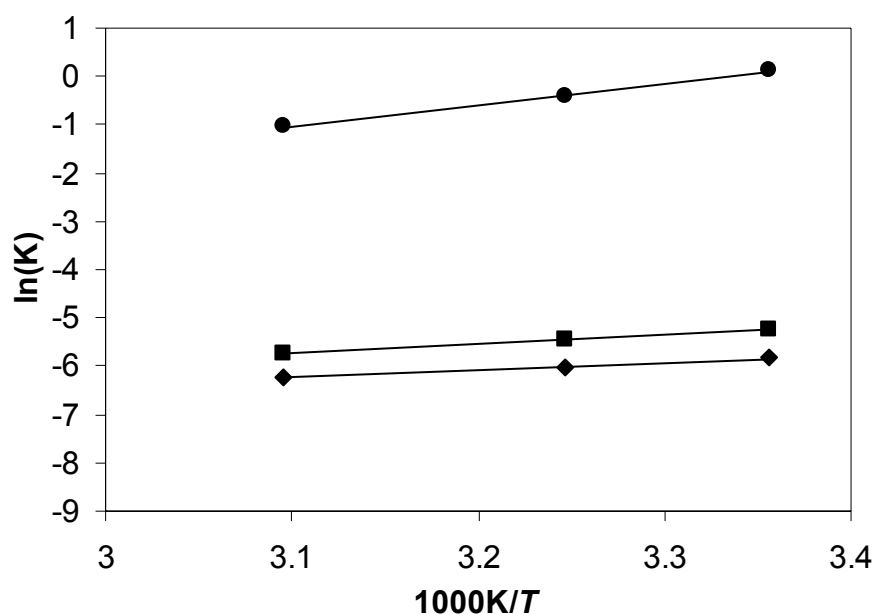


Figura 3.17 – Calor isostérico de adsorção utilizando a equação de Arrhenius a baixo cobrimento: ■, metano, $(-\Delta H_{\text{CH}_4}) = 15.294 \text{ kJ.mol}^{-1}$; ◆, azoto, $(-\Delta H_{\text{N}_2}) = 12.764 \text{ kJ.mol}^{-1}$; ●, dióxido de carbono, $(-\Delta H_{\text{CO}_2}) = 37.222 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

As isotérmicas do equilíbrio de adsorção do metano, dióxido de carbono e azoto em CMS 3K, às temperaturas de 298, 308 e 323°K, estão mostradas nas Figuras 3.18, 3.19 e 3.20, respectivamente. Todas as isotérmicas têm completa reversibilidade. Note-se que os dados do dióxido de carbono foram medidos apenas até 500 kPa, enquanto para os outros gases é mostrado até 2000 kPa. Esta peneira molecular de carbono é muito selectiva para o dióxido de carbono. Também o metano é mais adsorvido do que o azoto, particularmente a baixas pressões.

O equilíbrio de adsorção do metano foi alcançado apenas após três dias do contacto gás-adsorvente. As isotérmicas foram bem ajustadas com o modelo de Nitta (linhas sólidas nas Figuras 3.18 a 3.20). Os parâmetros dos ajustes para os três gases estão mostrados na Tabela 3.4. O calor de adsorção também segue a ordem $\text{CO}_2 >$

$\text{CH}_4 > \text{N}_2$. Não foi apresentado o ajuste com o modelo de Toth, visto que o mesmo só foi bom a baixas pressões (menores que 500 kPa).

A adsorção destes gases em peneiras moleculares de carbono tem sido extensivamente reportada (Ma et al., 1991; Jayaraman et al., 2002; Qinglin et al., 2003; Kapoor e Yang, 1989; Bae et al., 2001; Chen e Yang, 1994; Schalles e Danner, 1988; Reid e Thomas, 1999; Ackley e Yang, 1990; Rutherford e Coons, 2003). Em diferentes trabalhos pequenas diferenças no cobrimento do adsorvente, particularmente a baixas pressões, foram observadas para adsorventes do mesmo fabricante.

O equilíbrio de adsorção do metano sobre a peneira molecular de carbono à baixas temperaturas foi reportado em trabalhos anteriores (Ma et al., 1991; Jayaraman et al., 2002; Hyun e Danner, 1982; Talu, 1998). A baixas pressões, este trabalho é coincidente com os dados de Ma et al. (1991), enquanto a pressões até 500 kPa, todos os trabalhos reportam capacidades em torno de 2.25 mol/kg (Ma et al., 1991; Jayaraman et al., 2002; Kapoor e Yang, 1989; Bae et al., 2001). Os dados também estão em concordância com aqueles obtidos em peneiras moleculares de carbono com membranas no alcance de pressões de 0-100 kPa (Chen e Yang, 1994).

As propriedades de adsorção do azoto são talvez as mais avaliadas na literatura. Em nosso caso, os dados num alcance de pressão médio ou intermediário (até 700 kPa) compara bem com outros resultados publicados (Ma et al., 1991; Ruthven et al., 1986; Schalles e Danner, 1988; Reid e Thomas, 1999). A pressões maiores do que 700 kPa, nossos dados estão em concordância com o trabalho de Bae et al. (2001), que coincide com equilíbrio de adsorção a pressões até 1500 kPa. Todos os trabalhos mencionados aqui usaram Takeda CMS enquanto outros, com

adsorventes de outros fabricantes, têm diferentes capacidades de cobrimento para estes gases já a altas pressões (Ackley e Yang, 1990).

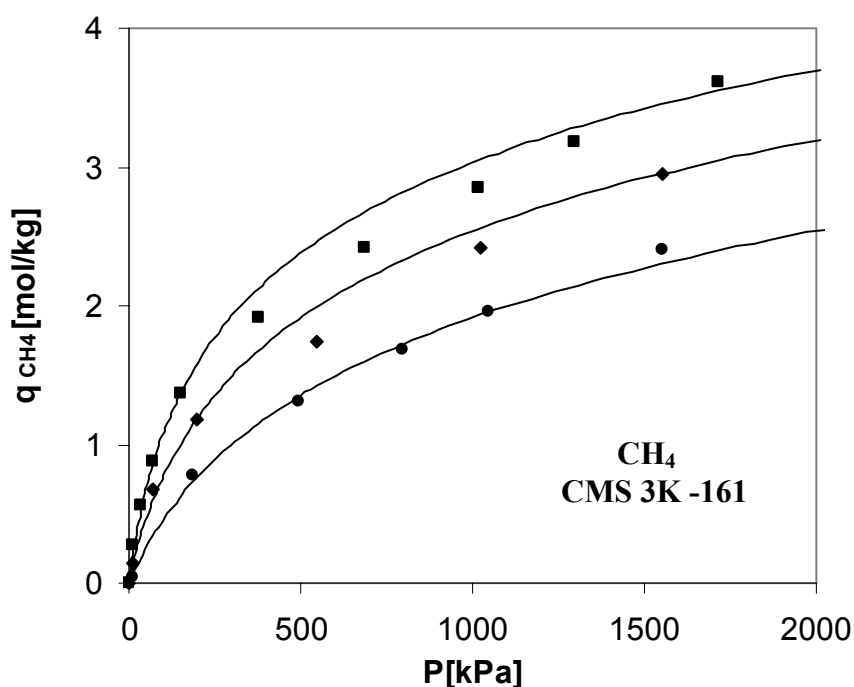


Figura 3.18 – Isotérmicas de equilíbrio de metano sobre CMS 3K-161 (Takeda): ■, $T = 298^{\circ}\text{K}$; ◆, $T = 308^{\circ}\text{K}$; ●, $T = 323^{\circ}\text{K}$; linhas sólidas – Modelo multisite Langmuir.

A adsorção de dióxido de carbono em CMS 3K da Takeda foi reportado previamente (Jayaraman et al., 2002; Bae et al., 2001; Rutherford e Coons, 2003) e os dados apresentados neste trabalho estão em boa concordância com estes trabalhos, tão bem como em outras amostras de CMS (Reid e Thomas, 1999).

As isotérmicas do equilíbrio de adsorção do metano, dióxido de carbono e azoto em carvão activo AP3-60, às temperaturas de 298, 308 e 323°K, estão mostradas nas Figuras 3.21, 3.22 e 3.23, respectivamente. Neste caso, as curvas medidas foram só até 120 kPa. A priori este adsorvente estava definido para ser utilizado só para comparação, e por isso medidas até altas pressões não foram feitas. A linha sólida corresponde ao modelo multisite Langmuir. Os parâmetros dos ajustes para os três gases estão mostrados na Tabela 3.5.

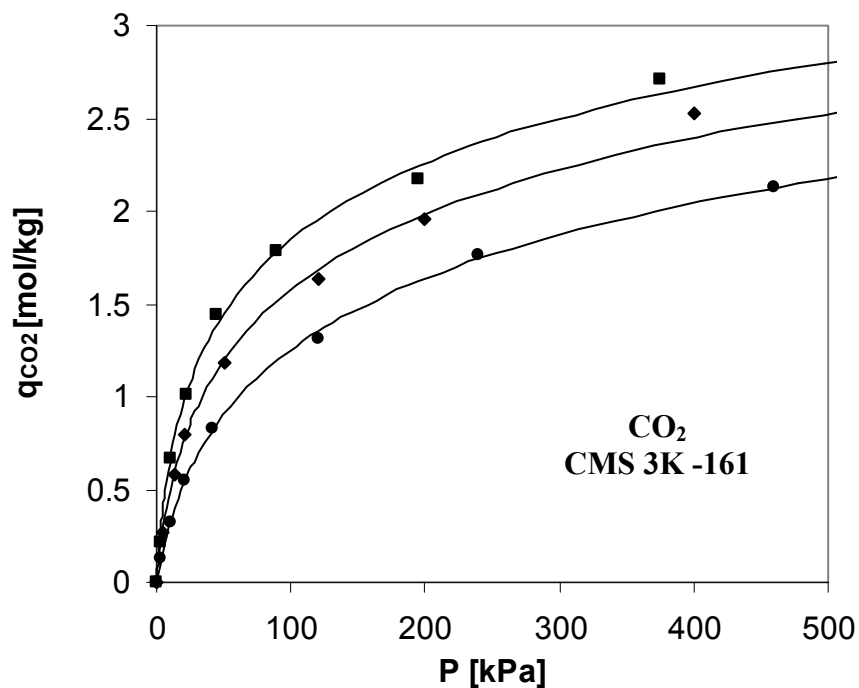


Figura 3.19 – Isotérmicas de equilíbrio de dióxido de carbono sobre CMS 3K-161 (Takeda): ■, $T = 298^{\circ}\text{K}$; ◆, $T = 308^{\circ}\text{K}$; ●, $T = 323^{\circ}\text{K}$; linhas sólidas – Modelo multisite Langmuir.

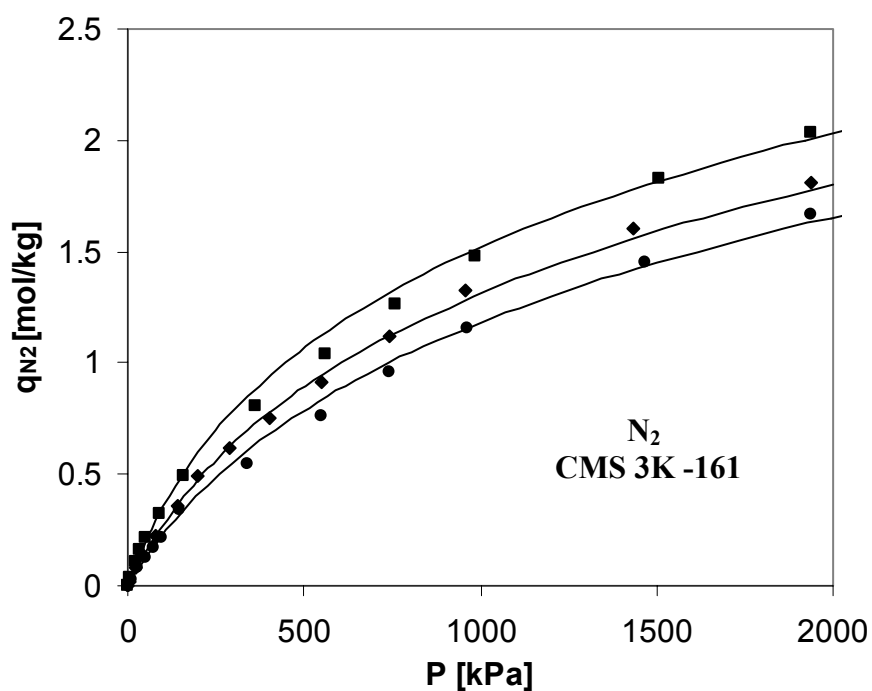


Figura 3.20 – Isotérmicas de equilíbrio de azoto sobre CMS 3K-161 (Takeda): ■, $T = 298^{\circ}\text{K}$; ◆, $T = 308^{\circ}\text{K}$; ●, $T = 323^{\circ}\text{K}$; linhas sólidas – Modelo multisite Langmuir.

Tabela 3.4 – Parâmetros de ajuste para o Modelo multisite Langmuir: adsorção em CMS 3K-161 (Takeda).

Gás	q_{mi} , mol.kg ⁻¹	K_i^0 , kPa ⁻¹	$(-ΔH_i)$, kJ.mol ⁻¹	a_i
CH ₄	11.797	2.481×10^{-10}	38.947	6.303
CO ₂	8.974	1.726×10^{-8}	33.674	8.287
N ₂	10.623	6.567×10^{-7}	15.930	7.000

O dióxido de carbono foi o gás mais fortemente adsorvido, seguido pelo metano e depois pelo azoto. Para o carvão activado AP3-60 à 308°K e 80 kPa, tivemos 1.189 mol/kg para o dióxido de carbono, 0.498 mol/kg para o metano e 0.139 mol/kg para o azoto. O calor de adsorção para os três gases também segue a ordem CO₂> CH₄>N₂.

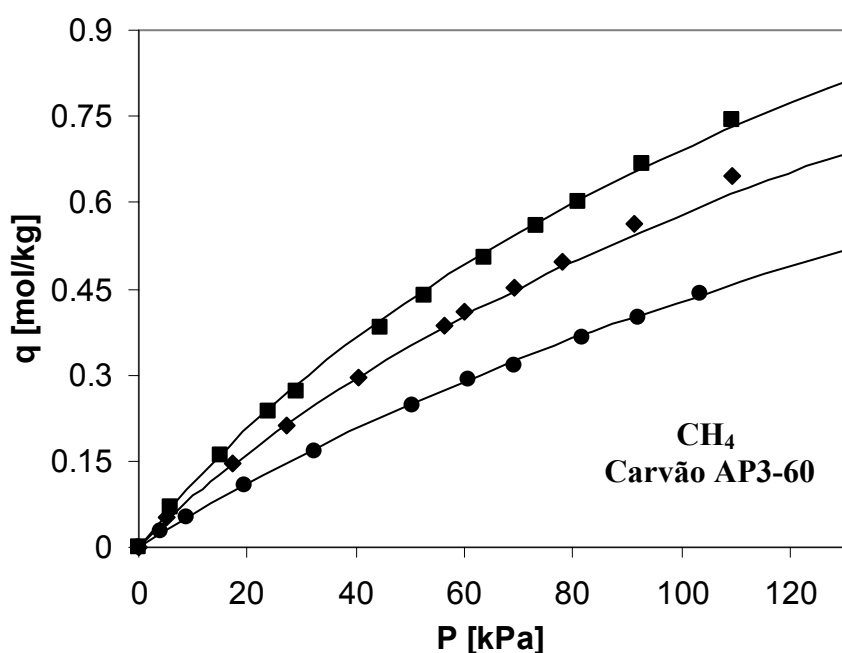


Figura 3.21 – Isotérmicas de equilíbrio de metano sobre carvão activo AP3-60 (Calgon Carbon Corp.): ■, $T = 298^{\circ}\text{K}$; ◆, $T = 308^{\circ}\text{K}$; ●, $T = 323^{\circ}\text{K}$; linhas sólidas – Modelo multisite Langmuir.

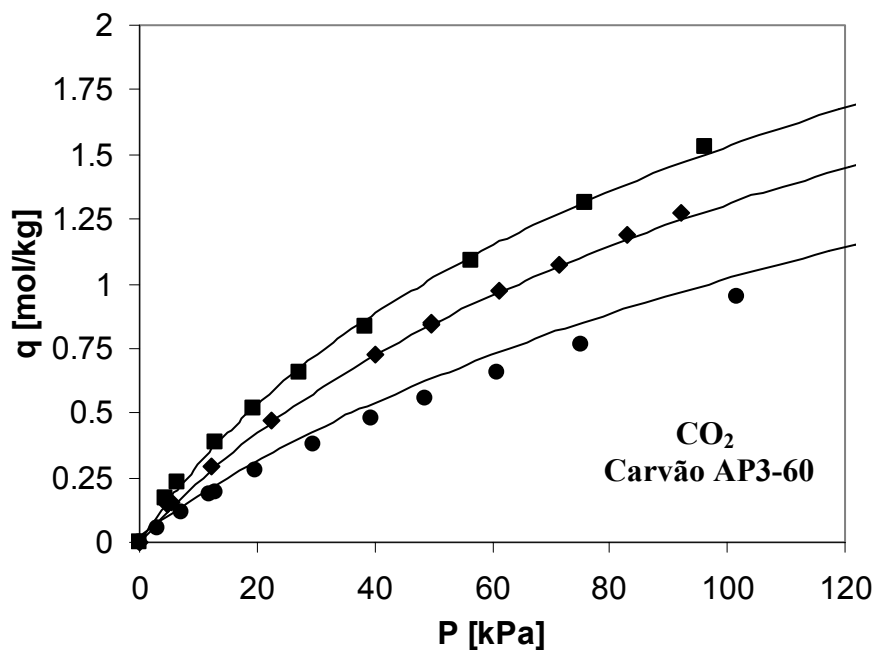


Figura 3.22 – Isotérmicas de equilíbrio de dióxido de carbono sobre carvão activo AP3-60 (Calgon Carbon Corp.): ■, $T = 298^{\circ}\text{K}$; ◆, $T = 308^{\circ}\text{K}$; ●, $T = 323^{\circ}\text{K}$; linhas sólidas – Modelo multisite Langmuir.

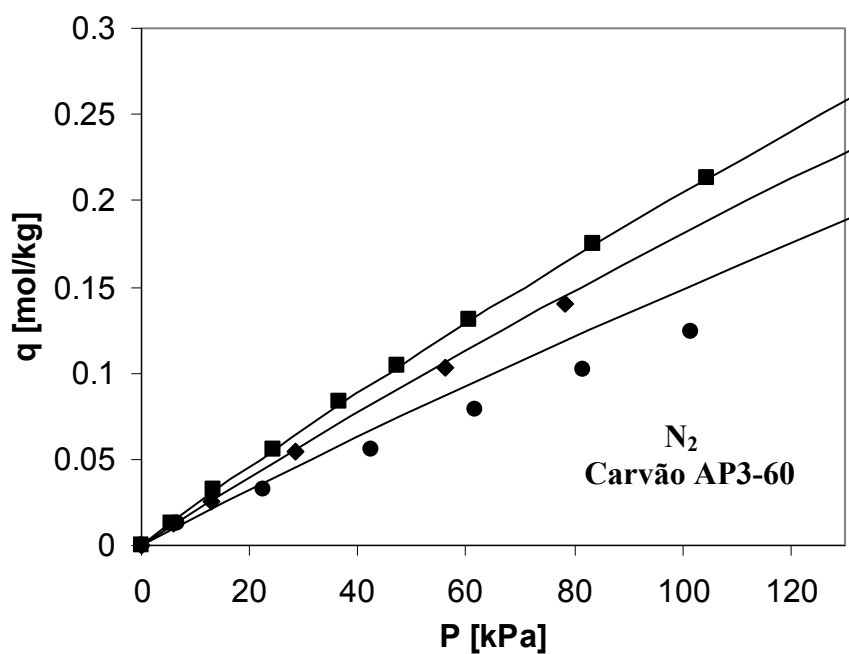


Figura 3.23 – Isotérmicas de equilíbrio de azoto sobre carvão activo AP3-60 (Calgon Carbon Corp.): ■, $T = 298^{\circ}\text{K}$; ◆, $T = 308^{\circ}\text{K}$; ●, $T = 323^{\circ}\text{K}$; linhas sólidas – Modelo multisite Langmuir.

Na comparação dos dados obtidos com a literatura, tivemos uma boa concordância nos valores obtidos para o metano (Choi et al, 2003/carvão PCB-Calgon Carbon Corp. e Reich et al., 1980/carvão BPL-Pittsburgh Chem. Corp.) e para o azoto (Dreisbach et al., 1999/carvão Norit R1 Extra e Choi et al, 2003), mas no caso do dióxido de carbono, os valores foram inferiores, tendo-se apresentado mais próximo no estudo reportado por Reich et al., 1980.

Tabela 3.5 – Parâmetros de ajuste para o Modelo multisite Langmuir: adsorção em carvão AP3-60 (Calgon Carbon Corp.).

Gás	q_{mi} , mol.kg ⁻¹	K_i^0 , kPa ⁻¹	$(-ΔH_i)$, kJ.mol ⁻¹	a_i
CH ₄	7.024	1.361x10 ⁻⁷	22.994	5.484
CO ₂	8.878	1.920x10 ⁻⁷	24.138	4.339
N ₂	16.870	1.164x10 ⁻⁶	11.618	10.716

3.7. Resultados da Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção, para os três gases em estudo nos adsorventes seleccionados, foi realizada no mesmo equipamento em que se mediram as isotérmicas de adsorção. As curvas de *uptake* foram medidas utilizando o mesmo procedimento já descrito anteriormente. Após a activação da amostra, quando o ponto inicial do equilíbrio estava para ser medido, uma pressão inicial menor do que 10 kPa era sempre estabelecida e a *uptake* de adsorção era recuperada a cada 15 segundos para o dióxido de carbono e azoto, e a cada dois minutos para o metano. Esta *uptake* inicial de adsorção para os gases puros a diferentes temperaturas foi usada para as medidas de cinética. A concentração inicial de gás (C_0) nas experiências de *uptake* está reportada na Tabela 3.6.

Devido ao facto da cinética de adsorção dos gases no zeólito 13X ter sido muito rápida, para todas as temperaturas, não foi possível medir os valores de difusividade neste adsorvente. As curvas experimentais estão apresentadas nas Figuras 3.24 (a, b, c). Pode observar-se que o equilíbrio de adsorção é atingido antes de 10 segundos, impossibilitando a medida da cinética. Entre os valores encontrado na literatura, podemos citar para o metano à 296°K o valor de $D_c=2.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ (Caro et al., 1980), para o azoto à 300°K o valor de $D_c=3.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Bar et al., 1997). No caso do dióxido de carbono além da alta velocidade de adsorção há um aumento de temperatura (que não pode ser medido directamente no adsorvente, mas 0.5 cm abaixo do cesto). Para este gás foi reportado à 302°K o valor de $D_c=1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Abdallah et al., 2001). Estes valores serão utilizados no modelo bidisperso para simular a unidade de PSA e LPSA nos capítulos posteriores.

Tabela 3.6 – Parâmetros cinéticos do modelo de resistência dupla para a difusão do metano, dióxido de carbono e azoto, em CMS 3K-161.

Gás	Temperatura [K]	C_0 [mol/m ³]	D_{μ}/r_c^2 [s ⁻¹]	k_b [s ⁻¹]
CH ₄	308	4.38	2.33×10^{-6}	1.0×10^{-4}
N ₂	298	3.23	2.77×10^{-4}	6.0×10^{-3}
	308	2.31	4.99×10^{-4}	6.4×10^{-3}
	323	3.50	8.31×10^{-4}	7.2×10^{-3}
CO ₂	298	2.91	7.48×10^{-4}	-
	308	3.91	1.05×10^{-3}	-
	323	2.35	1.66×10^{-3}	-

As curvas de *uptake* normalizadas do metano, dióxido de carbono e azoto a 298, 308 e 323°K na CMS 3K-161 estão mostradas nas Figuras 3.25, 3.26 e 3.27. Os

parâmetros de difusividade foram determinados pelo ajuste do modelo descrito pelas equações (3.10-3.23) para as diferenciais das curvas de *uptake* a pressões menores do que 10 kPa.

Note-se que no caso do metano, apenas experimentos a uma temperatura (308°K) foi reportado. A linha sólida nestas figuras corresponde ao ajuste do modelo de resistência duplo (“dual resistance model”), o qual é bom em todos os casos. Os parâmetros usados para ajustar as curvas (difusividade no microporo e coeficiente de transferência de massa na barreira da superfície) estão mostrados na Tabela 3.6.

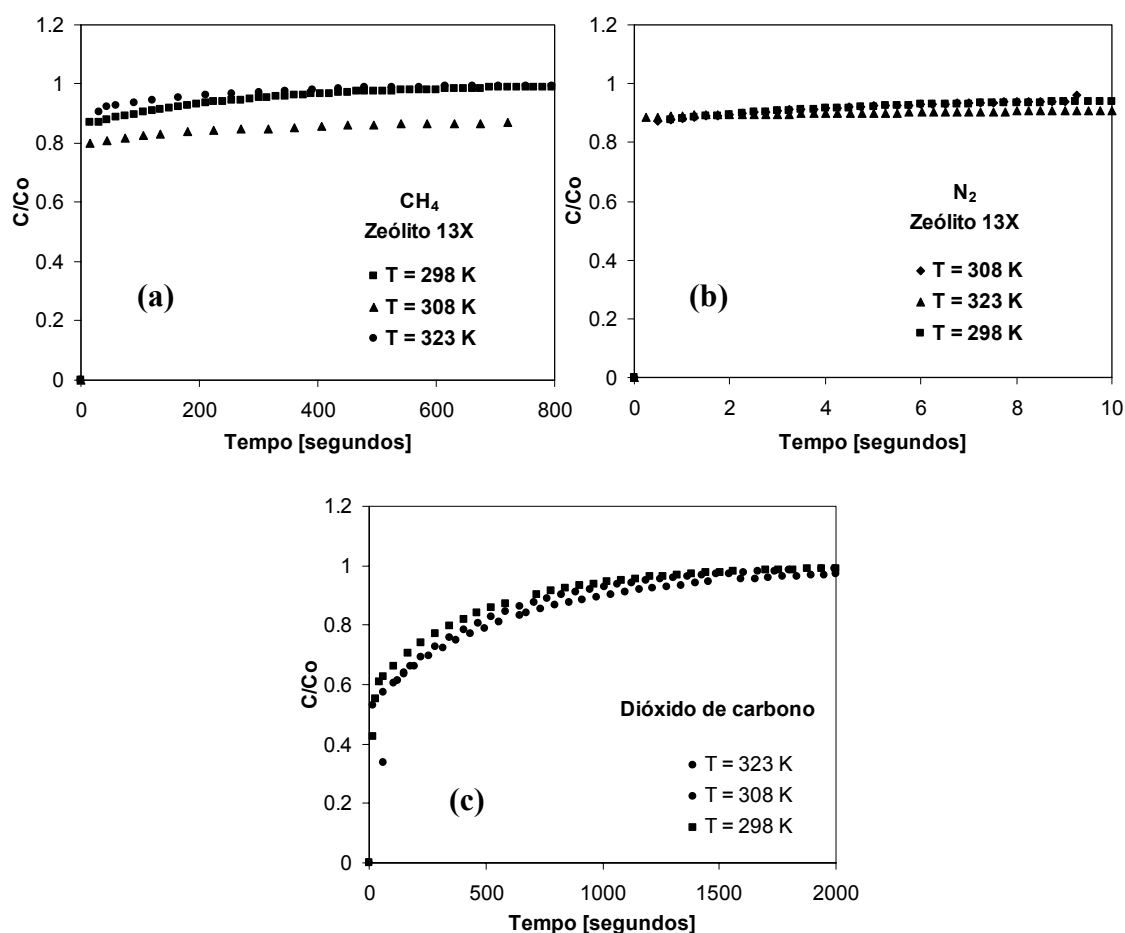


Figura 3.24 – Curva de *uptake* do metano (a), azoto (b) e dióxido de carbono (c) sobre o zeólito 13X (CECA): ■, $T = 298^\circ\text{K}$; ◆, $T = 308^\circ\text{K}$; ●, $T = 323^\circ\text{K}$

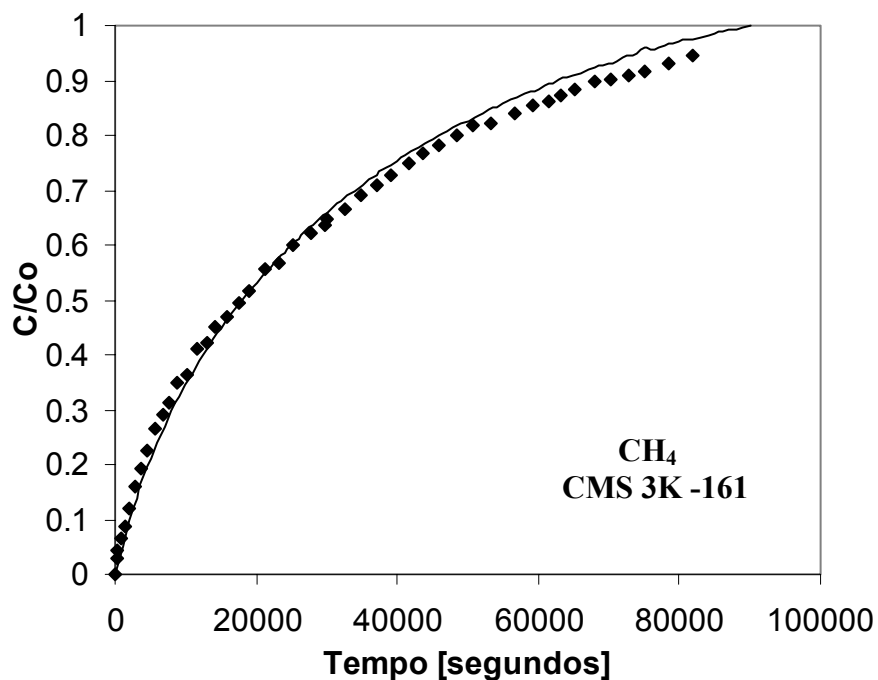


Figura 3.25 – Curva de *uptake* normalizada do metano sobre CMS 3K-161 (Takeda): $\blacklozenge$, $T = 308^\circ\text{K}$; linhas sólidas – Modelo de resistência duplo ($D_\mu/r_c^2 = 2.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $k_b = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

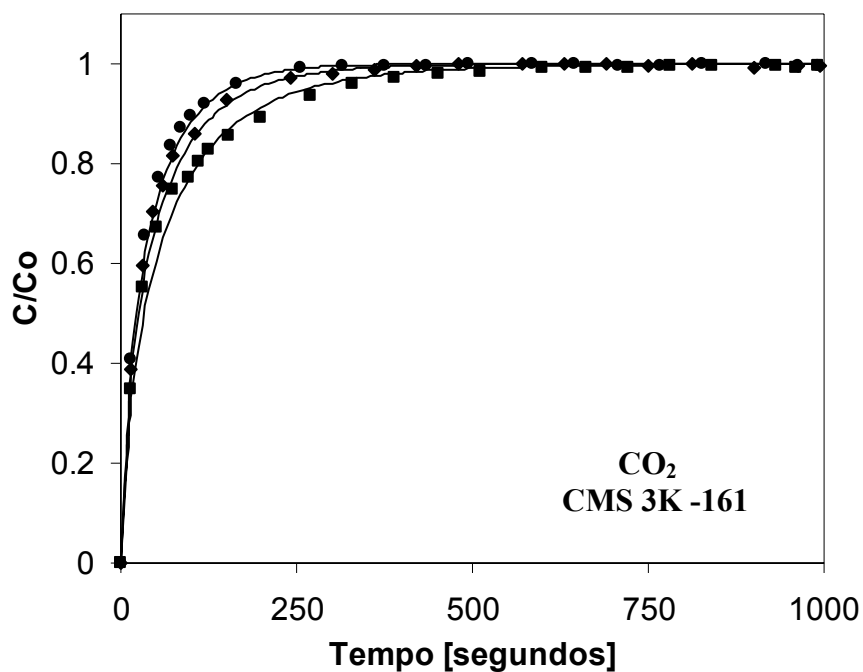


Figura 3.26 – Curva de *uptake* normalizada do dióxido de carbono sobre CMS 3K-161 (Takeda): $\blacksquare$, $T = 298^\circ\text{K}$; $\blacklozenge$, $T = 308^\circ\text{K}$; $\bullet$, $T = 323^\circ\text{K}$; linhas sólidas – Modelo de resistência duplo (Parâmetros difusionais na Tabela 3.6).

A transferência de massa na barreira tem um forte efeito na parte inicial da *uptake*, e este efeito está mostrado na Figura 3.28 e 3.29 através da curva de *uptake* normalizada do azoto e do metano como função da raiz quadrada do tempo. A barreira na superfície do adsorvente assume um papel importante nas moléculas com diâmetro cinético maiores, isto é, para o metano o valor é menor do que para o azoto e esta constante não é necessária para descrever a *uptake* do dióxido de carbono.

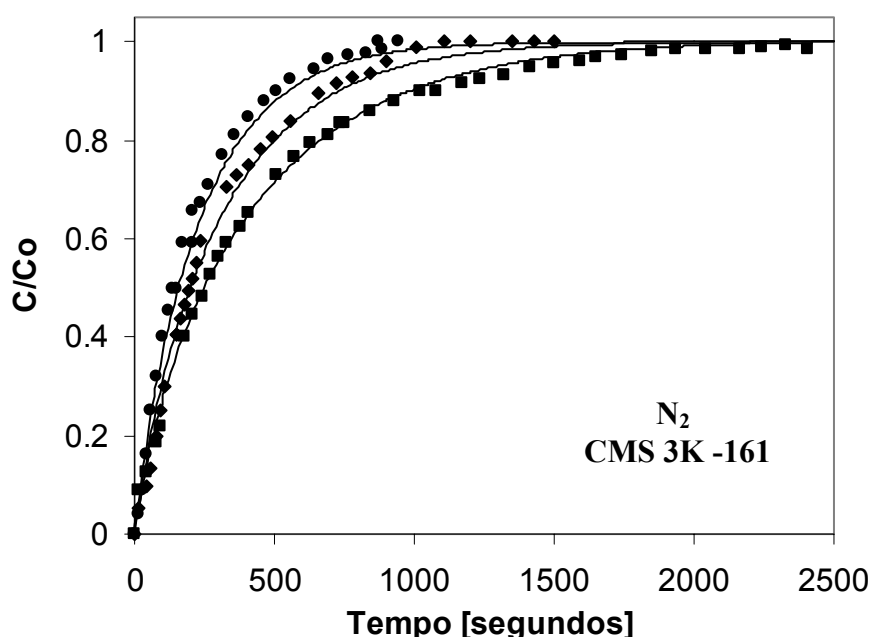


Figura 3.27 – Curva de *uptake* normalizada do azoto sobre CMS 3K-161 (Takeda): ■, $T = 298^{\circ}\text{K}$; ◆, $T = 308^{\circ}\text{K}$; ●, $T = 323^{\circ}\text{K}$; linhas sólidas – Modelo de resistência duplo (Parâmetros difusionais na Tabela 3.6).

A difusão no microporo do metano é muito lenta quando comparada aos outros gases. Este comportamento foi também reportado neste tipo de adsorvente microporoso (Ma et al., 1991; Jayaraman et al., 2002; Ackley e Yang, 1990; Bae et al., 2001). A ordem de grandeza de D_{μ}/r_c^2 reportado em todos estes trabalhos é comparável ao obtido aqui, mas no nosso trabalho estamos também incluindo a resistência a barreira na superfície. De acordo com este modelo de resistência duplo

(“dual-resistance model”), os parâmetros estão em concordância com aqueles previamente reportados para os adsorventes Takeda (Qinglin et al., 2003).

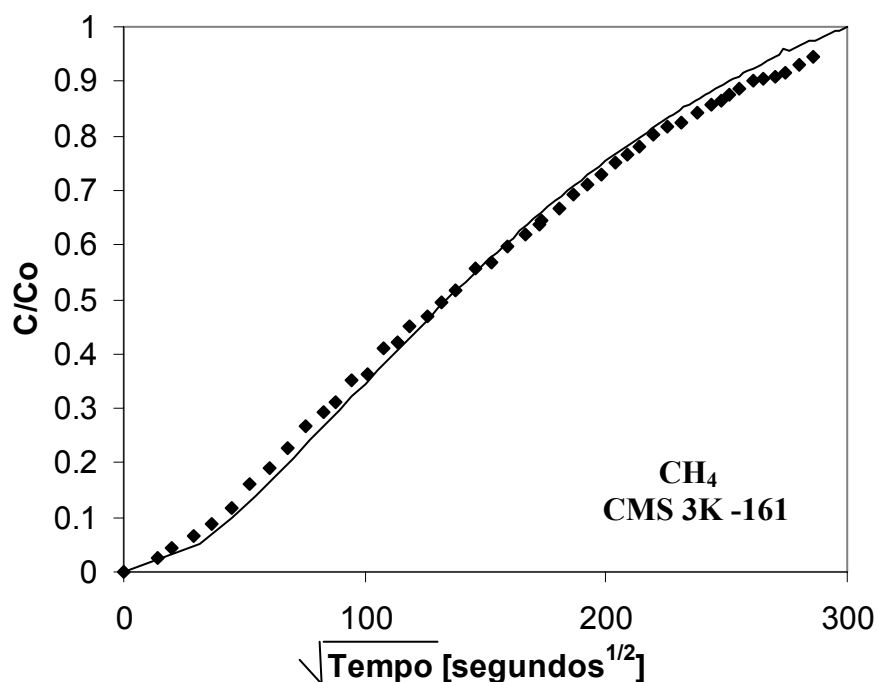


Figura 3.28 – Curva de uptake do metano sobre CMS 3K-161 (Takeda): ■, $T = 298^{\circ}\text{K}$; ◆, $T = 308^{\circ}\text{K}$; ●, $T = 323^{\circ}\text{K}$; linhas sólidas – Modelo de resistência duplo ($D_{\mu}/r_c^2 = 2.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $k_b = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

A difusividade do azoto foi também estudada na literatura (Ma et al., 1991; Ruthven et al., 1986; Srinivasan et al., 1995; Shen et al., 2003; Qinglin et al., 2003; Schalles e Danner, 1988; Reid e Thomas, 1999; Ackley e Yang, 1990). No caso da peneira molecular de carbono com constrições na boca do poro, o modelo de resistência duplo na barreira-microporo da superfície (“surface barrier-micropore dual resistance model”) representa os dados experimentais, e os parâmetros obtidos estão em boa concordância. Das curvas de uptake mostradas neste trabalho, o modelo de dupla resistência (“dual-resistance model”) descrito pelas equações (3.10–3.23) dá valores em concordância com alguns trabalhos recentemente reportados para CMS Takeda 3A. Neste trabalho, a energia de activação da difusividade no microporo é

34.7 kJ/mol, o qual compara muito bem com 35.2 e 32.9 kJ/mol reportados pelo grupo do Dr. Farooq (Qinglin et al., 2003) para a Takeda 3A CMS. A energia de ativação da barreira na superfície é 5.87 kJ/mol, o qual é menor do que o obtido por Qinglin et al., 2003 (28.7 kJ/mol).

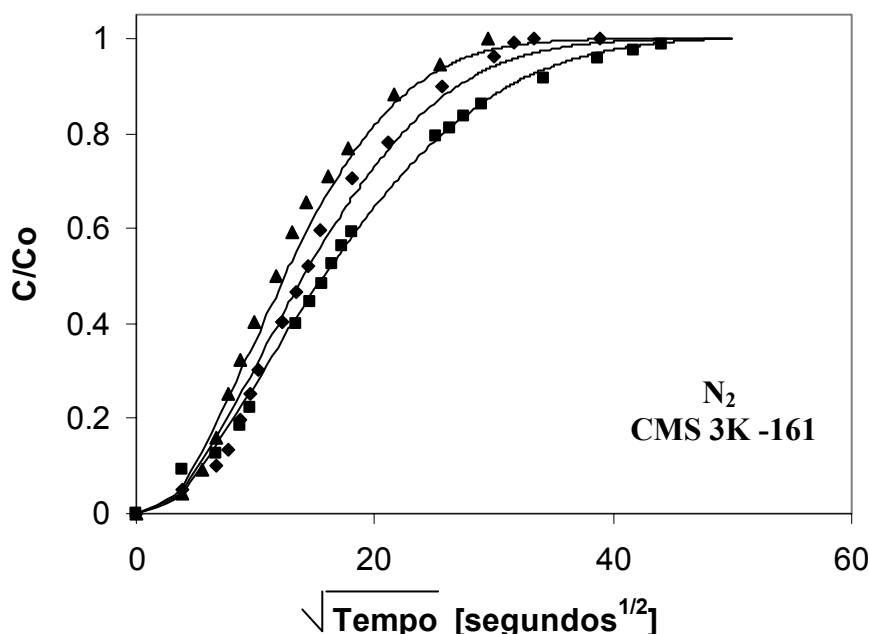


Figura 3.29 – Curva de uptake do azoto sobre CMS 3K-161 (Takeda): ■, $T = 298^{\circ}\text{K}$; ◆, $T = 308^{\circ}\text{K}$; ●, $T = 323^{\circ}\text{K}$; linhas sólidas – Modelo de resistência duplo (Parâmetros difusionais na Tabela 3.6).

A adsorção de dióxido de carbono foi também estudada na literatura para sua remoção das fontes de gás residual (“landfill gas”) (Qinglin et al., 2003; Bae et al., 2001; Reid e Thomas, 1999). Neste caso, o dióxido de carbono é a menor molécula estudada neste trabalho (diâmetro cinético: $d_{\text{CO}_2}=3.3 \text{ \AA}$; $d_{\text{CH}_4}=3.8 \text{ \AA}$; $d_{\text{N}_2}=3.64 \text{ \AA}$). Na curva de uptake deste gás, a dificuldade inicial para difundir-se, devido à resistência à transferência de massa na barreira da superfície, não foi observada e assim, apenas o modelo do microporo foi capaz de ajustar as curvas (ou um modelo de dupla resistência com grandes valores para k_b). A ordem de grandeza e a energia de

activação da difusividade no microporo está em concordância com estes trabalhos ($E_a = 25.5$ kJ/mol comparada com 26.6 kJ/mol), mas em nosso trabalho, a resistência na barreira da superfície não foi empregada em contraste em outros trabalhos (Qinglin et al., 2003) onde valores com uma ordem de grandeza maior do que o azoto foram empregados.

No caso do carvão activado as curvas de *uptake* também foram medidas e demonstraram ser muito rápidas, como pode ser visto na Figuras 3.30 (a, b, c) para a temperatura de 308°K.

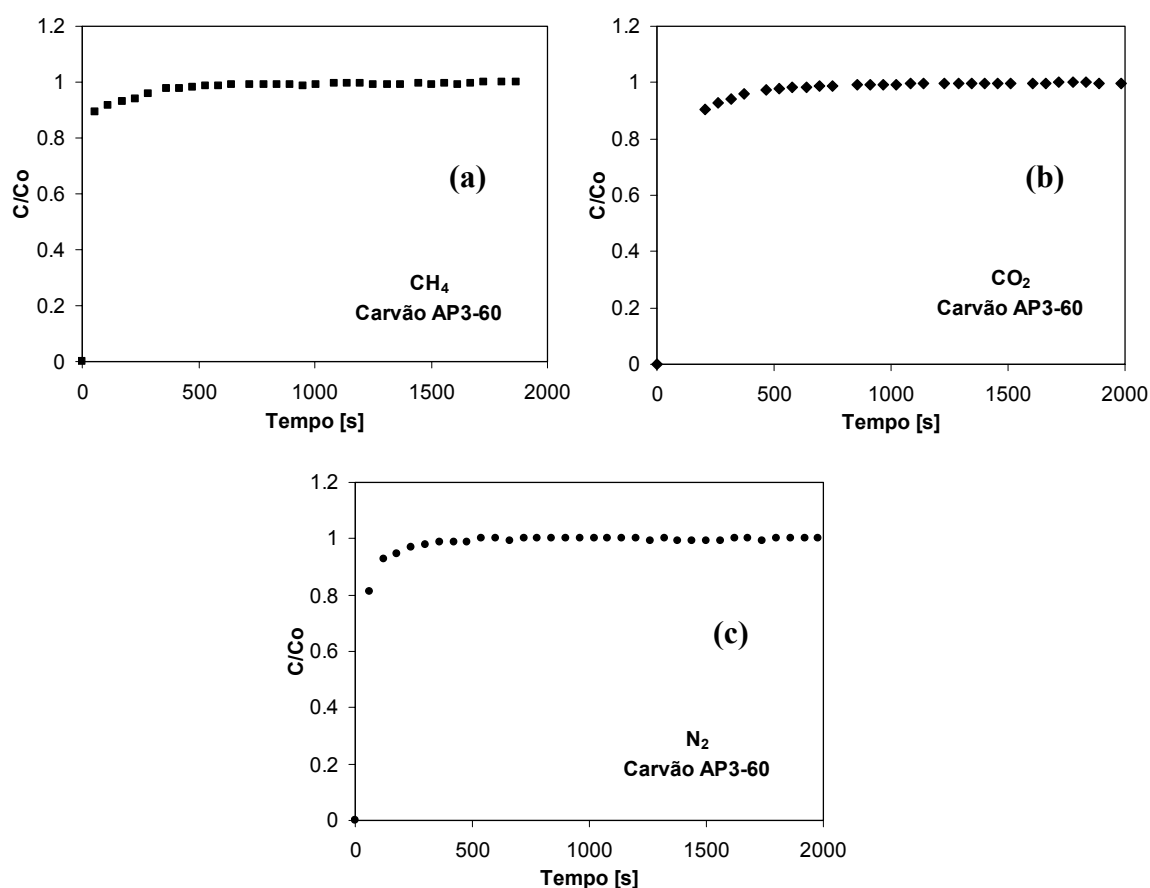


Figura 3.30 – Curva de *uptake* do metano (a), dióxido de carbono (b), e azoto (c) sobre o carvão AP3-60 (Calgon Carbon Corp.) a $T = 308^\circ\text{K}$.

Uma vez que o equilíbrio de adsorção dos componentes puros e a cinética foram avaliados, devemos calcular a selectividade dos adsorventes para os diferentes

componentes. Nos sistemas onde o processo de adsorção é muito rápido, a razão entre as isotérmicas de equilíbrio, a uma temperatura fixada previamente, pode dar-nos uma ideia da selectividade. A variação da selectividade de equilíbrio ideal, aqui definida como a razão das quantidades adsorvidas de dois componentes a uma determinada concentração fixa, é dada por:

$$\alpha = \frac{q_1}{q_2} \quad (3.28)$$

onde q é variação da quantidade adsorvida para os componentes 1 e 2, respectivamente. Como exemplo, podemos ver a variação da selectividade de equilíbrio ideal ($=q_i/q_{CO_2}$) do dióxido de carbono relativo ao metano e azoto, que está mostrado na Figura 3.31 para o zeólito 13X, e na Figura 3.32 para o carvão activado, ambos à temperatura de 308°K.

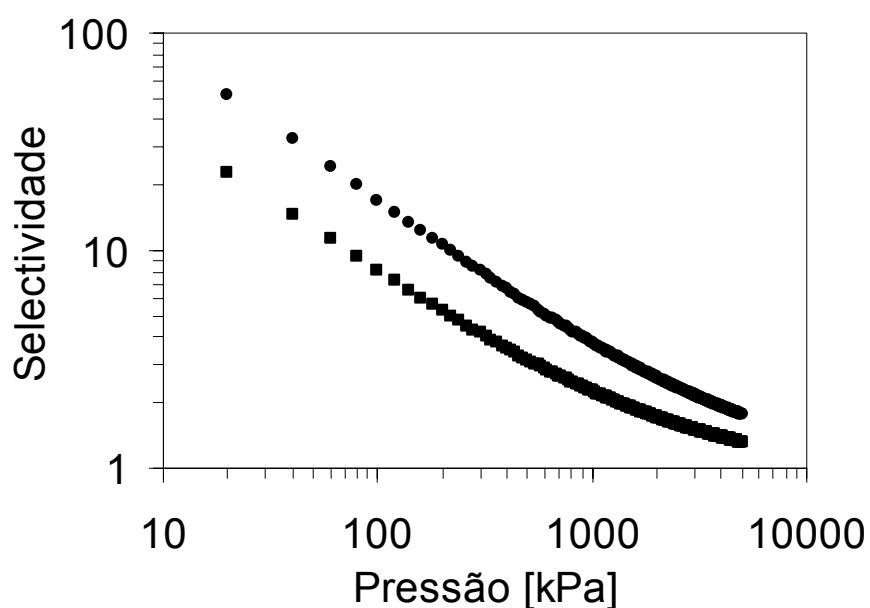


Figura 3.31 – Selectividade de equilíbrio ideal do dióxido de carbono relativo ao metano e ao azoto, no zeólito 13X à 308°K: ■, CO₂/CH₄; ●, CO₂/N₂.

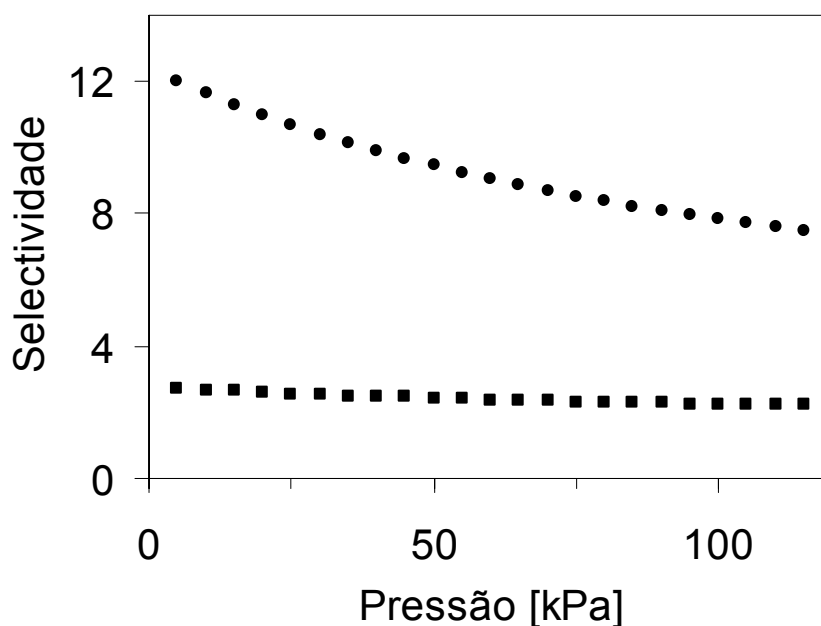


Figura 3.32 – Selectividade de equilíbrio ideal do dióxido de carbono relativo ao metano e ao azoto, no carvão activado AP3-60 à 308°K: ■, CO₂/CH₄; ●, CO₂/N₂.

Em casos como peneiras moleculares de carbono ou em zeólitos, onde a abertura dos poros é fechada para o diâmetro cinético de pelo menos uma das moléculas, as cinéticas de adsorção tem de ser levadas em conta. Uma das maneiras para definir a selectividade cinética ideal é dada por Habgood (1958):

$$\alpha_k = \frac{K_1}{K_2} \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \quad (3.29)$$

onde K é a constante de equilíbrio de Henry e D é a difusividade dos componentes 1 e 2. O primeiro termo do lado direito é a selectividade do equilíbrio e o segundo termo (raiz quadrada da razão entre as difusividades) é a aproximação da taxa de difusão de diferentes compostos. Esta definição fornece uma estimativa do factor de separação no alcance linear das isotérmicas. Apenas para propósitos de comparação, valores da selectividade do equilíbrio e cinética dos três diferentes sistemas para os quais este trabalho se aplica (melhoria do gás natural, purificação do CH₄ proveniente do biogás, e captura do CO₂ de gases de chaminé) estão mostrados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Selectividade do equilíbrio e cinética para o metano, dióxido de carbono e azoto, em CMS 3K-161.

Selectividade do equilíbrio								
Dióxido de carbono / Metano			Dióxido de carbono / Azoto			Azoto / Metano		
T=298°K	T=308°K	T=323°K	T=298°K	T=308°K	T=323°K	T=298°K	T=308°K	T=323°K
3.09	4.50	8.21	18.49	16.78	13.88	0.16	0.26	0.59
Selectividade cinética								
Dióxido de carbono / Metano			Dióxido de carbono / Azoto			Azoto / Metano		
T=298°K	T=308°K	T=323°K	T=298°K	T=308°K	T=323°K	T=298°K	T=308°K	T=323°K
–	32.64	–	33.84	36.38	33.21	–	2.84	–

3.8. Conclusões

Obtiveram-se dados de equilíbrio e cinética de adsorção de metano, azoto e dióxido de carbono em três adsorventes comerciais: zeólito 13X (CECA), CMS 3K-161 (Takeda), e carvão activado AP3-60 (Calgon Carbon Corp.). Para a obtenção destes dados a altas pressões montou-se uma unidade gravimétrica Rubotherm cuja descrição e modo de operação estão descritos neste capítulo.

Para o tratamento dos dados experimentais fez-se a correcção da impulsão para poder obter (de forma indirecta) a medida da quantidade adsorvida absoluta a partir das medidas experimentais da quantidade adsorvida em excesso.

Dos dados obtidos experimentalmente, foram feitas comparações com os três adsorventes nas mesmas condições de pressão e temperatura. Os três adsorventes utilizados mostraram capacidades de adsorção diferentes para os três gases em estudo, sendo que para o azoto, esta diferença foi muito pequena quando comparada aos outros dois gases em estudo.

O dióxido de carbono foi o gás mais fortemente adsorvido nos três adsorventes, ou seja, com uma capacidade maior que para os outros gases, seguido pelo metano e azoto, sendo este último muito fracamente adsorvido, com pequena diferença entre os adsorventes nas três temperaturas em estudo. Por exemplo, à 308°K e 550 kPa, 5.38 mol/kg de dióxido de carbono foi adsorvido sobre o zeólito 13X, quando comparado a 1.85 mol/kg de metano e apenas 0.97 mol/kg de azoto. No caso do CMS 3K-161, tivemos 2.96 mol/kg para o dióxido de carbono, 1.73 mol/kg para o metano e 0.91 mol/kg para o azoto.

No caso do zeólito 13X, o adsorvente é muito seletivo para o dióxido de carbono em relação aos outros dois gases. Os calores isostéricos de adsorção obtidos no presente estudo foram (12.8, 15.3 e 37.2) kJ/mol para azoto, metano e dióxido de carbono, respectivamente, o qual indica uma muito forte adsorção do dióxido de carbono frente aos outros dois gases, que faz com que ele seja muito bom candidato para a purificação do metano do gás natural ou para a captura do dióxido de carbono de um gás de exaustão.

Para a CMS 3K-161 o adsorvente é selectivo para o dióxido de carbono, adsorve uma boa quantidade de metano, e o azoto é o gás menos adsorvido. Já quando o metano é mais fortemente adsorvido que o azoto, a difusão do metano é muito lenta levando três dias para alcançar o equilíbrio. A selectividade cinética obtida foi de 32.65 para CO_2/CH_4 , 36.39 para CO_2/N_2 e 2.84 para N_2/CH_4 à 308°K. Para a separação da mistura CH_4/N_2 , temos que a CMS 3K adsorve o azoto mas permite que o metano passe, não sendo então adsorvido, isto devido a diferença nas taxas de difusão entre os dois gases no adsorvente [$(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CH}_4} = 2.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{N}_2} = 4.99 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 308°K, no presente estudo]. Com isso, o adsorvente pode então ser um bom candidato para a separação cinética por PSA (“Pressure Swing Adsorption”) do

metano do azoto na melhoria do gás natural. Os dados reportados para este adsorvente podem ser usados na simulação de um PSA para a separação do dióxido de carbono do metano na purificação de gás residual, ou de vapores contendo azoto (gás de exaustão e gases residuais, respectivamente).

Combinando então o equilíbrio de adsorção e a informação cinética reportada neste capítulo, uma unidade de PSA (“Pressure Swing Adsorption”) pode ser modelada para a separação de misturas envolvendo estes três gases (metano, dióxido de carbono e azoto), nos adsorventes seleccionados.

3.9. Nomenclatura

a_i = número de sítios vizinhos ocupados pelo componente i (modelo de Nitta)

A_i = parâmetro relatando a variação térmica do coeficiente de heterogenidade

B_i = parâmetro relatando a variação térmica do coeficiente de heterogenidade, K^{-1}

C = concentração do gás na fase fluida, mol/m^3

C_B = concentração do gás no seio do fluido (“bulk”), mol/m^3

C_{Bo} = concentração inicial do gás, mol/m^3

D_{AA} = coeficiente de auto-difusão (“self-diffusivity”), m^2/s

D_c = difusividade no cristal, m^2/s

D_k = difusão de Knudsen, m^2/s

D_p = difusividade no poro, m^2/s

k_b = coeficiente de transferência de massa na barreira dos microporos, s^{-1}

k_f = resistência a transferência de massa externo, m/s

k_i = constante de equilíbrio do modelo de Nitta, kPa^{-1}

K = constante de equilíbrio de Henry, mmol/g.kPa

K_i = constante de equilíbrio de adsorção

Capítulo 3

K_i^0 = parâmetro exponencial da constante de equilíbrio, kg/mol.kPa

m = massa adsorvida, kg

m_s = massa de adsorvente conectada a microbalança, g

M_W = peso molecular do gás, (kg/mol)

n_i = parâmetro de heterogenidade do modelo de Toth

P = pressão, kPa

P_c = pressão crítica, atm

q_i = concentração da fase adsorvida absoluta, mol/kg

q_{exc} = concentração da fase adsorvida em excesso, mol/kg

q_m = concentração máxima da fase adsorvida, mol/kg

q^* = concentração da fase adsorvida no equilíbrio, mol/kg

$\bar{q}$ = concentração média da fase adsorvida no cristal, mol/kg

$\langle \bar{q} \rangle$ = concentração média da fase adsorvida no extrudado para um cilindro infinito,
mol/kg

Q_{ST} = calor isostérico de adsorção, kJ/mol

r_c = raio das micropartículas, cm

r_p = raio do poro, cm

R = distância ao longo do raio das macropartículas, m

R_g = constante dos gases ideais, 8.314 J/mol.K

R_p = raio do extrudado, m

T = temperatura, K

T_c = temperatura crítica, K

V = volume de adsorvente e adsorbato, m³

V_{ads} = volume da fase adsorvida, m³

V_s = volume de adsorvente obtido pela curva de calibração com hélio, m³

V_c = volume total da célula da microbalança, m^3

W_d = peso da amostra seca, kg

W_{dm} = peso da amostra já seca e pesada, kg

W_h = peso total da amostra pesada na balança analítica, kg

W_{hm} = peso total da amostra pesada na microbalança, kg

W_s = massa usada de adsorvente, kg

Letras Gregas

ε_p = porosidade do pellet

ρ_p = densidade do pellet, kg/m^3

ρ_G = densidade do gás, kg/m^3

ρ_L = densidade líquida do gás no estado de referência, kg/m^3

α_k = factor de separação cinética

τ_p = tortuosidade do pellet

$(-\Delta H_i)$ = calor de adsorção, kJ/mol

Δm = sinal da microbalança, mg

3.10. Referências Bibliográficas

Abdallah, K.; Bourdin, V.; Grenier, P. H.; Malka-Edery, A.; Sun, L. M. Determination of the Kinetic and Thermodynamic Parameters of Adsorption Processes by a Volume Step Thermal Method. *Adsorption*, **2001**, 7, 5-16.

Ackley, M. W; Yang, R. T. Kinetic Separation by Pressure Swing Adsorption: Method of Characteristics Model. *AIChE J.*, **1990**, 36, 1229-1238.

Bae, Y. S.; Kim, K. H.; Lee, C. H. Comparison of Adsorption Equilibrium and Kinetics of Seven Pure Gases in a Carbon Molecular Sieve. In: Separations Technology Topical Conference, AIChE Annual Meeting V.2. Reno, Nevada 678-681, **2001**.

Bar, N. K.; McDaniel, P. L.; Coe, C. G.; Seiffert, G. and Karger, J. Measurement of intracrystalline diffusion of nitrogen in zeolites NaX and NaCaA using pulsed field gradient n.m.r. *Zeolites*, **1997**, 18, 71-74.

Beutekamp, S.; Harting, P. Experimental Determination and Analysis of High Pressure Adsorption Data of Pure Gases and Gas Mixtures. *Adsorption*, **2002** 8, 255-269.

Bhatia, S. K.; Ding, L. P. Vacancy Solution Theory of Adsorption Revisited. *AIChE J.*, **2001**, 47, 2136-2138.

Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. In: Transport Phenomena (2nd edition), Singapore: Wiley International; **2002**.

Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar-FL-USA, **1974**.

Caro, J.; Bulow, M.; Karger, J. Comment on hydrocarbon diffusivity in zeolites. *Chem. Eng. Sci.*, **1980**, 40, 2169-2170.

Chagger, H. K.; Ndaji, F. E.; Sykes, M. L.; Thomas, K. M. Kinetics of Adsorption and Diffusional Characteristics of Carbon Molecular Sieves. *Carbon*, **1995**, 33, 1405-1411.

Chen, Y. D. Ritter, J. A.; Yang, R. T. Adsorption of Gas Mixtures at Elevated Pressures and Temperatures. *Chem. Eng. Sci.*, **1990**, 45, 2877-2894.

Chen, Y. D.; Yang, R. T. Preparation of Carbon Molecular Sieve Membrane and Diffusion of Binary Mixtures in the Membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 3146-3153.

Chihara, K.; Suzuki, M.; Kawazoe, K. Adsorption Rate on Molecular Sieving Carbon by Chromatography. *AIChE J.*, **1978**, 24, 237-246.

Choi, B-U; Choi, D-K; Lee, Y-W; Lee, B-K; Kim, S-H. Adsorption Equilibria of Methane, Ethane, Ethylene, Nitrogen, and Hydrogen onto Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 603-607.

Da Silva, F. A.; Rodrigues A. E. Adsorption equilibria and kinetics for propylene and propane over 13X and 4A zeolite pellets. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2434-2438.

Do, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London, p.66, **1998**.

Dreisbach, F.; Staudt, R.; Keller, J. U. High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon. *Adsorption*, **1999**, 5, 215-227.

Dreisbach, F.; Seif, R. and Losch, H. W. Adsorption Equilibria of CO/H₂ with a Magnetic Suspension Balance. Purely gravimetric measurement. *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2003**, 71, 73-82.

Frère, M.G.; De Weireld, G. F. High-Pressure and High-Temperature Excess Adsorption Isotherms of N₂, CH₄, and C₃H₈ on Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, 47, 823-829.

Grande, C. A.; Gigola, C.; Rodrigues, A. E. Propane-Propylene Binary Adsorption on Zeolite 4A, *Adsorption*, **2003**, 9, 321-329.

Grande, C. A.; Araujo, J. D. P.; Cavenati, S.; Firpo, N.; Basaldella, E.; Rodrigues, A. E. New PI-Complexation Adsorbents for Propane/Propylene Separation, *Langmuir*, **2004**, 20, 5291-5297.

Habgood, H. W. The Kinetics of Molecular Sieve Action. Sorption of Nitrogen-Methane Mixtures by Linde Molecular Sieve 4A. *Can. J. Chem.*, **1958**, 36, 1384-1397.

Hyun, S. H.; Danner, R. P. Equilibrium Adsorption of Ethane, Ethylene, Isobutane, Carbon Dioxide, and Their Binary Mixtures on 13X Molecular Sieves. *J. Chem. Eng. Data*, **1982**, 27, 196-200.

Jayaraman, A.; Chiao, A. S.; Padin, J.; Yang, R. T.; Munson, C. L. Kinetic Separation of Methane/Carbon Dioxide by Molecular Sieve Carbons. *Sep. Sci. & Tech.*, **2002**, 37, 2505-2528.

Kapoor, A.; Yang R. T. Kinetic Separation of Methane/Carbon Dioxide by Adsorption on Molecular Sieve Carbon. *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 44, 1723-1733.

Ma, Y.,H.; Sun, W.; Bhandarkar, M.; Wang, J.; Miller, G. W. Adsorption and diffusion of nitrogen, oxygen, argon, and methane in molecular sieve carbon at elevated pressures. *Separations Technology*, **1991**, 1, 90-98.

Malbrunot, P.; Vidal, D.; Vermesse, J. Adsorbent Helium Density Measurement and Its Effect on Adsorption Isotherms at High Pressure. *Langmuir*, **1996**, 13, 539-544.

Murata, K.; Kaneko, K. Nano-range interfacial layer upon high-pressure adsorption of supercritical gases. *Chem. Phys. Letters*, **2000**, 321, 342-348.

Murata, K.; Kaneko, K.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S. Pore structure of single-wall carbon nanohorn aggregates. *Chem. Phys. Letters*, **2000**, 331, 14-20.

Murata, K.; Miyawaki, J.; Kaneko, K. A simple determination method of the absolute adsorbed amount for high pressure gas adsorption. *Carbon*, **2002**, 40, 425-428.

Nitta, T.; Shigetomi, T.; Kuro-Oka, M.; Katayama, T. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for homogeneous surface. *J. Chem. Eng. Japan*, **1984**, 17, 39-45.

Prasetyo, I.; Do, D. D. Adsorption Rate of Methane and Carbon by the Semi-batch Constant Molar Flow Rate Method. *Chem.Eng.Sci.*, **1998**, 53, 3459-3467.

Qinglin, H.; Farooq, S.; Karimi, I. A. Identification of Transport Mechanism in Adsorbent Micropores from Column Dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 1098-1106.

Qinglin, H.; Sundaram, S. M.; Farooq, S. Revisiting Transport of Gases in the Micropores of Carbon Molecular Sieves. *Langmuir*, **2003**, 19, 393-405.

Rege, S. U.; Yang, R. T.; Buzanowski, M. A. Sorbents for air prepurification in air separation. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 4827-4838.

Rege, S. U.; Yang, R. T.; Kangyi, Q.; Buzanowski, M. A. Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, 2745-2759.

Reich, R.; Ziegler, W. T.; Rogers, K. A. Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene Gases and Their Binary and Ternary Mixtures and Carbon Dioxide on Activated Carbon at 212-301 K and Pressures to 35 Atmospheres. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1980**, 19, 336-344.

Reid, C.R.; Thomas, K. M. Adsorption of Gases on a Carbon Molecular Sieve Used for Air Separation: Linear Adsorptive as Probes for Kinetic Selectivity. *Langmuir*, **1999**, 15, 3206-3218.

Rolniak, P. D.; Kobayashi, R. Adsorption of Methane and Several Mixtures of Methane and Carbon Dioxide at Elevated Pressures and Near Ambient Temperatures on 5A and 13X Molecular Sieves by Tracer Perturbation Chromatography. *AIChE J.*, **1980**, 26, 616-625.

Rutherford, S. W.; Coons, J. E. Adsorption dynamics of carbon dioxide in molecular sieving carbon. *Carbon*, **2003**, 41, 405-411.

Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York, **1984**.

Ruthven, D. M.; Raghavan, N. S.; Hassan, M. M. Adsorption and Diffusion of Nitrogen and Oxygen in a Carbon Molecular Sieve. *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, 41, 1325-1332.

Schalles, D. G.; Danner, R. P. Adsorption of Oxygen and Nitrogen on Carbon Molecular Sieve Type 3A. In: Adsorption and Ion Exchange, AIChE Symposium Series, **1988**, 84(264), 83-88.

Schröter, H. J.; Jüntgen, H. Gas Separation by Pressure Swing Adsorption Using Carbon Molecular Sieves. In: Adsorption: Science and Technology, NATO ASI Series (Rodrigues, LeVan and Tondeur editors), Netherlands: Kluwer Academic Publishers; **1988**.

Shen, D.; Bülow, M.; Lemcoff, N. Mechanisms of Molecular Mobility of Oxygen and Nitrogen in Carbon Molecular Sieves. *Adsorption*, **2003**, 9, 295-302.

Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E. Multisite Langmuir Model Applied to the Interpretation of Sorption of n-Paraffins in 5A Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 2432-2438.

Siperstein, F. R.; Myers, A. L. Mixed-Gas Adsorption. *AIChE J.*, **2001**, 47, 1141-1159.

Sircar, S. Influence of Adsorbate Size and Adsorbent Heterogeneity on IAST. *AIChE J.*, **1995**, 41, 1135-1145.

Sircar S. Measurement of Gibbsian Surface Excess. *AIChE J.*, **2001**, 47, 1169-1176.

Siriwardane, R. V.; Shen, M-S.; Fisher, E. P. Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels*, **2001**, 15, 279-284.

Srinivasan, R.; Auvil, S. R.; Schork J. M. Mass transfer in carbon molecular sieves – an interpretation of Langmuir kinetics. *Chem. Eng. J.*, **1995**, 57, 137-144.

Talu, O. Needs, Status, Techniques and Problems with Binary Gas Adsorption Experiments, *Adv. Col. Interf. Sci.*, **1998**, 76-77, 227-269.

Tien, C. Adsorption calculations and modeling. Butterworth-Heinemann, **1994**.

Toth J. State equations of the solid – gas interface layers. *Acta Chim Acad. Sci Hung.*, **1971**, 69, 311-328.

Triebe, R. W.; Tezel, F. H.; Khulbe, K. C. Adsorption of methane, ethane and ethylene on molecular sieve zeolites. *Gas. Sep. Pur.*, **1996**, 10, 81-84.

Ustinov, E. A.; Do, D. D.; Herbst, A.; Staudt, R.; Harting, P. Modeling of Gas Adsorption Equilibrium over a Wide Range of Pressure. A Thermodynamic Approach Based on Equation of State. *J. Coll. & Interf. Sci.*, **2002**, 250, 49-62.

Valenzuela, D.; Myers A. Adsorption Equilibrium Data Handbook; Prentice Hall, **1989**.

Vermesse, J.; Vidal, D.; Malbrunot, P. Gas Adsorption on Zeolites at High-Pressure. *Langmuir*, **1996**, 12, 4190-4196.

Separação de misturas CH₄/CO₂/N₂ por Processos Adsorptivos

Dissertação apresentada para a
UNIVERSIDADE DO PORTO
Para o grau de Doutor em Engenharia Química
por
Simone Cavenati

Orientador: Prof. Alírio E. Rodrigues
Co-Orientador: Dr. Carlos A. Grande
LSRE – Laboratório de Processos de Separação e Reação
Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto

26 de Abril de 2005.

Resumo

O processo de adsorção por modulação de pressão com camadas de adsorventes (LPSA, “Layered Pressure Swing Adsorption”) foi estudado para efectuar a separação ternária $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{N}_2$, aplicado ao Gás Natural contaminado. Utilizaram-se duas camadas de adsorventes, a primeira composta por zeólito 13X (CECA) e a segunda por CMS 3K-161 (Takeda Corp.). O dióxido de carbono é removido da mistura na camada inicial de zeólito e posteriormente o azoto é separado do metano na última camada. O processo de LPSA apresenta-se como uma variante tecnológica aplicada a campos de gás natural de pequenos e médios caudais. O processo oferece a possibilidade de reduzir o equipamento necessário para purificar o metano sem necessidade de recomprimir o produto.

O equilíbrio de adsorção dos gases puros foi medido na microbalança Rubotherm instalada durante a execução deste trabalho, tendo-se utilizado pressões dos componentes puros até 5000 kPa. Por este motivo foi necessário fazer uma correcção do efeito da impulsão para obter a quantidade adsorvida absoluta. Ambos os adsorventes são mais selectivos para o CO_2 , seguido de CH_4 e finalmente o N_2 . A 308 K e 550 kPa, as quantidades adsorvidas sobre o zeólito foram: $q_{\text{CO}_2} = 5.38 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.85 \text{ mol/kg}$ e $q_{\text{N}_2} = 0.97 \text{ mol/kg}$; no CMS obteve-se $q_{\text{CO}_2} = 2.96 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.73 \text{ mol/kg}$ e $q_{\text{N}_2} = 0.91 \text{ mol/kg}$. Estudos de cinética de adsorção dos três gases sobre CMS foram efectuados. Observou-se que a difusão foi controlada pela resistência no microporo assim como pela resistência na barreira da boca do microporo. Este efeito foi observado para o metano e o azoto, não se tendo verificado para o dióxido de carbono. Os coeficientes de difusão nos microporos (D_{μ}/r_c^2) e na barreira (k_b) a 308 K são: $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CH}_4} = 2.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CO}_2} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{N}_2} = 4.99 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; e $(k_b)_{\text{CH}_4} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $(k_b)_{\text{N}_2} = 6.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A separação binária $\text{CH}_4\text{--N}_2$ por PSA utilizando CMS 3K-161 como adsorvente foi estudada. As experiências de PSA foram realizadas com um ciclo do tipo Skarstrom, em diferentes condições operatórias, para separar uma mistura de metano (80%) – azoto (20%). Para aumentar a pureza do produto foram feitas experiências com pressurização em contra-corrente com o produto. Com esta configuração de ciclo conseguiu-se obter uma pureza superior a 90 % e uma recuperação inferior a 50 %.

Posteriormente, estudou-se o processo de PSA para remoção de CO_2 da mistura ternária CH_4 (60%) – CO_2 (20%) – N_2 (20 %), tendo-se utilizado o zeólito 13X. Para uma corrente de metano isenta de CO_2 obteve-se uma recuperação de 27 %. Quando o objectivo é reduzir o CO_2 até menos de 2 %, pode-se aumentar o tempo da etapa de alimentação para melhor utilização do leito. Foram obtidas purezas de metano superiores a 98 %, com uma recuperação de produto até 80 %.

Finalmente, foi estudado o processo de LPSA com um ciclo do tipo Skarstrom com quatro etapas: pressurização co-corrente, alimentação, *blowdown* e purga com metano. Com este ciclo, a separação da mistura CH_4 (70%) – CO_2 (20%) – N_2 (10%) foi realizada, obtendo-se uma pureza de metano de 90.5 %, com uma recuperação de 41.4 %. A etapa de pressurização com metano foi realizada também em contra-corrente, para a mistura CH_4 (60%) – CO_2 (20%) – N_2 (20%). Foram realizadas experiências a duas temperaturas diferentes e com diferentes razões de comprimentos de camadas de adsorventes. Para um determinado conjunto de variáveis de operação (caudal, tempo de etapas e pressões de alimentação e *blowdown*) obteve-se sempre um máximo de pureza com um comprimento de camada de zeólito de 0.25 m com 0.55 m de CMS. A pureza de metano obtida nestas experiências foi de 85.2 % com 51.6 % de recuperação. A 323 K, obteve-se também um máximo de pureza de 88.5 % com 65.0 % de recuperação, o que indica uma melhoria de aproximadamente 3 % na pureza para um mesmo ciclo operado a temperatura ambiente (300-302 K). O fraco desempenho do processo para separar a mistura ternária deve-se fundamentalmente às dificuldades na separação $\text{CH}_4\text{--N}_2$ onde é necessário melhorar as propriedades de adsorção do adsorvente a utilizar.

Abstract

The Layered Pressure Swing Adsorption (LPSA) process was studied to perform the ternary separation of $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{N}_2$, applied for contaminated Natural Gas. Two layers of adsorbents were used: to separate the carbon dioxide it was used an initial layer of zeolite 13X (CECA) and afterwards for separation of nitrogen from methane it was used a layer of CMS 3K (Takeda Corp.). The LPSA process is presented as a technological variation applied to small and medium flowrate fields of natural gas. This process offers the possibility of diminish the necessary equipment for methane purification without need of product recompression.

Adsorption equilibrium of pure gases was measured with a Rubotherm microbalance installed during the execution of this work. Adsorption equilibrium of pure gases was measured to pressures up to 5000 kPa, reason why it was necessary to make a correction of the buoyancy effect to obtain the absolute amount adsorbed. In the two adsorbents, the more adsorbed gas was CO_2 followed by CH_4 and finally N_2 . At 308°K and 550 kPa, the amounts adsorbed on the zeolite 13X were: $q_{\text{CO}_2} = 5.38 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.85 \text{ mol/kg}$ and $q_{\text{N}_2} = 0.97 \text{ mol/kg}$, and on the CMS 3K-161 were: $q_{\text{CO}_2} = 2.96 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.73 \text{ mol/kg}$ and $q_{\text{N}_2} = 0.91 \text{ mol/kg}$. The kinetics of adsorption of the three gases in the CMS 3K (Takeda Corp.) was studied. It was observed that the diffusion was controlled by the resistance in the micropore but also by the resistance in the barrier at the mouth of the micropore. This effect has been observed for methane and nitrogen, however was not observed for carbon dioxide. The coefficients of diffusion at 308°K are: $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CH}_4} = 2.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CO}_2} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{N}_2} = 4.99 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $(k_b)_{\text{CH}_4} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $(k_b)_{\text{N}_2} = 6.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

The binary separation of $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ by PSA was studied using CMS 3K as adsorbent. PSA experiments were carried out with a Skarstrom cycle to separate methane (80 %) – nitrogen (20 %) mixture with different operating conditions. To increase the product purity, experiments with counter-current pressurization were performed. With this cycle configuration purity > 90 % was obtained, but with a recovery smaller than 50%.

The removal of CO_2 from the ternary mixture CH_4 (60 %) – CO_2 (20%) – N_2 (20 %) using zeolite 13X (CECA) was also studied. A stream of methane free of CO_2 was obtained with a recovery of 27%. If it is pretended to reduce the CO_2 to 2 %, the feed step can be increased for a better usage of the column. Methane purities higher than 98 % were obtained with a product recovery up to 80 %.

Finally, it was studied the LPSA process with a Skarstrom cycle with four steps: co-current pressurization, feed, blowdown and purge with methane. With this cycle the separation of the mixture CH_4 (70%) – CO_2 (20%) – N_2 (10%) was studied experimentally, obtaining a methane purity of 90.5% with a recovery of 41.4%. Changing to counter-current pressurization with methane, the mixture CH_4 (60%) – CO_2 (20%) – N_2 (20%) was studied. Experiments were performed at two different temperatures and with different ratios of lengths of adsorbent layers. For a determined set of operating variables (flowrate, step times and feed and blowdown pressures), a maximum of purity was always obtained with a length of the zeolite layer of 0.25m of zeolite 13X with 0.55m of CMS 3K. Methane purity obtained in these experiments was 85.2 % with 51.6 % recovery. At 323 K it was also observed a maximum in the purity of 88.5 % with 65.0 % of recovery, which indicates an improvement of 3 % in the purity, against the same cycle operated at ambient temperature (300-302 K). The weak performance of the process to separate this ternary mixture is fundamentally due to the difficulties in the $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ separation, where it is required to improve the adsorption properties of the adsorbent to be used.

Résumé

Le procédé d'adsorption par modulation de pression avec couches d'adsorbants (LPSA, "Layered Pressure Swing Adsorption") a été étudié pour effectuer la séparation ternaire du $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{N}_2$, appliqué pour le Gaz Naturel contaminé. Pour séparer le dioxyde de carbone, une couche initiale de zéolithe 13X (CECA) a été utilisée, alors que pour séparer l'azote du méthane, on a eu recours à une couche de CMS 3K (Takeda). Le procédé LPSA est présenté comme une variante technologique appliquée au domaine du gaz naturel pour de faibles et moyens débits. Ce procédé offre la possibilité de diminuer l'équipement nécessaire pour purifier le méthane sans pour autant comprimer le produit.

Les mesures d'équilibre de gaz purs ont été faites avec une microbalance Rubotherm installée lors de la réalisation de cette étude. Ces équilibres d'adsorption de gaz purs étant mesurés jusqu'à des pressions de 5000 kPa, une correction des effets de flottabilité fut indispensable afin d'obtenir une quantité adsorbée absolue. Dans les deux adsorbants, le gaz le plus adsorbé fut le CO_2 suivi du CH_4 et enfin le N_2 . A 308°K et à 550 kPa, les quantités adsorbées sur la zéolithe 13X furent : $q_{\text{CO}_2} = 5.38 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.85 \text{ mol/kg}$ et $q_{\text{N}_2} = 0.97 \text{ mol/kg}$, alors que sur le CMS 3K-161, on a obtenu $q_{\text{CO}_2} = 2.96 \text{ mol/kg}$, $q_{\text{CH}_4} = 1.73 \text{ mol/kg}$ et $q_{\text{N}_2} = 0.91 \text{ mol/kg}$. La cinétique d'adsorption des trois gaz sur le CMS 3K a été étudiée, et il fut observé que la diffusion était contrôlée par la résistance dans les micropores mais également par celle présente dans la barrière à l'entrée des micropores. Cet effet a été constaté pour le méthane et l'azote sur le CMS 3K, mais pas pour le dioxyde de carbone. Les coefficients de diffusion à 308 K sont: $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CH}_4} = 2.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{CO}_2} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $(D_{\mu}/r_c^2)_{\text{N}_2} = 4.99 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $(k_b)_{\text{CH}_4} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $(k_b)_{\text{N}_2} = 6.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Une étude a été faite de la séparation binaire $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ par PSA, en utilisant le CMS 3K comme adsorbant. Des expériences de PSA ont été réalisées pour séparer le méthane (80%) de l'azote (20%) à différentes conditions opératoires. Ces expériences ont été mises en place avec un cycle de type Skarstrom. Pour augmenter la pureté du produit on a décidé de mener des expériences avec pressurisation en contre courant avec le produit. Avec cette configuration de cycle on arrive à obtenir une pureté > 90 % mais avec une récupération inférieure à 50 %.

Par ailleurs, on a également étudié le déplacement du CO_2 du mélange ternaire CH_4 (60 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (20 %) en utilisant de la zéolithe 13X (CECA). Un courant de méthane dépourvu de CO_2 fut obtenu avec une récupération de 27 %. En réduisant le CO_2 à moins de 2 %, on a pu augmenter le temps de l'alimentation et utiliser au mieux le lit. On est alors arrivé à des puretés de méthane supérieures à 98 % avec une récupération de produit atteignant 80 %.

Enfin on a étudié le procédé LPSA avec un cycle de type Skarstrom, mettant en œuvre quatre étapes : pressurisation co-courant, alimentation, blowdown et purge au méthane. Avec ce cycle, on a réalisé expérimentalement la séparation du mélange CH_4 (70 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (10 %) en obtenant une pureté de méthane de 90,5 % et une récupération de 41,4 %. En remplaçant par une pressurisation à contre courant avec du méthane, on a étudié le mélange CH_4 (60 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (20 %). On a réalisé des expériences à deux températures différentes et avec différents taux de compression des couches d'adsorbants. Pour un ensemble déterminé de variables opératoires (débits, temps d'étape, pression d'alimentation, et blowdown) on obtint toujours le maximum de pureté en méthane avec une compression de couche de 0,25 m pour la zéolithe 13X et 0,55 m pour le CMS 3K. La pureté obtenue fut de 85,2 % avec une récupération de 51,6 %. A 323K, on a également obtenu une pureté de 88,5 % avec 65,0 % de récupération, ce qui indique une amélioration d'environ 3% en pureté par rapport à un même cycle opéré à température ambiante (300-302°K). La faible performance du procédé pour séparer les mélanges ternaires, réside dans la difficulté de séparer $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ pour lequel il est nécessaire d'améliorer les propriétés des adsorbants qui seront utilisés.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao professor Alírio Rodrigues pela oportunidade de estar aqui, e pela sua disponibilidade, tanto durante o esclarecimento de dúvidas, como em convívio.

Também queria agradecer e mostrar toda a minha gratidão ao meu querido e amado Carlinhos, que tanto apoio, carinho e ajuda me deu durante esses 5 anos de trabalho.

A minha querida família no Brasil, mãe (Joceli), pai (Luiz), irmã (Susana), cunhado (Werner) e sobrinhos (Theo e Bia), pois sem o carinho e a força constante deles, talvez eu nem estivesse em Portugal.

A querida princesinha Eugenia Giovanna, minha alegria constante e razão de viver.

Aos professores do LSRE pela disponibilidade e pelo apoio, em particular a Dra. Eugénia Macedo e ao Dr. José Loureiro.

Um agradecimento ao pessoal do departamento de Eng. Química e secretaria de pós-graduação, pela simpatia e pela ajuda sempre oferecida de bom grado, em especial a Dona Maria José, Dona Rosa, Sr. Meirelles, Dona Branca, Carla, Susana Cruz, entre outros.

Gostaria também de agradecer aos meus colegas de trabalho em geral, em especial a Diana, Ana Mafalda, Celina, Isabel, Marta, Ganesh, Daniel, Susana, Ricardo, Jorge, Eduardo, Christopher, Regina, Vera, Avelino, Eloane, Miguel, pela vossa demonstração de amizade, tanto nos bons como nos maus momentos.

Um agradecimento especial à minha família portuguesa, com quem dividi tão bons e divertidos momentos ao longo desses anos, um beijo grande aos meus queridos: Joyce, Alneu, Diana, Epitácio, Gabi (Cecília e Bia), Carol e Luís.

A Dona Amália e Sofia que tão gentilmente me receberam em sua casa durante os meus dois primeiros meses em Portugal.

Aos meus queridos familiares e amigos do Brasil, que mesmo de longe, sempre estiveram presentes através da troca de mails e telefonemas.

A Universidade do Porto, pelas suas instalações e serviços prestados ao longo desse trabalho: CICA, STM, Biblioteca, Cantina, Limpeza, etc...

Agradeço a Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Fundo Social Europeu, pelo suporte financeiro através da bolsa SFRH/BD/1457/2000. Ao Governo Português e ao FEDER, pelo projecto POCTI/1999/EQU/32654. Agradeço também a bolsa ALFA NSPnet ALR/B7-3011.94.04-6.0018.9, com que dei início a este trabalho.

As empresas CECA, Carbotech, Calgon Carbon e Takeda, que tão gentilmente ofereceram os adsorventes por mim utilizados neste trabalho.

As companhias Ar Líquido (Sr. Brandão Fortuna, Sra. Susana Pinto), Paralab (Rui Soares), Elnor (Sr. Adão Araújo, João Carvalheira, Sr. Moreira), pela vossa atenção e ajuda prestada no esclarecimento de dúvidas para a compra de material, durante a execução deste trabalho.

Obrigado a DEUS, acima de tudo.

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Résumé	iii
Agradecimentos	iv
Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Gás Natural	2
1.3 Purificação por processo PSA (Pressure Swing Adsorption)	13
1.4 Objectivos	17
1.5 Referências Bibliográficas	19
Capítulo 2. Selecção do Adsorvente	25
2.1 Introdução	25
2.2 Carvão activado	27
2.3 Peneira molecular de carbono	32
2.4 Zeólitos	36
2.5 Outros Adsorventes	41
2.6 Novos Adsorventes	43
2.7 Escolha do Adsorvente	46
2.8 Referências Bibliográficas	47
Capítulo 3. Equilíbrio e Cinética de Adsorção dos Gases CH₄/CO₂/N₂	
sobre Adsorventes Comerciais: teoria e experimentos	59
3.1 Adsorção de Gases a Altas Pressões	59
3.2 Isotérmicas de Adsorção	64

3.3	Cinética de Adsorção	67
3.4	A constante de Henry e o Calor Isostérico de Adsorção	71
3.5	Parte Experimental	72
a	Materiais e Reagentes	72
b	Equipamento Experimental	75
c	Procedimento Experimental	83
3.6	Resultado das Isotérmicas de Equilíbrio	86
3.7	Resultados da Cinética de Adsorção	99
3.8	Conclusões	109
3.9	Nomenclatura	111
3.10	Referências Bibliográficas	113
 Capítulo 4. Separação de Metano e Azoto por Adsorção com		
	Modulação de Pressão (PSA)	121
4.1	Introdução	121
4.2	Modelo Teórico	125
4.3	Parte Experimental	136
4.4	Experiências em leito fixo	140
4.5	Experiências de PSA	146
4.5.1	<i>Definição do ciclo de PSA</i>	146
4.5.2	<i>Exemplo de uma experiência de PSA</i>	147
4.5.3	<i>Melhorias no processo de PSA</i>	151
4.5.4	Ciclo de PSA alternativo: pressurização contra-corrente	156
4.6	Conclusões	160
4.7	Nomenclatura	161
4.8	Referências Bibliográficas	164

Capítulo 5. Separação de Dióxido de Carbono, Metano e Azoto por

Adsorção com Modulação de Pressão (PSA)	169
5.1 Introdução	169
5.2 Modelo Teórico	172
5.3 Parte Experimental	172
5.4 Experiências em leito fixo	174
5.5 Experiências de PSA	178
5.6 Conclusões	188
5.7 Nomenclatura	188
5.8 Referências Bibliográficas	189

Capítulo 6. Separação de Metano, Dióxido de Carbono e Azoto por

Adsorção com Modulação de Pressão Multicamadas (LPSA)	193
6.1 Introdução	193
6.2 Modelo Teórico	199
6.3 Parte Experimental	202
6.4 Experiências em leito fixo	204
6.5 Experiências de LPSA com pressurização co-corrente	210
6.6 Experiências de LPSA com pressurização contra-corrente	214
6.7 Conclusões	226
6.8 Nomenclatura	227
6.9 Referências Bibliográficas	228

Capítulo 7. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

7.1 Conclusões	233
7.2 Sugestões para Trabalho Futuro	237
7.3 Referências Bibliográficas	240

Capítulo 4. Separação de Metano e Azoto por Adsorção com Modulação de Pressão (PSA)

Os dados de equilíbrio e cinética na peneira molecular de carbono apresentados anteriormente são utilizados neste capítulo para modelar o comportamento de uma unidade de PSA (“Pressure Swing Adsorption”) para separação das misturas metano / azoto. Os resultados obtidos foram validados com experiências na unidade existente no laboratório.

4.1. Introdução

O metano é um combustível valioso e tem algumas vantagens em comparação com outros combustíveis: é limpo na queima e tem um custo mais baixo que outros combustíveis como petróleo bruto, gasolina ou diesel, por exemplo.

No campo do meio ambiente ao usar metano em lugar de gasolina, reduzem-se as emissões de gases com efeito estufa CO, CO₂ e SO₂ que são de 97, 24 e 90 %, respectivamente.

A principal fonte de metano é o gás natural (NG). Actualmente, o NG fornece um quarto da energia necessária nos lares, comércio, veículos, indústrias e plantas de energia de todo mundo. O consumo de NG a nível mundial é esperado crescer em 50 por cento nos próximos 20 anos (Cummins Westport Homepage).

Uma fonte de metano alternativa é o gás de aterro ou biogás (LFG) (Knaebel e Reinhold, 2003). Quando o LFG é colectado acima da pressão atmosférica, uma quantidade muito baixa de azoto e oxigênio é encontrada. Este LFG é composto principalmente de metano e dióxido de carbono (Kapoor e Yang, 1989). Para aumentar o rendimento do aterro, o LFG é colectado a pressões abaixo da atmosférica, permitindo

que mais ar penetre no solo e libere mais azoto no gás de produto (o oxigénio é consumido aerobicamente) com quantidades de até 20 %.

Para poder introduzir metano numa rede de distribuição, é necessário retirar ou controlar o nível de compostos que afectam a qualidade do produto. O poder calorífico superior do metano de gasoducto tem que ser de 8.800-10.200 kcal/m³. No caso do NG ou LFG contaminado com azoto, este valor é inferior e tem que ser melhorado com a remoção de azoto para poder ser transportado em gasodutos. Para o metano atingir esse valor energético, uma possibilidade é definir uma quantidade de dióxido de carbono inferior a 2 % (para prevenir a corrosão do equipamento e do gasoducto) e quantidade de inerte (azoto ou hélio) inferior a 4 %.

O azoto é o maior problema em muitos campos de NG; i.e., 16 % das reservas dos Estados Unidos da América (EUA) estão contaminadas com quantidades mais altas de azoto que o necessário por especificações de transporte em gasoductos. Alguns campos não podem ser explorados por causa de constricções económicas na remoção do azoto e a maioria das explorações com este problema, misturam a corrente contaminada com outras de baixa concentração de inerte (“blending”) para cumprir com as especificações.

Industrialmente, a separação da mistura metano-azoto é praticada por destilação criogénica, só em campos de gás natural onde grandes quantidades de fluxo estão disponíveis e o hélio pode ser obtido como um subproduto. O processo de destilação criogénica está limitado a uma pressão máxima de 2757 kPa (devido a pressão crítica da mistura metano - azoto) e normalmente é feito a temperaturas por volta de 223°K (MacKenzie et al., 2002). Neste processo, o gás de entrada passa por um turbo-expansor onde é esfriado até 223°K, e depois parte para uma ou várias colunas de destilação em série. Para conteúdos de azoto menores a 50 %, o arranjo de duas colunas oferece o

compromisso de menor quantidade de consumo de energia e recuperação de 98 % do metano com 3 % de azoto no produto.

A separação de misturas de gás por Adsorção por Modulação de Pressão (PSA) emergiu como uma tecnologia muito bem sucedida e ganhou larga aceitação comercial nos últimos anos. É comercialmente aplicada em separação de n-iso parafinas (Silva e Rodrigues, 1998), purificação de hidrogênio (Ruthven et al., 1994), produção de azoto do ar usando peneiras moleculares de carbono (Ruthven et al., 1986; Schröter e Jüntgen, 1988) e recuperação de oxigênio em hospitais e aviões (Teague e Edgar, 1999; Jee et al., 2001).

Geralmente é aceite que a separação da mistura metano-azoto é muito difícil devido à selectividade baixa dos adsorventes. Mesmo quando muitos adsorventes comerciais foram testados para esta separação, a maioria deles (particularmente zeólitos e carvões activados) adsorvem mais metano que azoto (Habgood, 1958; Chihara et al., 1978; Ma et al., 1991; Vyas et al., 1994). Um processo que use um destes adsorventes vai conduzir à obtenção do produto (metano purificado) à baixa pressão exigindo uma etapa adicional de recompressão.

Um novo grupo de peneiras moleculares titanossilicatos (nomeado ETS, titanossilicatos da Engelhard) permite a exclusão total da molécula de metano (Engelhard, 2001). Este novo processo está operativo desde 2001, que usa titanossilicatos com tamanho de poros ajustados (modificada ETS-4, nomeada Molecular Gate ®) para se obter metano com menos de 4 % de azoto (qualidade de gasoduto) com mais de 90 % de recuperação, para uma alimentação (matéria prima) tendo 18% de azoto (Daiminger e Lind, 2004).

As peneiras moleculares de carbono (CMS) podem oferecer uma selectividade cinética significativa entre compostos de tamanhos e propriedades semelhantes. No caso

da mistura metano – azoto, a molécula de azoto tem um diâmetro cinético de 3,6 Å enquanto o diâmetro da molécula de metano é 3,8 Å. Embora a diferença seja pequena, os poros de uma peneira molecular de carbono podem ser parcialmente obstruídos resultando num tamanho intermediário para inibir ou adiar a adsorção de metano.

Algumas aplicações onde a CMS está sendo utilizada são na separação de oxigênio-azoto (Ruthven et al., 1986; Srinivasan et al., 1995; Shen et al., 2003) e na separação de metano e dióxido de carbono (Jayaraman et al., 2002; Qinglin et al., 2003). Também é usado na recuperação de dióxido de carbono do gás de conversão na produção do aço (Schröter e Jüntgen, 1988).

Diferentes peneiras moleculares tem sido analisadas para separar esta mistura (Yang, 2003; Chihara et al., 1978; Habgood, 1958; Ma et al., 1991; Qinglin et al., 2003), e alguns trabalhos podem ser encontrados especificamente em processos de PSA usando peneiras moleculares de carbono (Ackley e Yang, 1990; Fatehi et al., 1995). Ackley e Yang usaram uma mistura equimolar e um ciclo de Skarstrom obtendo 80 % de pureza com 55 % de recuperação (Ackley e Yang, 1990). Noutro trabalho, uma melhoria até 96 % de pureza e 76 % de recuperação de metano foi obtida ao processar misturas contendo 92 e 60 % de metano equilibrado com azoto (Fatehi et al., 1995).

O ponto desafiante de um processo PSA nesta separação é que o tamanho das moléculas envolvidas é muito próximo e têm características energéticas muito semelhantes. O uso de uma CMS com um diâmetro médio de tamanho do poro correcto pode permitir exclusão parcial da molécula maior (metano) com adsorção selectiva de azoto. Do equilíbrio de adsorção e dos dados cinéticos previamente determinados no capítulo 3, podemos concluir que na CMS 3K da Takeda a separação é controlada cineticamente. Nesta separação o metano é o produto leve que deve ser recuperado na

etapa da alimentação no topo da coluna, evitando então a etapa de recompressão que é necessária na destilação criogénica ou nos adsorventes onde o metano é retido no leito.

O ciclo estudado neste capítulo para a separação metano – azoto é do tipo Skarstrom que abrange: pressurização, alimentação (250–500 kPa), *blowdown* contra-corrente (10–50 kPa) e purga contra-corrente com produto (10–50 kPa). Utilizou-se uma composição de alimentação com 80 % de metano e 20 % de azoto, como exemplo, e as temperaturas de alimentação, purga e pressurização foram de 308°K. A modelagem do processo de PSA foi feita com os parâmetros de equilíbrio e cinética de adsorção de gases puros apresentados no Capítulo 3 e os resultados foram validados com experiências de PSA obtidos em uma unidade de PSA já existente no LSRE (Da Silva, 1999) onde se tem incluído um detector TCD para medir o fluxo molar de azoto a saída da coluna.

4.2. Modelo Teórico

Quando o equilíbrio de adsorção e as propriedades cinéticas são determinadas, o comportamento de uma mistura binária de metano e azoto num leito fixo pode ser previsto. Com este propósito, os balanços de massa, energia e quantidade de movimento foram usados. Todas as equações usadas nesta tese estão detalhadas neste capítulo. Este modelo já foi validado para separação de misturas de propano e propileno (Da Silva, 1999; Grande e Rodrigues, 2004).

Um modelo para descrever as curvas de ruptura de dióxido de misturas de gases, e do processo PSA é apresentado. O balanço de energia é incluído, devido ao possível comportamento não isotérmico da unidade, além do coeficiente de dispersão axial da fase gasosa. O balanço de momento também é apresentado devido à variação da velocidade ao longo da coluna.

As hipóteses consideradas para o modelo são as seguintes:

- 1- Comportamento de gás ideal;
- 2- A transferência de massa, energia e momento na direção radial da coluna são desprezíveis, e apenas a coordenada axial é considerada;
- 3- As resistências no meso e macroporo são unidas em um único parâmetro, a difusividade no macroporo que é obtida com a difusão de Knudsen e a difusão molecular via equação de Bosanquet;
- 4- As equações de difusão no macroporo e microporo são descritas pelo modelo bi-LDF (“linear driving force”) em vez do balanço de massa detalhado nos macroporos e nos cristais. Ambos os valores das difusividades no macroporo e microporo não são função da concentração da fase adsorvida;
- 5- O modelo de resistência duplo distribuído (transferência de massa na barreira e resistência no microporo) é utilizado;
- 6- A porosidade é constante em toda coluna.

O modelo assumido para as curvas de ruptura é descrito pelas seguintes equações (balanços de massa, energia e movimento).

O balanço de massa do componente i na coluna é:

$$\varepsilon_c \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_c D_{ax} C_T \frac{\partial y_i}{\partial t} \right) - \frac{\partial (u C_i)}{\partial z} - (1 - \varepsilon_c) \frac{a k_{fi}}{Bi_i + 1} (C_i - \bar{c}_i) \quad (4.1)$$

onde C_i é a concentração do componente i na fase gás, D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial, u é a velocidade superficial, ε_c é a porosidade da coluna, y_i é a fracção molar do componente i , k_i é a resistência à transferência de massa no filme, $Bi_i = R_p k_{fi} / (5 \varepsilon_p D_{p,i})$ é o número de Biot do componente i e $\bar{c}_i$ é a concentração média do componente i nos macroporos, enquanto C_T é a concentração total do gás e a é a área específica do pellet.

O balanço de quantidade de movimento é o balanço das forças agindo no volume de controlo referencial. Neste modelo é apenas considerado os termos de queda de pressão e variação de velocidade (devido a adsorção no seio do fluido), o qual são relatados pela equação de Ergun, definida como:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150 \mu_g (1 - \varepsilon_c)^2}{\varepsilon_c^3 d_p^2} u + \frac{1.75 (1 - \varepsilon_c) \rho_g}{\varepsilon_c^3 d_p} |u| u \quad (4.2)$$

onde P é a pressão total, μ_g é a viscosidade do gás, d_p é o diâmetro do pellet, e ρ_g é a densidade do gás.

Como mostrado acima, o modelo LDF é assumido para a transferência de massa da fase gás para os macroporos:

$$\varepsilon_p \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial \langle \bar{q} \rangle}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{15 D_{pi}}{R_p^2} \frac{Bi_i}{Bi_i + 1} (C_i - \bar{c}_i) \quad (4.3)$$

onde D_{pi} é a difusividade do componente i no poro, R_p é o raio do pellet, ρ_p é a densidade da partícula, ε_p é a porosidade do extrudado e $\langle \bar{q} \rangle$ é a concentração média da fase adsorvida no extrudado.

A equação do LDF para os cristais sobre o extrudado é expressa por:

$$\frac{\partial \langle \bar{q} \rangle}{\partial t} = \frac{15 D_{\mu,i}}{r_c^2} (\bar{q}_i^* - \langle \bar{q} \rangle) \quad (4.4)$$

onde $D_{\mu,i}$ é a difusividade do componente i no cristal, r_c é o raio do cristal e $\bar{q}_i^*$ é a concentração da fase adsorvida para o componente i em equilíbrio com a fase gás no estado de equilíbrio.

As peneiras moleculares de carbono apresentam uma estrutura de poro bidispersa, com clara distinção entre as resistências no macroporo e microporo para o transporte dos adsorbatos. Contudo, a resistência controlante para os adsorbatos é

tipicamente a difusão nos microporos (Farooq et al., 2002). O mecanismo de transporte nas peneiras moleculares de carbono não está completamente esclarecido, mas a resistência à difusão pode estar distribuída no poro, na barreira confinada na boca do poro, ou uma combinação das duas anteriores.

Um modelo de LDF para resistências no macroporo e microporo (bi-LDF) foi aplicado em vez do modelo detalhado com resistências no macroporo, no microporo e na barreira da superfície. Note que a constante do LDF para os microporos é calculada usando a difusividade no microporo e a resistência na barreira da superfície. O modelo bi-LDF foi usado em vez do modelo completo para diminuir o tempo computacional, simplificando o modelo a ser utilizado em simulações futuras de PSA. As constantes LDF para este modelo estão mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros para o modelo bi-LDF.

Constante LDF para difusão no macroporo: $K_{p,i} = \frac{15D_{p,i}}{R_p^2}$
Constante do LDF para resistência no microporo: $K_{\mu,i} = \frac{1}{\frac{1}{k_{b,i}} + \frac{r_c^2}{15D_{\mu,i}}}$

O balanço de energia leva em conta as três fases presentes: gás, sólido e parede da coluna. O balanço de energia simplificado da fase gasosa é dado por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c C_T \tilde{C}_v \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - u C_T \tilde{C}_p \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon_c R_g T_g \frac{\partial C}{\partial t} \\ - (1 - \varepsilon_c) a h_f (T_g - T_s) - \frac{2 h_w}{R_w} (T_g - T_w) \end{aligned} \quad (4.5)$$

onde $\tilde{C}_v$ é o calor específico molar a volume constante da mistura de gás, T_g é a temperatura da fase gás, λ é a condutibilidade térmica axial, $\tilde{C}_p$ é o calor específico molar a pressão constante da mistura de gás, R_g é a constante universal dos gases, h_f é o coeficiente de transferência de calor no filme entre a fase gás e a fase sólida, T_s é a temperatura do sólido (extrudado), h_w é o coeficiente de transferência de calor na parede da coluna, R_w é o raio da parede e T_w a temperatura da parede.

O balanço de energia no sólido é expresso por:

$$(1 - \varepsilon_c) \left[\varepsilon_p \sum_{i=1}^n \bar{c}_i \tilde{C}_{vi} + \rho_p \sum_{i=1}^n \langle \bar{q}_i \rangle \tilde{C}_{v,ads,i} + \rho_p \hat{C}_{ps} \right] \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \varepsilon_c) \varepsilon_p R_g T_s \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial T} + \rho_p \sum_{i=1}^n (-\Delta H_i) \frac{\partial \langle \bar{q}_i \rangle}{\partial t} + (1 - \varepsilon_c) a h_f (T_g - T_s) \quad (4.6)$$

onde ρ_p é a densidade do adsorvente, $(-\Delta H_i)$ é o calor de adsorção do componente i e $\hat{C}_{ps}$ é o calor específico do adsorvente.

Finalmente, o balanço de energia na parede pode ser dado por:

$$\rho_w \hat{C}_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w h_w (T_g - T_w) - \alpha_{wl} U (T_w - T_\infty) \quad (4.7)$$

com:

$$\alpha_w = \frac{D_w}{e(D_w + e)} \quad (4.8)$$

$$\alpha_{wl} = \frac{1}{(D_w + e) \ln \left(\frac{D_w + e}{D_w} \right)} \quad (4.9)$$

onde α_w é a razão entre a área da superfície interna e o volume da parede da coluna, α_{wl} é a razão entre o logaritmo da área média da superfície da parede da coluna e o volume da parede da coluna, D_w é o diâmetro interno da coluna, e é a espessura da parede, $\hat{C}_{pw}$

é o calor específico da parede da coluna, U é o coeficiente global de transferência de calor externo, e T_{∞} é a temperatura constante ajustada no *set-point* do forno.

As equações (4.1–4.7) são equações às derivadas parciais, e necessitam de condições iniciais e de fronteira para serem resolvidas. Tais condições dependem das condições aplicadas na coluna. Na unidade de PSA, a mesma coluna é exposta à várias etapas diferentes que requerem condições diferentes. Para este propósito, são mencionadas nas páginas 134 e 135 as diferentes etapas que foram usados neste trabalho, juntamente com as condições iniciais e de fronteira.

O equilíbrio e cinética dos components puros foi anteriormente mostrado neste trabalho, e o modelo multisite Langmuir foi usado para o ajuste das curvas. Os parâmetros foram mostrados anteriormente no Capítulo 3. O modelo multisite Langmuir é dado por (Nitta et al., 1984):

$$\frac{q_i^*}{q_{max,i}} = K_i y_i P \left(1 - \sum \frac{q_i^*}{q_{max,i}} \right)^{a_i} \quad (4.10)$$

onde $q_{max,i}$ é a quantidade máxima adsorvida para o componente i , a_i é o número de sítios activos ocupados por molécula e com uma dependência exponencial da temperatura para a constante de adsorção K_i descrita como:

$$K_i = K_i^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT_s}\right) \quad (4.11)$$

onde K_i^0 é a constante de adsorção a temperatura infinita e $(-\Delta H_i)$ é o calor de adsorção, ambos para o componente i .

A difusividade no microporo como a resistência na barreira foram também reportadas anteriormente, e descritas como uma função da temperatura por:

$$D_{\mu,i} = D_{\mu,i}^0 \exp(-E_a / R_g T) \quad (4.12)$$

$$k_{b,i} = k_{b,i}^0 \exp(-E_b / R_g T) \quad (4.13)$$

onde D_{μ}^o é a difusividade limite no microporo a temperatura infinita, k_b^0 é o termo pré-exponencial, E_a é a energia de activação, e E_b é a energia de activação da resistência na barreira da superfície.

Como observado no modelo teórico, alguns parâmetros de transporte são necessários. Estes foram calculados através das relações apresentadas a seguir.

A difusividade no poro foi calculada com a equação de Bosanquet dada por:

$$\frac{1}{D_p} = \tau_p \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right) \quad (4.14)$$

onde D_m é a difusividade molecular, D_k é a difusividade de Knudsen e τ_p é a tortuosidade do poro. A difusividade molecular para a mistura binária foi aproximada como:

$$D_{m,i} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{Y_j}{D_{ij}}} \quad (4.15)$$

onde a difusividade molecular binária D_{ij} foi calculada com a equação de Chapman-Enskog (Bird et al., 2002). A difusividade de Knudsen (cm²/s) é dada por:

$$D_k = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M_w}} \quad (4.16)$$

onde r_p é o raio médio do poro (cm) e M_w é o peso molecular do gás.

Os coeficientes de dispersão axial de massa e calor, tão bem como os coeficientes convectivos de transferência de massa e calor, foram calculados usando as correlações de Wakao e Funazkri (Wakao e Funazkri, 1978, Yang, 1987):

$$\frac{\varepsilon D_{ax}}{D_m} = 20 + 0.5 Sc Re \quad (4.17)$$

$$\frac{\lambda}{k_g} = 7 + 0.5 Pr Re \quad (4.18)$$

$$Sh = 2.0 + 1.1Re^{0.6}Sc^{1/3} \quad (4.19)$$

$$Nu = 2.0 + 1.1Re^{0.6}Pr^{1/3} \quad (4.20)$$

As relações para o coeficiente axial são válidas na gama $3 < Re < 10000$. Os parâmetros adimensionais são definidos por:

$$\text{Número de Schmidt: } Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D_m} \quad (4.21)$$

$$\text{Número de Reynolds: } Re = \frac{\rho_g u d_p}{\mu_g} \quad (4.22)$$

$$\text{Número de Prandtl: } Pr = \frac{\hat{C}_{pg} \mu_g}{k_g} \quad (4.23)$$

$$\text{Número de Sherwood: } Sh = k_f d_p / D_m \quad (4.24)$$

$$\text{Número de Nusselt: } Nu = h_f d_p / k_g \quad (4.25)$$

onde nestas equações, d_p é o diâmetro do extrudado.

O coeficiente global de transferência de calor, U , foi calculado de acordo com (Incropera e Witt, 1996):

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{e d_{in}}{\lambda_w d_{ln}} + \frac{d_{in}}{d_{ex} h_{ex}} \quad (4.26)$$

onde e é a espessura da parede, d_{in} é o diâmetro interno da coluna, λ_w é a condutividade

térmica na 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 convectivo de calor

externo. O coeficiente de transferência de calor convectivo interno h_w entre o gás e a parede da coluna, pode ser estimado com De Wasch e Froment (1972)

$$\frac{h_w d_{in}}{k_g} = 140 + 0.013396 \frac{d_{in}^2}{d_p k_g} Re \quad (4.27)$$

onde h_w é expresso em W/m.K, d_{in} é em m, k_g é a condutividade do gás em W/m.K e d_p

é o diâmetro do extrudado em m. O coeficiente de transferência de calor convectivo externo foi estimado com a correlação de Churchill e Chu (1975):

$$\frac{h_{ex}L}{k_{g,ex}} = 0.68 + \frac{0.67Ra^{1/4}}{\left[1 + \left(\frac{0.492}{Pr}\right)^{9/16}\right]^{4/9}} \quad (4.28)$$

onde o sub-índice *ex* representa as propriedades externas do gás circundando a coluna.

O número de Rayleigh é definido por: $Ra = Gr Pr$ e o número de Grashof é:

$$Gr = \frac{g\beta(T_w - T_\infty)L^3}{\nu\alpha} \quad \text{onde } g = 9.8 \text{ m}^2/\text{s}, \nu \text{ é a viscosidade cinemática externa do gás, } \alpha$$

é a difusividade térmica externa e β é o coeficiente de expansão térmica. As propriedades externas do gás são avaliadas na temperatura do filme:

$$T_{film} = (T_w - T_\infty) / 2.$$

As propriedades gerais dos gases, como densidade, viscosidade, e condutividade térmica foram calculadas de acordo com Bird (Bird et al., 2002).

As condições iniciais são consideradas como a coluna limpa (sem nenhum azoto nem metano) a uma pressão constante dada por um gás inerte (hélio). Depois do começo da experiência não se utiliza mais hélio no ciclo de PSA nem nas experiências de leito fixo.

A sequência das etapas do ciclo de PSA que foi escolhida para esta separação é descrita como segue (Skarstrom): pressurização (com alimentação ou contra-corrente) a alta pressão, P_{alta} ; alimentação a pressão constante, P_{alta} ; *blowdown* contra-corrente a baixa pressão, P_{baixa} , purga contra-corrente, P_{purga} .

No esquema a seguir estão apresentadas as condições de fronteira (entrada e saída) da coluna, derivadas à partir das condições definidas no ciclo de PSA.

No caso da pressurização co-corrente, as condições de fronteira tem a componente axial $z = L$ na entrada e $z = 0$ na saída da coluna.

Pressurização contra-corrente:

Entrada, $z = 0$

Pressão: $u(0) = 0$

Composição: $\left. \frac{\partial y(i,0)}{\partial z} \right|_{z^-} = 0$

Temperatura: $\left. \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \right|_{z^-} = 0$

Saída, $z = L$

Pressão: $P(L) = P_{inlet}$

Composição: $\left. \frac{\varepsilon D_{ax}}{u(L)} \frac{\partial y(i,L)}{\partial z} \right|_{z^-} - y(i,L)|_{z^-} + y(i,L)|_{z^+} = 0$

Temperatura: $\left. \lambda \frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \right|_{z^-} - uC\tilde{C}_p T_g(L)|_{z^-} + uC\tilde{C}_p T_g(L)|_{z^+} = 0$

Alimentação:

Entrada, $z = 0$

Fluxo molar: $u(0)C(i,0)|_{z^+} = u(0)C(i,0)|_{z^-}$

Composição: $\left. \frac{\varepsilon D_{ax}}{u(0)} \frac{\partial y(i,0)}{\partial z} \right|_{z^+} - y(i,0)|_{z^+} + y(i,0)|_{z^-} = 0$

Temperatura: $\left. \lambda \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \right|_{z^+} - uC\tilde{C}_p T_g(0)|_{z^+} + uC\tilde{C}_p T_g(0)|_{z^-} = 0$

Saída, $z = L$

Pressão: $P(L) = P_{exit}$

Composição: $\left. \frac{\partial y(i,L)}{\partial z} \right|_{z^-} = 0$

Temperatura: $\left. \frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \right|_{z^-} = 0$

Blowdown contra-corrente:**Entrada, $z = 0$**

Fluxo molar: $P(0) = P_{exit}$

Composição: $\left. \frac{\partial y(i,0)}{\partial z} \right|_{z^-} = 0$

Temperatura: $\left. \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \right|_{z^+} = 0$

Saída, $z = L$

Pressão: $u(L) = 0$

Composição: $\left. \frac{\partial y(i,L)}{\partial z} \right|_{z^-} = 0$

Temperatura: $\left. \frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \right|_{z^-} = 0$

Purga contra-corrente (metano):**Entrada, $z = 0$**

Fluxo molar: $P(0) = P_{exit}$

Composição: $\left. \frac{\partial y(i,0)}{\partial z} \right|_{z^-} = 0$

Temperatura: $\left. \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} \right|_{z^-} = 0$

Saída, $z = L$

Pressão: $u(L)C(i,L)|_{z^+} = u(L)C(i,L)|_{z^-}$

Composição: $\left. \frac{\varepsilon D_{ax}}{u(L)} \frac{\partial y(i,L)}{\partial z} \right|_{z^-} - y(i,L)|_{z^-} + y(i,L)|_{z^+} = 0$

Temperatura: $\left. \lambda \frac{\partial T_g(L)}{\partial z} \right|_{z^-} - uC\tilde{C}_p T_g(L)|_{z^-} + uC\tilde{C}_p T_g(L)|_{z^+} = 0$

O desempenho das diferentes experiências e simulações foi avaliado de acordo com dois parâmetros básicos: pureza e recuperação do produto. Eles são definidos por (Rota e Wankat, 1990):

$$PUREZA = \frac{\int_0^{t_{blow}} C_{CH_4} u|_{z=0} dt}{\left(\int_0^{t_{blow}} C_{CH_4} u|_{z=0} dt + \int_0^{t_{blow}} C_{N_2} u|_{z=0} dt \right)} \quad (4.29)$$

$$RECUPERAÇÃO = \frac{\int_0^{t_{blow}} C_{CH_4} u|_{z=0} dt - \int_0^{t_{purga}} C_{CH_4} u|_{z=0} dt}{\int_0^{t_{pres}} C_{CH_4} u|_{z=0} dt + \int_0^{t_{alim}} C_{CH_4} u|_{z=0} dt} \quad (4.30)$$

onde t_{pres} , t_{blow} e t_{purga} são os tempos das etapas de pressurização, *blowdown* e purga, respectivamente.

Se a pressurização do leito é feita com produto, então, a recuperação é definida por:

$$RECUPERAÇÃO = \frac{\int_0^{t_{blow}} C_{CH_4} u|_{z=0} dt - \int_0^{t_{purga}} C_{CH_4} u|_{z=0} dt - \int_0^{t_{pres}} C_{CH_4} u|_{z=L} dt}{\int_0^{t_{alim}} C_{CH_4} u|_{z=0} dt} \quad (4.31)$$

O modelo descrito na secção foi resolvido usando o programa gPROMS (PSE Enterprise, UK). O método da colocação ortogonal com elementos finitos (OCFE) foi usado em todos os casos, e o número de elementos foi cinquenta, com dois pontos de colocação interior para cada elemento do leito de adsorção.

4.3. Parte Experimental

A unidade laboratorial usada neste trabalho foi construída anteriormente para a separação de misturas de hidrocarbonetos (Silva, 1998; Da Silva, 1999; Grande, 2005). O equipamento opera na gama de temperatura entre 300-673°K, pressões entre 10-700 kPa, e caudais entre 0.1-6 SLPM (litros padrões por minuto à 273°K e 1 bar). A entrada e saída de gás da coluna é analisada por um sistema de multiválvulas onde 11 amostras

podem ser armazenadas para posterior análise. A medição do caudal total que sai da coluna do PSA foi realizada com um medidor de caudal independente.

Para estudar a adsorção da mistura, o sistema de análise representado por um cromatógrafo a gás (Chrompack 9001, GC) foi modificado. A análise do gás puro e de misturas binárias foram executadas usando um detector de condutibilidade térmica (TCD 903 Família CHR, Holanda) para detectar metano + azoto, e que foi instalado em série com um detector de ionização de chama (FID) para fazer as medidas de metano. Foi verificado na calibração que o azoto não produz variações no sinal do FID para detecção de metano. A coluna usada no GC era CP-Poraplot Q (Varian, Holanda) com um caudal de 7.0 ml/min de hélio operando a temperatura constante de 313°K (temperatura da coluna e do injector). Um caudal de 20 ml/min foi utilizado no canal de referência do TCD. A temperatura dos dois detectores foi de 423°K. Para igualar o caudal de 20 ml/min da referência foram utilizados 13 ml/min no *make-up*. O etano foi usado como traçador para calcular o metano com um caudal de 170 ml/min, medido à 296°K e pressão atmosférica. O GC foi operado em modo isotérmico e os caudais de hidrogénio (20-30 ml/min) e ar (250 ml/min) para a chama, e gás de referência (hélio, 20 ml/min), foram fixados para ambos os detectores.

Este novo sistema permite expandir o uso da unidade de PSA para separação de uma mistura de gases que sejam, ou não, detectados pelo FID; i. e., separação de biogás, estudo de gases de chaminé, etc.

A análise de uma mistura metano/azoto foi feita à 313°K e durava dois minutos. As análises poderiam ser mais rápidas com uma temperatura maior, porque no FID só se detecta metano e etano, e no TCD detecta-se o (metano+azoto) e etano. Sem o dióxido de carbono (da mistura ternária a ser estudada) poderia aumentar-se a temperatura para a análise ser mais rápida, e esta então durar 1 minuto e 20 segundos. A análise de cada

amostra leva dois minutos após um ciclo ser monitorado, e os loops podem ser novamente preenchidos após 22 minutos. Isso significa que o próximo ciclo (no processo PSA) seja o 5 ou 6, dependendo do tempo total de cada ciclo.

A descrição completa da unidade de PSA já foi dada anteriormente (Da Silva, 1999). Esta unidade parcialmente automatizada é constituída por uma única coluna, que exige a presença de um operador para amostragem. As 11 amostras são colectadas em etapas diferentes (definidos pelo operador), e são analisadas as composições de saída de um ciclo inteiro. Na Figura 4.1 pode ver-se um esquema simplificado e a fotografia do equipamento, e as características desta unidade estão apresentadas na Tabela 4.2. As variáveis medidas e armazenadas no computador são: pressão na entrada (PT, transdutor de pressão) e saída da coluna (BPR, regulador back-pressure), temperaturas (termopares TT1, TT2 e TT3) e controladores de fluxo de massa (MFC1 até MFC4). O equipamento está ligado a um computador onde os caudais individuais de cada gás e pressões na entrada e saída da coluna estão armazenadas junto com a temperatura medida em três pontos diferentes da coluna (0,17, 0,43 e 0,68 m da entrada da coluna no sentido da alimentação).

Inicialmente, o adsorvente foi regenerado durante toda noite à 523°K com um fluxo constante de hélio. Para as curvas de ruptura de adsorção do gás puro, hélio foi usado para estabelecer a fração molar do gás medido no valor desejado. Em todos os casos a coluna era previamente enchida com hélio. Nenhum inerte foi introduzido durante as experiências de curvas de ruptura binárias. Quando não se realizavam experiências, a coluna era mantida com um pequeno fluxo de hélio, para evitar a adsorção de ar e humidade, que poderiam modificar as propriedades do adsorvente. A Takeda Corp. (Tóquio, Japão) gentilmente forneceu os extrudados de CMS 3K usados neste estudo. Todos os gases usados neste trabalho foram fornecidos pela Ar Líquido:

metano N35, azoto N45 e hélio N50 (purezas maiores que 99.95, 99.995, e 99.999 %, respectivamente).

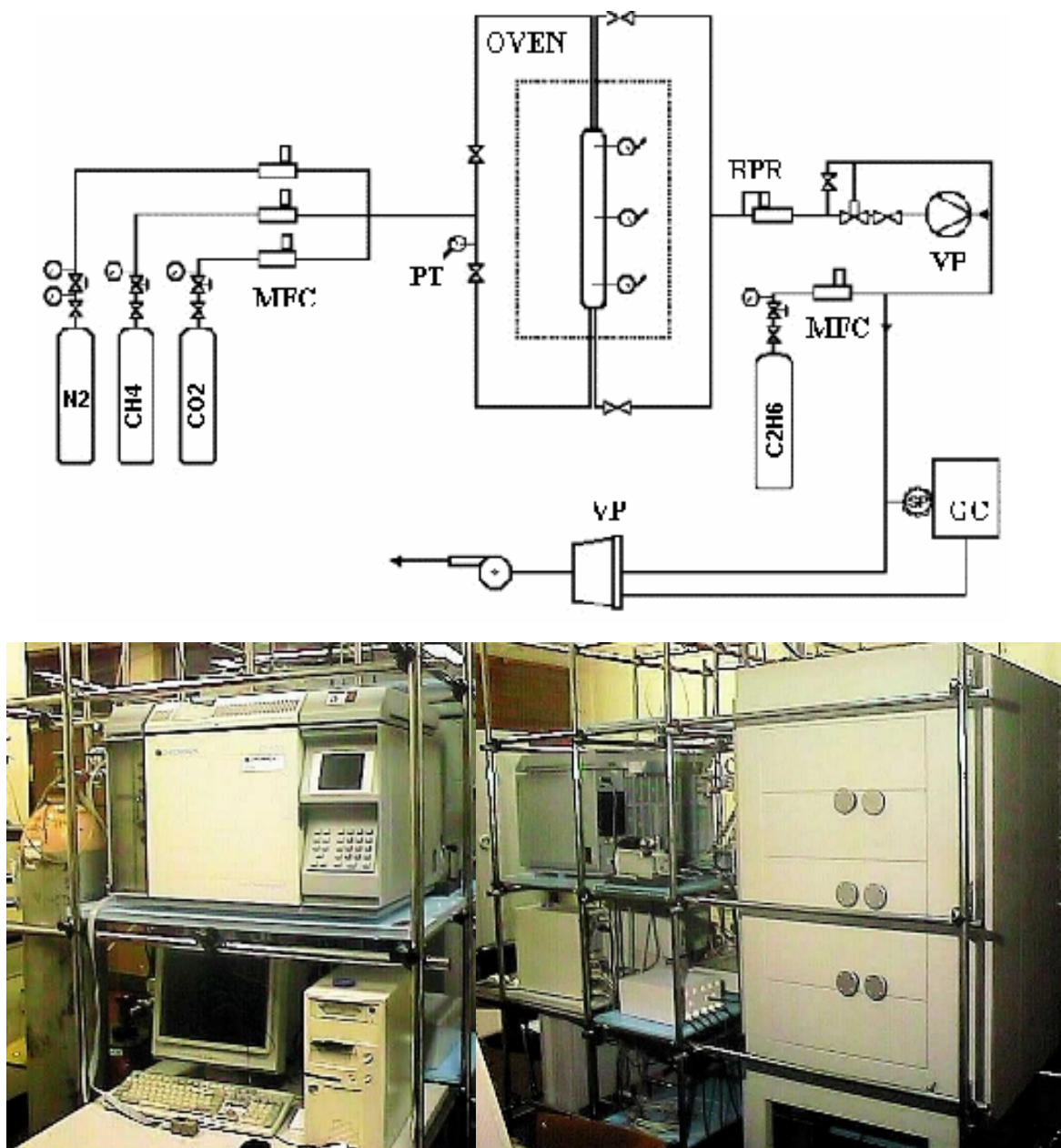


Figura 4.1 – Diagrama esquemático e fotografia da unidade laboratorial PSA usada neste trabalho: PT, transdutor de pressão; BPR, regulador *back-pressure*; MFC, controlador de fluxo de massa; GC, cromatógrafo à gás; VP, bomba de vácuo.

4.4. Experiências em leito fixo

Antes de realizar experiências de PSA, é conveniente estudar o comportamento da mistura binária em experiências de leito fixo. Este estudo permite também obter a confirmação independente do equilíbrio de adsorção e dos parâmetros cinéticos determinados por outras técnicas, além da confirmação dos parâmetros de transporte a serem utilizados nas simulações do PSA, para a separação de metano do azoto. As propriedades físicas do leito e do adsorvente utilizadas em todas as experiências estão mostradas na Tabela 4.2. As difusividades usadas para a simulação de todos os resultados estão detalhadas na Tabela 4.3, junto com os parâmetros de equilíbrio para o modelo de Nitta.

Tabela 4.2 – Propriedades físicas do leito de adsorção e do adsorvente CMS 3K (Takeda) utilizados nas experiências de curvas de ruptura e PSA para CH₄ – N₂.

Raio do leito, m	0.0105
Comprimento do leito, m	0.83
Porosidade do leito	0.33
Densidade da coluna, kg/m ³	715.43
Densidade da parede da coluna, kg/m ³	8238
Calor específico da parede, J/kgK	500
Raio do pellet (cilindro infinito), m	0.9×10^{-3}
Densidade do pellet, kg/m ³	1060
Porosidade do pellet	0.46
Tortuosidade do pellet	2.0
Calor específico do adsorvente, J/kg.K	880

Foram medidas curvas de ruptura de componente puro e binárias para a mistura metano e azoto. Como explicado anteriormente, a cinética de adsorção foi controlada pela contribuição dupla da resistência no microporo e da resistência na barreira da superfície da boca do microporo. Para simplificar esta descrição e reduzir o tempo

computacional das simulações de PSA, um modelo de equivalência foi usado com a aproximação do bi-LDF para adsorventes bidispersos. Para confirmar a aplicabilidade do modelo bi-LDF a este sistema, curvas de ruptura de componentes puros com frações molares diferentes de adsorbatos foram realizadas. Em todos os casos, metano e azoto foram diluídos com hélio que é considerado não adsorvido. As curvas experimentais obtidas, usando frações molares diferentes de metano (0,09, 0,43, 0,56 e 0,75) diluídas em hélio, estão apresentadas na Figura 4.2. Os dados obtidos para azoto diluído em hélio (0,43, 0,53, 0,60 e 0,80) estão apresentados na Figura 4.3. As linhas sólidas nesta figura representam o ajuste com o modelo descrito que usa a aproximação do modelo bi-LDF. Pode ser visto que o uso do modelo simplificado bi-LDF (em vez do modelo completo usando as resistências no microporo e na barreira da superfície) descreve bem as curvas de ruptura dos componentes puros diluídos em hélio (suposto como gás não adsorvido), pelo menos nas condições experimentais e gama de frações molares coberto por este estudo. Em outros estudos ligados com a adsorção destes gases em CMS 3A, foi reportado que o coeficiente de difusividade, assim como a resistência na barreira da superfície, varia com a concentração da fase adsorvida (Quinglin et al., 2003; Rutherford et al., 2003). Neste caso, o modelo de bi-LDF com as constantes de transferência de massa sem variação com a concentração têm conseguido descrever as curvas, como já foi reportado noutros casos (Reid e Thomas, 1999; Grande e Rodrigues, 2004).

Os dados obtidos para misturas binárias estão apresentados na Figura 4.4. Duas razões diferentes de metano em relação ao azoto foram estudadas: 43-57 e 57-43. Os parâmetros usados nas simulações destas experiências de curvas de ruptura (linhas sólidas na figura) estão informados na Tabela 4.4. Os perfis de temperatura medidos em três pontos diferentes da coluna (0,17, 0,43 e 0,68 m da entrada) também estão

mostrados. As linhas sólidas nas figuras são as previsões do modelo que utiliza o equilíbrio de adsorção do componente puro e dados cinéticos, confirmando que os dados apresentados no Capítulo 3 medidos por gravimetria podem ser usados para modelar processos de separação por adsorção.

Tabela 4.3 – Difusividades e parâmetros de equilíbrio de adsorção de metano e azoto em CMS 3K utilizados em todas as simulações.

Gás	$q_{max,i}$ (mol/kg)	K_i^0 (kPa ⁻¹)	$a_i(-)$	$-\Delta H_i$ (kJ/mol)	$D_{p,i}^0/r_c^2$ (s ⁻¹)	$D_{\mu,i}^0/r_c^2$ (s ⁻¹)	$E_{a,i}$ (kJ/mol)	$k_{b,i}^0$ (s ⁻¹)	$E_{b,i}$ (kJ/mol)
CH ₄	11.797	2.48x10 ⁻¹⁰	6.303	38.947	3.11	$D_{\mu}/r_c^2(308K)=2.33 \times 10^{-6}$ (s ⁻¹)		$k_b(308K)=1.0 \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)	
N ₂	10.623	6.57x10 ⁻⁷	7.000	15.930	3.23	356.35	34.732	6.40x10 ⁻²	5876.8

Como observado com as experiências de curvas de ruptura de componentes puros, os dados obtidos aqui confirmam o comportamento quase isotérmico do sistema, no qual um pequeno aumento da temperatura foi devido à liberação do calor de adsorção. Na Figura 4.4 a simulação da evolução da quantidade adsorvida nas partículas ao longo do comprimento da coluna também é mostrado. Mesmo quando a concentração de saída parece permanecer constante, pode ser visto que o adsorvente ainda está adsorvendo metano, e que está longe do equilíbrio de adsorção.

Estes resultados mostrados pelas curvas de rupturas binárias podem ser entendidas com o factor cinético de selectividade, $\alpha_k = K_1 / K_2 (D_1 / D_2)^{1/2}$ (Habgood, 1958). Ao avaliar-se este factor a 308°K, para a relação metano-azoto de 57-43, a raiz quadrada dá um fator de 11,5 favorável à adsorção de azoto. A diferença na cinética de adsorção dos dois gases para a separação é já maior para a purificação do azoto do ar (Schröter e Jüntgen, 1988). Apesar desta diferença nas constantes de difusão, a razão da

quantidade adsorvida é 0,165 (muito maior adsorção de metano que de azoto, quando o equilíbrio é estabelecido), o que resulta numa selectividade cinética total de 1,9.

Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados nas experiências de curvas de ruptura para o sistema metano/azoto sobre CMS 3K (Takeda).

Pressão de saída da coluna, kPa	2.5
Caudal de alimentação, SLPM	0.7
Temperatura, K	300: CH_4 (57%) – N_2 (43%) 304: CH_4 (43%) – N_2 (57%)
Coefficiente de dispersão axial, $\text{cm}^2/\text{s}^\#$	6.87
Número de Reynolds [#]	1.56
Número de Schmidt [#]	2.90
Coefficiente de transferência de calor no filme, $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$	58.0
Coefficiente de transferência de calor na parede, $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$	48.0
Coefficiente de transferência de calor total, $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$	40.0
Coefficiente de transferência de massa no filme, $\text{cm}/\text{s}^\#$	$\text{CH}_4 - 1.02 / \text{N}_2 - 1.01$

[#] Coeficientes dados nas condições de alimentação e variáveis na coluna.

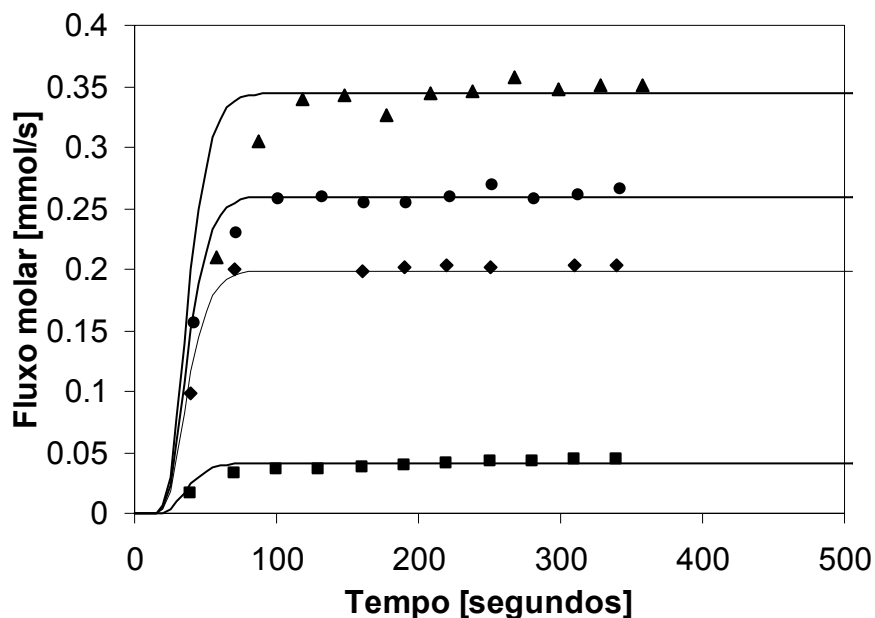


Figura 4.2 – Curvas de ruptura do metano (diluído em hélio) na coluna com CMS 3K (Takeda Corp.) à temperatura ambiente e pressão total de 250 kPa. Fracções molares do Metano: ■ 0.09; ◆ 0.43; ● 0.56; ▲ 0.75; as linhas sólidas são previsões com o modelo mostrado na Tabela 4.3.

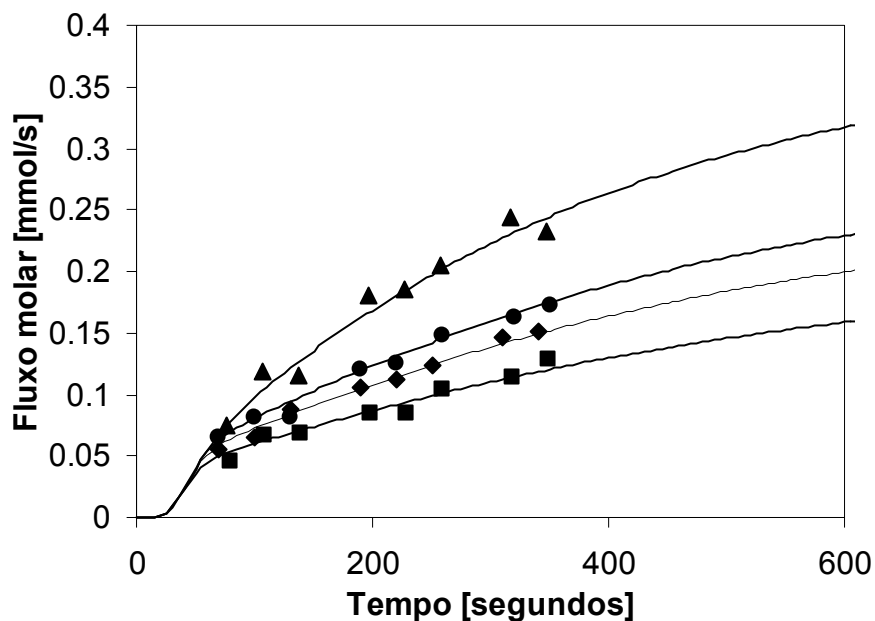


Figura 4.3 – Curvas de ruptura do azoto (diluído em hélio) na CMS 3K Takeda à temperatura ambiente e pressão total de 250 kPa. Fracções molares de Azoto: ■ 0.43; ◆ 0.53; ● 0.60; ▲ 0.80; as linhas sólidas são previsões com o modelo mostrado na Tabela 4.3.

Nenhuma outra experiência de curva de ruptura binária foi encontrada na literatura para comparação. Algumas experiências de PSA usando o adsorvente CMS da Bergbau-Forschung (agora Carbotech) também mostraram baixa selectividade das peneiras moleculares de carbono para a purificação do metano de correntes contaminadas com azoto (Fatehi et al., 1995). Mesmo quando a selectividade deste adsorvente é baixa, é interessante investigar seu desempenho na separação de metano – azoto por causa da recompressão de produto que é desnecessária, sendo uma alternativa econômica interessante para pequenas e médias perfurações de gás natural, ou para recuperação de metano de gás residual (LFG, “landfill gas”). A diferença na cinética de adsorção do metano e azoto é muito grande, mas a quantidade adsorvida de azoto é muito menor que a do metano, o que resulta numa selectividade cinética total pequena. À 308°K para a mistura 57-43 (metano em relação ao azoto) a selectividade cinética foi de 1,9.

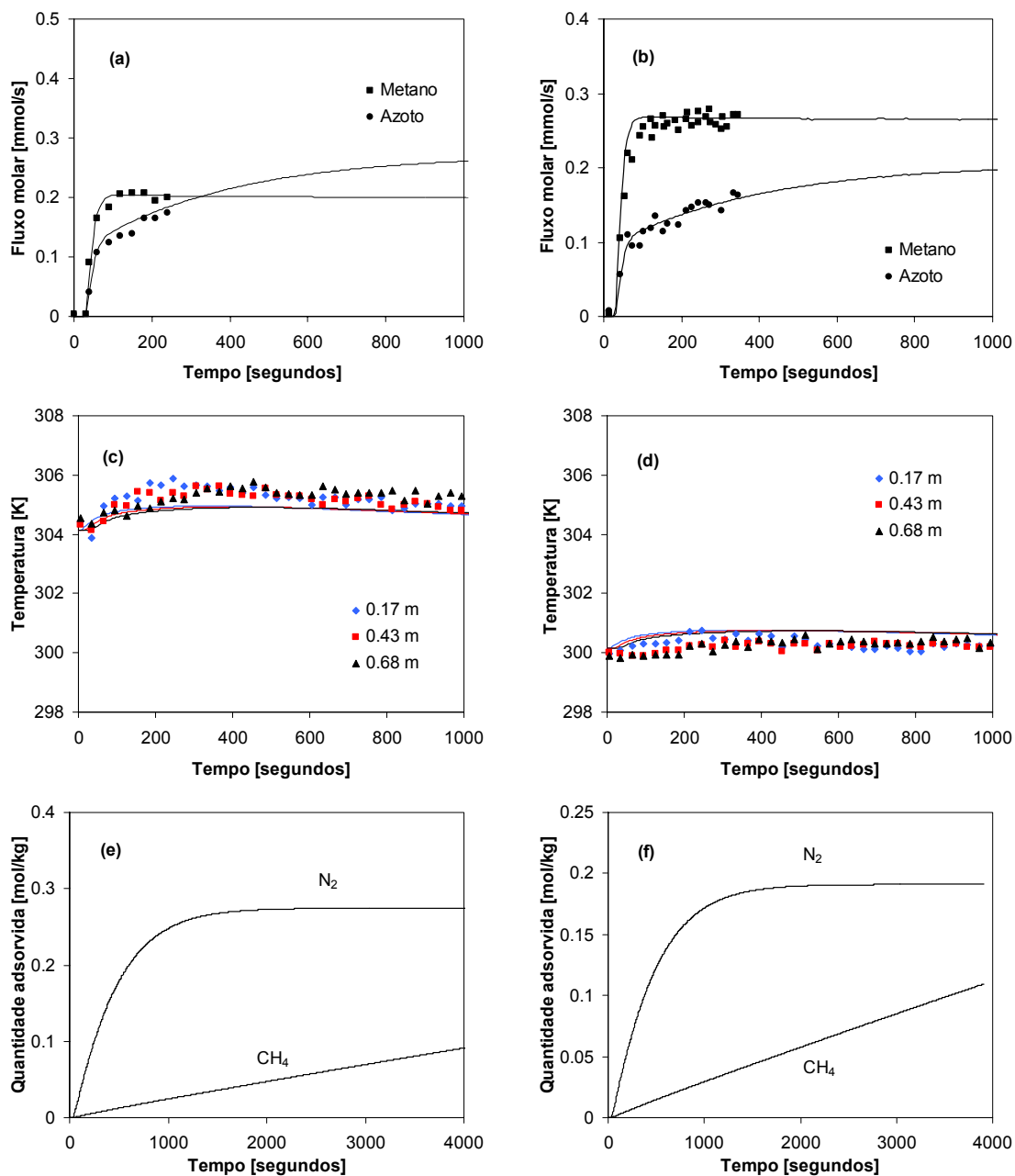


Figura 4.4 – Curvas de ruptura de misturas de metano – azoto à pressão total de 250 kPa e temperatura ambiente. (a, b) fluxo molar na saída da coluna; (c, d) perfis de temperatura medidos a 0.17, 0.43 e 0.68 m da entrada da alimentação e (e, f) simulação da evolução da quantidade adsorvida nas partículas à saída da coluna. Figuras a, c, e correspondem a mistura 0.43 – 0.57 (metano – azoto) enquanto b, d, f correspondem a mistura 0.57 – 0.43 (metano – azoto).

4.5. Experiências de PSA

4.5.1 Definição do ciclo de PSA

O PSA é um processo de adsorção cíclico em que é necessário regenerar o adsorvente periodicamente. Entendido desta forma, o ciclo de PSA pode dividir-se em duas partes: produção e regeneração. A etapa de produção normalmente é composta pela pressurização e alimentação onde a corrente a ser processada entra na coluna para ser separada. Antes da ruptura do gás mais adsorvido, é necessário remover este gás para voltar a utilizar a coluna. Nesta separação, os processos de regeneração escolhidos foram: *blowdown* contra-corrente e purga com produto a contra-corrente. A etapa de *blowdown* é para diminuir a pressão total do sistema e portanto dessorver o azoto do CMS. Utiliza-se uma purga com metano a contra-corrente para deslocar o azoto da saída da alimentação. Um diagrama esquemático destas etapas é dado na Figura 4.5.

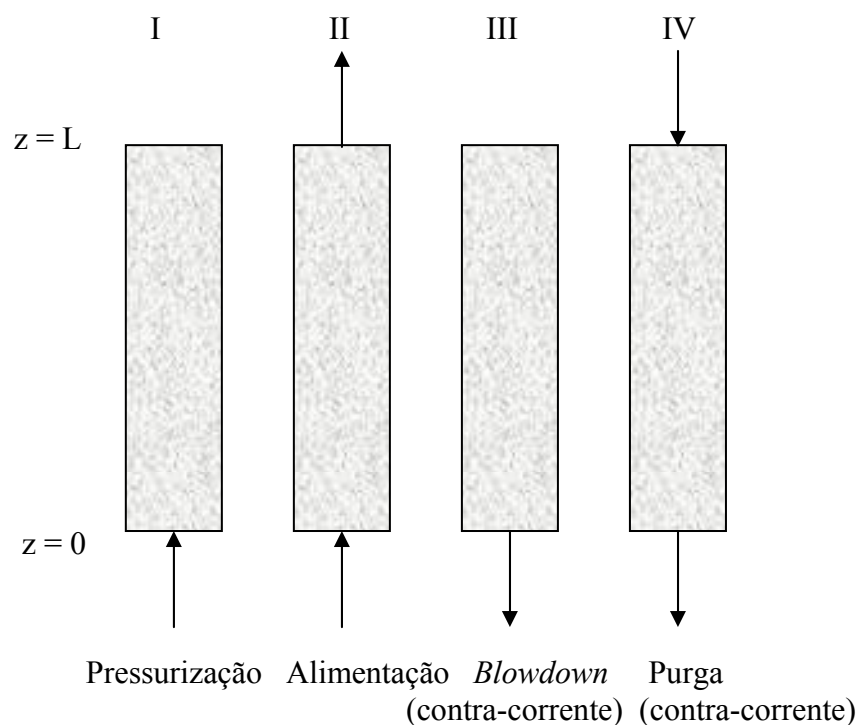


Figura 4.5 – Sequência do ciclo no PSA escolhido para a separação de uma mistura gasosa binária.

As condições de operação (y_{CH_4} , T e P) da corrente de entrada são constantes em todos os casos estudados neste trabalho. A pressão de entrada é de 250–500 kPa, a temperatura é ambiente e o conteúdo de metano é de 80 % equilibrado com azoto, simulando uma corrente de gás natural contaminada com 20 % de azoto.

4.5.2 Exemplo de uma experiência de PSA

No caso da separação metano-azoto, o metano é o gás mais adsorvido sendo mas com uma difusão muito lenta, o que dá uma selectividade cinética efetiva com respeito ao azoto.

Um ciclo do tipo de Skarstrom de quatro-etapas foi proposto: pressurização co-corrente com alimentação, alimentação, *blowdown* contra-corrente e purga contra-corrente com produto. Antes de realizar estudos do desempenho do processo, primeiramente será mostrado um exemplo da previsão de uma experiência de PSA conjuntamente com o resultado experimental dessa experiência obtido na unidade já existente no LSRE.

Para esta experiência inicial, a temperatura foi fixada em 304°K, e as frações molares na alimentação foram de 0.20 para o azoto e de 0.80 para o metano, com um fluxo total de pressurização e alimentação fixado em 1.10 SLPM (litros normais por minuto) e o fluxo da purga foi feito com 0.50 SLPM de metano a baixa pressão. A pressão de alimentação foi de 500 kPa e a pressão de *blowdown* foi de 30 kPa. Os parâmetros comuns a todas as experiências de PSA com pressurização co-corrente reportadas neste Capítulo estão mostrados na Tabela 4.5.

As variáveis experimentais recolhidas na unidade experimental são o fluxo molar de cada gás à saída da coluna em diferentes ciclos (onze amostras por ciclo), a pressão à saída da coluna e temperatura em três diferentes pontos da coluna. Estes dados

estão apresentados na Figura 4.6. Apresentam-se os dados do primeiro ciclo e do ciclo 53 quando as variáveis experimentais parecem ter chegado ao estado cíclico estacionário. Nesta figura pode ver-se que o comportamento do sistema é quase isotérmico com variações de temperatura menores que 2°K desde o começo até ao fim da experiência. Também os resultados experimentais do fluxo molar de cada gás coincidem com a previsão baseada no equilíbrio e cinética dos gases puros. A performance do processo pode calcular-se através destes gráficos. A pureza do metano obtido na etapa de alimentação foi de 82.6 % com uma recuperação de 65.0 %. Este valor de pureza é muito baixo e está muito distante dos 94 % esperados para poder ter as especificações requeridas para transporte em gasodutos. Pode ver-se na Figura 4.6 que existe uma grande saída de azoto na alimentação que deve ser minimizada para aumentar a pureza do metano. A quantidade de metano perdida (35 %) deve-se à grande quantidade de metano existente da coluna que é removida na etapa de *blowdown*.

Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados nas experiências de PSA para o sistema metano/azoto sobre CMS 3K (Takeda).

Pressão de alimentação, kPa	250, 500
Pressão de <i>blowdown</i> , kPa	10, 30
Caudal de pressurização e alimentação, SLPM	1.10
Caudal de purga, SLPM	1.10
Temperatura, K	302 a 304
Coeficiente de dispersão axial, cm ² /s [#]	7.02
Número de Reynolds [#]	1.56
Número de Schmidt [#]	2.9
Coeficiente de transferência de calor no filme, W/m ² K	58.0
Coeficiente de transferência de calor na parede, W/m ² K	48.0
Coeficiente de transferência de calor total, W/m ² K	40.0
Coeficiente de transferência de massa no filme, cm/s [#]	CH ₄ – 1.10 / N ₂ – 1.08

[#]Coeficientes dados nas condições de alimentação e variáveis na coluna.

Para poder ter uma visão do comportamento da coluna nas diferentes etapas do ciclo, na Figura 4.7 apresentam-se os perfis de concentração, fracção molar e quantidade adsorvida de cada gás no fim de cada etapa para o ciclo 500. Pode-se observar que com a purga utilizada, o azoto existente na coluna (fase gasosa e adsorvida) não é retirado completamente pelo que pode prever-se que será necessário aumentar o tempo da etapa de purga para poder aumentar a pureza do produto. O baixo coeficiente de difusividade do metano pode observar-se na quantidade adsorvida deste gás em cada etapa: a quantidade de metano em cada posição da coluna é quase independente da etapa do ciclo. Isto já foi observado para a separação propano – propileno com zeólito 4A onde a difusividade do propano é muito baixa (Grande, 2005).

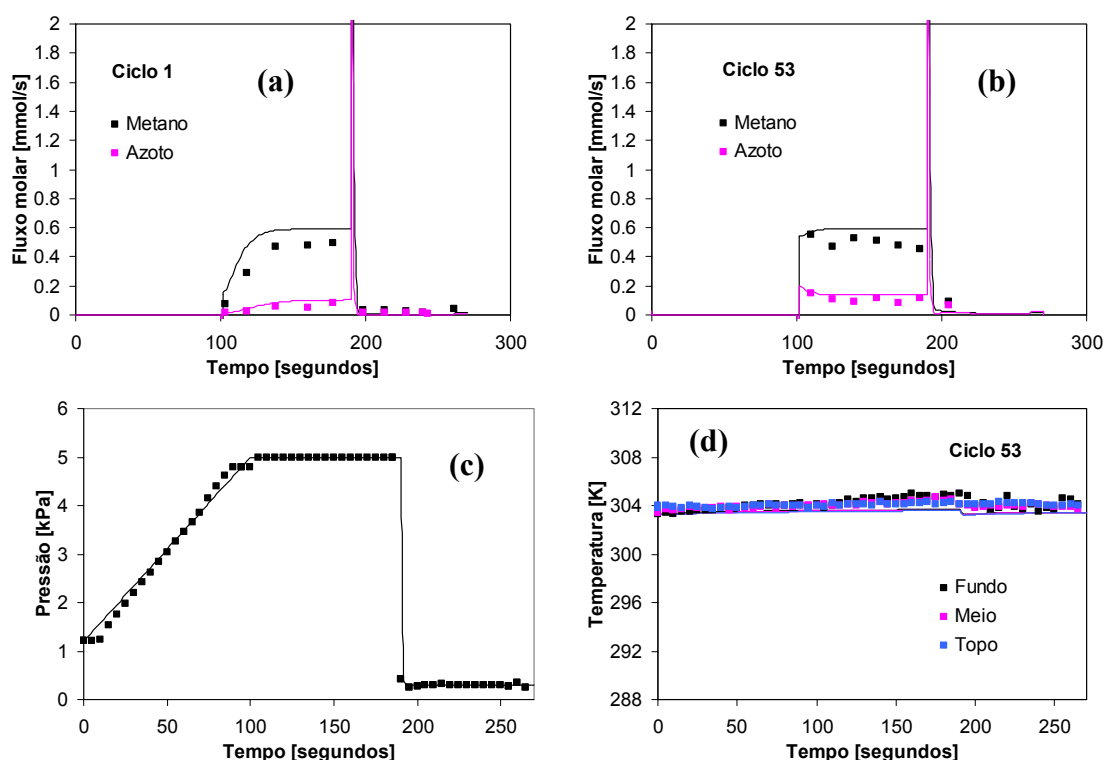


Figure 4.6 – Experimento de PSA para a separação da mistura metano–azoto (para condições da Tabela 4.6, experiência 1): fluxo molar no ciclo 1 (a) e no ciclo 53 (b), perfil da pressão na saída da coluna no ciclo 1 (c), e perfil de temperatura em três diferentes pontos da coluna (0.17, 0.43 e 0.68 m) para o ciclo 53 (d).

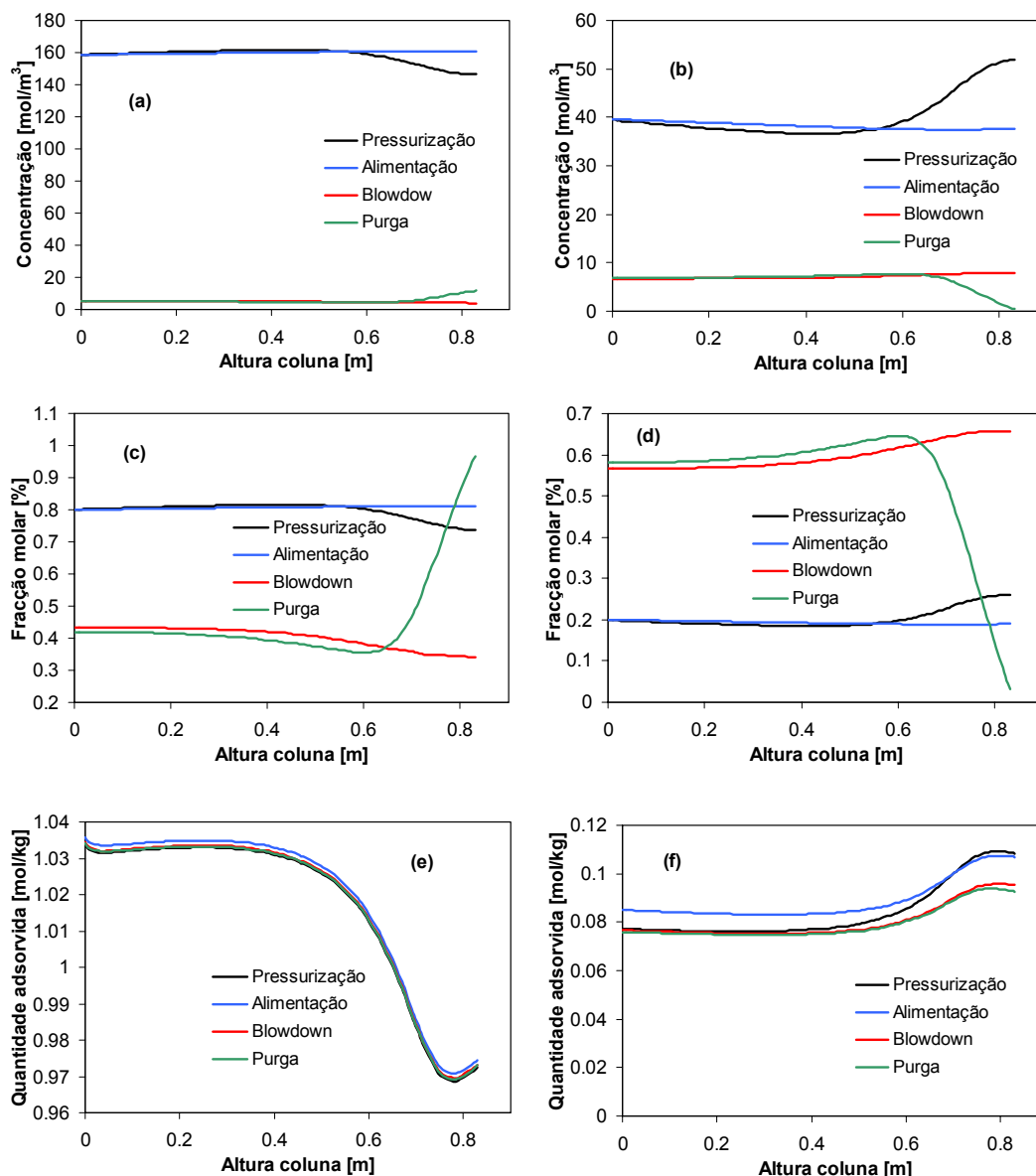


Figure 4.7 – Simulações do PSA para a separação da mistura metano-azoto (para condições da Tabela 4.6, experiência 1 e ciclo 500): concentração para o metano (a) e para o azoto (b), fracção molar na coluna para o metano (c) e para o azoto (d), quantidade adsorvida para o metano (e) e para o azoto (f), ao fim de cada etapa para o ciclo de estado cíclico estacionário (CSS).

A baixa difusividade do metano e a grande capacidade de adsorção deste gás pelo CMS (como foi reportado no capítulo anterior), definem o estado estacionário cíclico (CSS, “cyclic steady state”) do processo. O CSS foi definido como o estado onde a quantidade de metano adsorvida em cada posição da coluna no fim de cada etapa

é independente do ciclo. Para alcançar o estado estacionário o sistema demora mais de 500 ciclos, como pode ser observado na Figura 4.8a onde se mostra a quantidade de metano adsorvida na entrada e saída da coluna ($z = 0$ e $z = L$). Apesar do metano ser pouco adsorvido em cada etapa, a quantidade de metano que fica retida na coluna é muito maior que a quantidade de azoto como pode-se ver na Figura 4.8b. E de destacar, que o aumento da quantidade adsorvida de metano não tem maior influência na quantidade de azoto adsorvida em cada etapa.

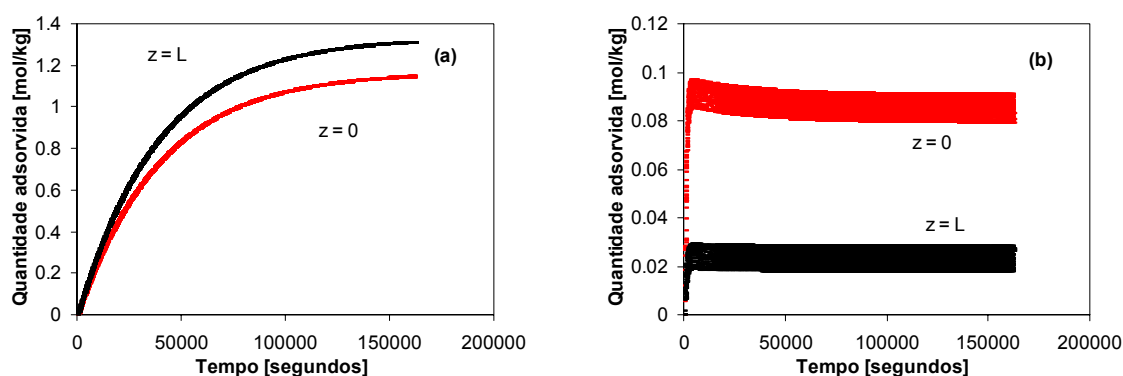


Figura 4.8 – Simulação da quantidade adsorvida de metano (a) e azoto (b) na entrada e saída da coluna ($z = 0$ e $z = L$), para condições da Tabela 4.6, experiência 1 e ciclo 500.

4.5.3 Melhorias no processo de PSA

No tópico anterior foi mostrado um exemplo de uma experiência onde a processo de PSA fez um incremento na pureza do produto muito baixo. Apesar disto, existem muitas variáveis que podem ser modificadas para melhorar a performance da unidade. No ciclo utilizado, fixaram-se os diferentes caudais, a temperatura e as frações molares de cada gás. Podem-se considerar como variáveis os tempos de pressurização, alimentação, *blowdown* e purga, assim como as pressões de alimentação e *blowdown*. Observou-se experimentalmente que o tempo da etapa de pressurização é

quase linear com a pressão de alimentação: 30 → 500 kPa levam 100 segundos e 30 → 250 kPa levam 48 segundos.

Foram feitas diferentes experiências e simulações para prever o comportamento do PSA sob diferentes condições considerando todas as variáveis mencionadas anteriormente. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.6. Em todos os casos tem-se observado que a diferença entre os valores de pureza e recuperação experimentais e simulados é de $\pm 2.5\%$. Com a variação de algumas variáveis operacionais, pode-se observar alguma melhoria, seja na pureza ou na recuperação. Ao diminuir-se a pressão alta do sistema (pressurização e alimentação) foi possível aumentar a recuperação de metano de 65 % para 80 %, apesar da pureza se ter mantido em 82 %. Isto se explica pelo facto de evacuar-se menos metano na etapa do *blowdown*. Isto está demonstrado na Figura 4.9. Já com a variação da pressão baixa (*blowdown* e purga) quase não se alteraram os resultados, havendo apenas uma pequena melhora de 1 % na pureza, mas com um decréscimo na mesma proporção da recuperação (ver Figura 4.10).

Os resultados da variação dos tempos das etapas de alimentação e purga estão mostrados nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente. Destes resultados pode destacar-se que quando se diminui o tempo de alimentação, a recuperação cai até valores inferiores a 50 %, mas sem observar-se um grande aumento na pureza.

Finalmente, com os resultados positivos obtidos com a análise das diferentes variáveis, se realizou a experiência 12 onde foram obtidos os melhores resultados com uma pureza de 84 % e uma recuperação de 79 %.

Foram analisadas a maior parte das variáveis do sistema, mostrando que com o ciclo utilizado não se conseguem obter purezas superiores a 85%. Resultados

semelhantes de baixa pureza de metano para esta separação têm-se reportado na literatura (Ackley e Yang, 1990; Fatehi et al., 1995).

Tabela 4.6 – Performance de um ciclo de PSA com 4 etapas (pressurização, alimentação, *blowdown* contra-corrente e purga contra-corrente) para purificar uma mistura de metano (80 %) – azoto (20 %) utilizando CMS 3K (Takeda).

Exp. N°	t_{press} , s	t_{alim} , s	t_{blow} , s	t_{purga} , s	P_{alta} , kPa	P_{baixa} , kPa	Pureza, %	Recuperação, %
1	100	90	70	10	500	30	82.1	66.1
2	102	90	70	10	500	10	83.8	64.3
S3	100	40	70	10	500	30	82.5	45.1
S4	48	90	70	10	250	30	82.6	80.1
S5	100	90	50	10	500	30	82.1	66.1
6	100	90	70	50	500	30	83.2	63.3
S7	67	90	70	10	320	30	82.3	75.3
S8	70	90	70	10	320	10	83.2	74.0
S9	62	90	70	10	320	50	82.1	75.4
S10	100	70	70	10	500	30	82.6	59.2
S11	100	90	70	30	500	30	83.0	64.8
12	50	90	70	50	250	10	84.0	79.0

T = 304 K. Caudal de pressurização e alimentação: 1.10 SLPM; caudal de purga (metano): 0.50 SLPM. Todas as corridas que começam com S correspondem só a valores simulados e não experimentais.

O problema deste adsorvente para efectuar esta separação é que a quantidade de azoto adsorvida por ciclo é muito baixa. Por esse motivo, sempre há uma grande quantidade de azoto na fase gasosa que contamina o metano na etapa de alimentação, mesmo utilizando um tempo de alimentação pequeno.

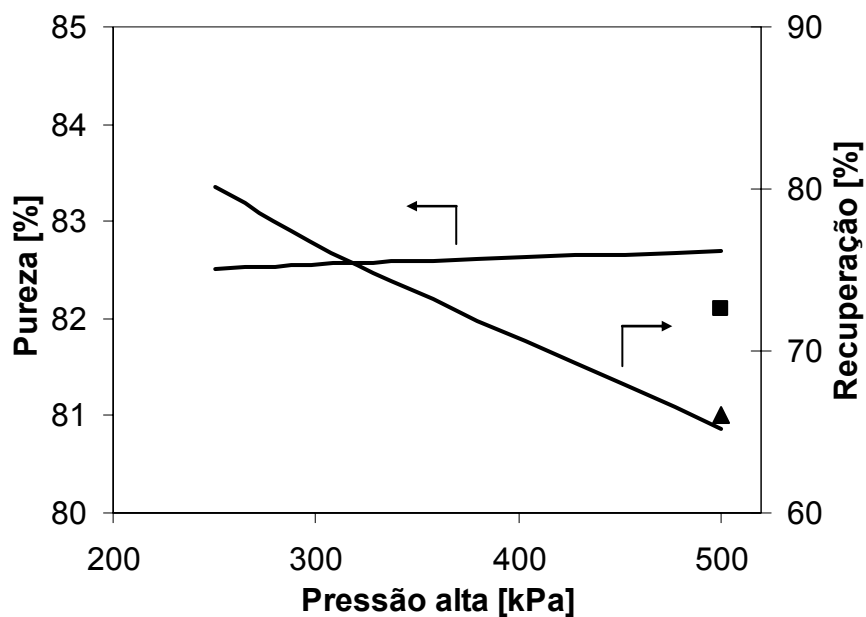


Figure 4.9 – Efeito da pressão alta na performance dos parâmetros para a separação metano – azoto (desempenho simulado) com CMS 3K no CSS: pressurização (100 s.); Alimentação (90 s.); *Blowdown* (70 s.); purga (10 s.). Linhas sólidas; valores simulados. Os pontos correspondem a valores experimentais.

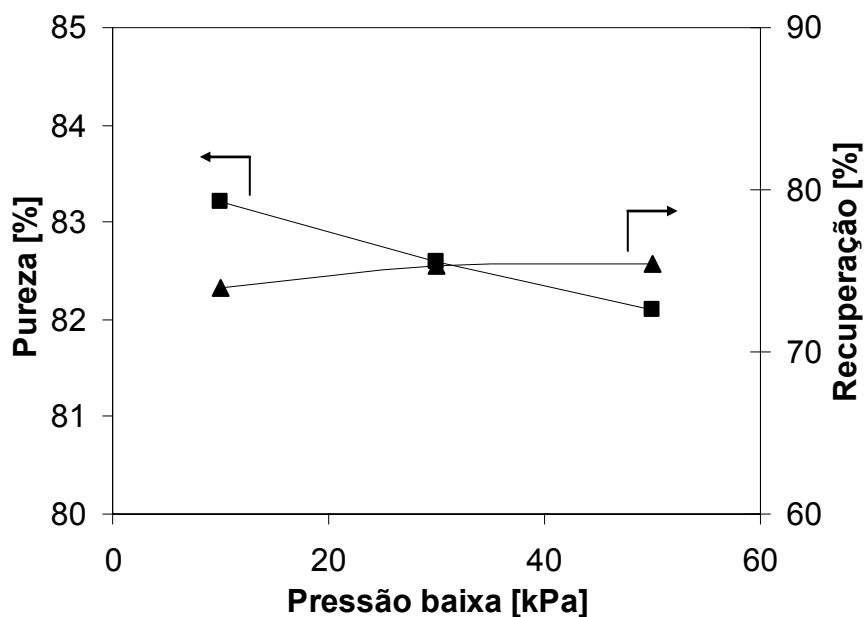


Figure 4.10 – Resultados de simulação (S7, S8 e S9 da Tabela 4.6) mostrando o efeito da pressão baixa na performance dos parâmetros para a separação metano – azoto com CMS 3K no CSS: pressurização (100 s.); Alimentação (90 s.); *Blowdown* (70 s.); purga (10 s.).

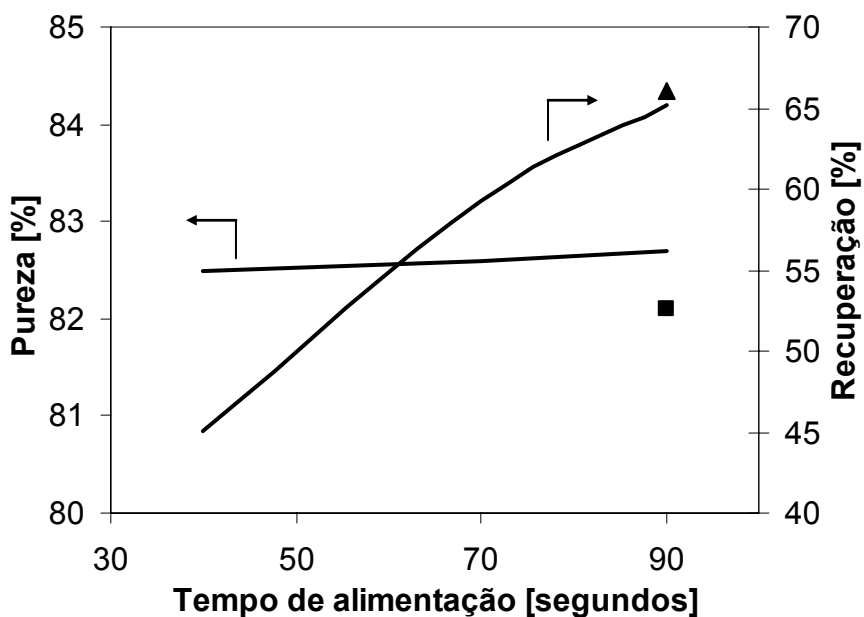


Figure 4.11 – Efeito do tempo de alimentação (40, 70, 90 s.) na performance dos parâmetros para a separação metano–azoto com CMS 3K no CSS: pressurização (100 s.); *Blowdown* (70 s.); purga (10 s.). Linhas sólidas; valores simulados. Os pontos correspondem a valores experimentais.

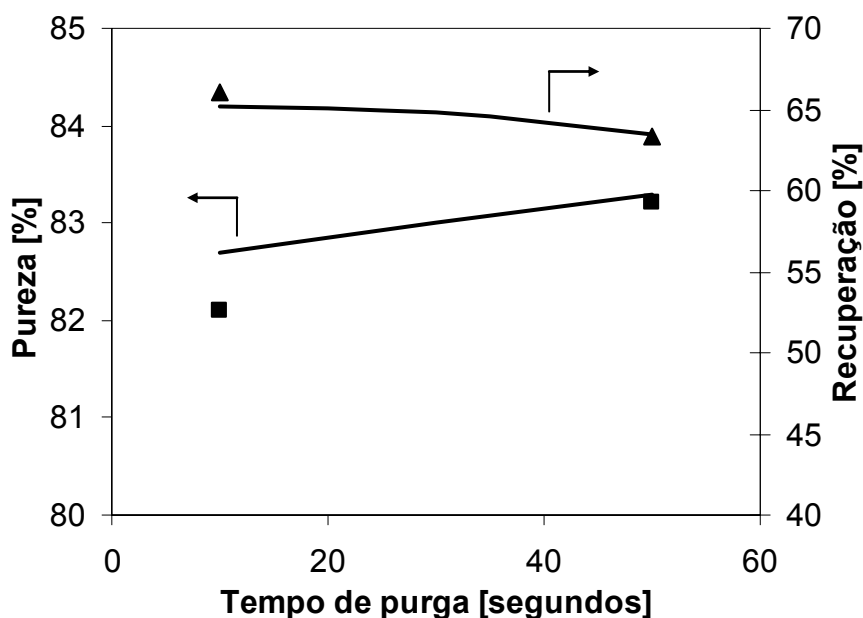


Figure 4.12 – Efeito do tempo de purga (10, 30, 50 s.) na performance dos parâmetros para a separação metano–azoto com CMS 3K no CSS: pressurização (100 s.); Alimentação (90 s.); *Blowdown* (70 s.). Linhas sólidas; valores simulados. Os pontos correspondem a valores experimentais.

4.5.4 Ciclo de PSA alternativo: pressurização contra-corrente

Uma forma de diminuir a quantidade de azoto que entra na coluna por ciclo é fazer uma etapa de pressurização com metano (produto) em contra-corrente. Com isto, não se insere azoto na coluna na etapa de pressurização, e também o azoto adsorvido perto da saída da alimentação é deslocado para o interior da coluna, retardando a sua saída na etapa de alimentação e portanto aumentando a pureza do metano.

Para estudar este ciclo foram feitas experiências e simulações do processo utilizando as mesmas variáveis do sistema, mas com a etapa de pressurização feita só com metano em contra-corrente. A etapa de pressurização utilizada tem a mesma duração que quando feita a co-corrente devido a baixa quantidade da mistura adsorvida. Os resultados de performance obtidos com este processo estão apresentados na Tabela 4.7. Nas duas experiências realizadas com esta configuração também tem-se observado que a diferença entre os valores de pureza e recuperação experimentais e simulados é de $\pm 2.5 \%$.

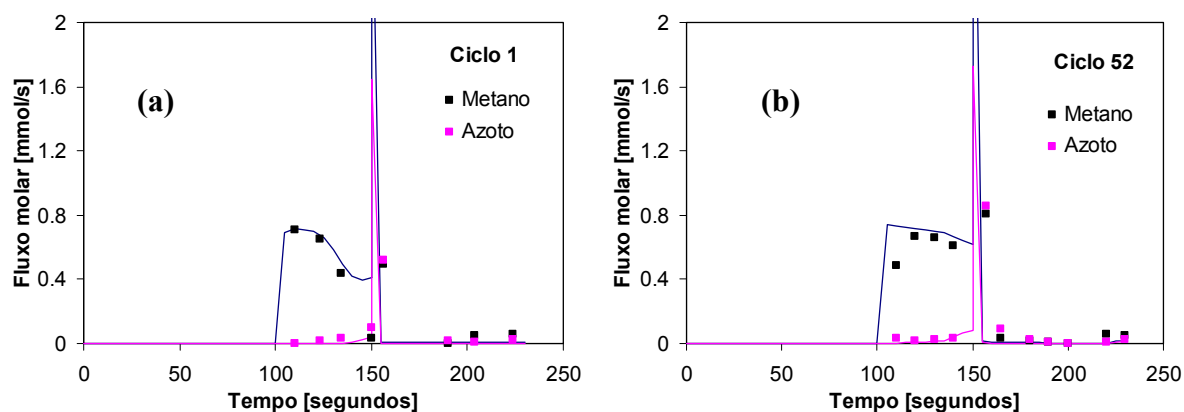


Figura 4.13. Experimento de PSA para a separação da mistura metano – azoto (ver Tabela 4.7, experiência 6): (a) fluxo molar no ciclo 1, (b) fluxo molar no ciclo 52.

Neste processo pode ver-se que as purezas de metano obtidas são sempre maiores a 90 %, com o custo de uma menor recuperação de produto, perdido na etapa de

blowdown. Na Figura 4.13 mostram-se os resultados experimentais que correspondem à experiência 6 da Tabela 4.7. Com este ciclo, a operação também foi isotérmica.

Para mostrar em detalhe o estado da coluna no fim de cada etapa, tem-se na Figura 4.14 os resultados da simulação S1 com condições semelhantes as apresentadas na experiência de exemplo (ver Figura 4.7); a única diferença está na etapa de pressurização à co-corrente com a mistura, e contra-corrente com metano.

Tabela 4.7 – Performance de um ciclo de PSA com 4 etapas (pressurização contra-corrente, alimentação, *blowdown* contra-corrente e purga contra-corrente) para purificar uma mistura de metano (80 %) – azoto (20 %) utilizando CMS 3K (Takeda).

Exp. Nº	t_{alim} , S	t_{blow} , S	t_{purga} , S	P_{alta} , kPa	P_{baixa} , kPa	Pureza, %	Recuperação, %
S1 [#]	90	70	10	500	30	90.4	46.3
2 [#]	70	70	10	500	30	93.1	28.6
S3	90	70	30	500	30	91.1	44.8
S4	90	70	50	500	30	91.4	44.1
S5	90	100	10	500	30	90.9	45.3
6 [#]	50	70	10	500	30	94.6	20.3

Tempo de pressurização: 100 segundos para todas as experiências. Caudal de pressurização e alimentação: 1.10 SLPM; caudal de purga (metano): 0.50 SLPM. S1, S3, S4 e S5 são resultados de simulações; 2 e 6 são resultados experimentais.

[#] T = 304°K. Nas simulações S3, S4 e S5, T = 301°K.

Nesta configuração de ciclo de PSA só se estudou o efeito dos tempos de alimentação e de purga (ver resultados na Tabela 4.7). A variação da pureza e da recuperação de metano, com diferentes tempos de alimentação e de purga, pode ver-se nas Figuras 4.15 e 4.16. Neste caso pode observar-se que quando se diminui a

quantidade de azoto por ciclo (menor tempo de alimentação) consegue-se obter uma pureza de 94.8 %, muito perto dos 96 % requeridos. Mesmo assim, a recuperação de metano com esta pureza é muito baixa (20 %) o que demonstra que mesmo mudando o a configuração do ciclo, utilizando este adsorvente não se obtêm bons resultados para esta separação.

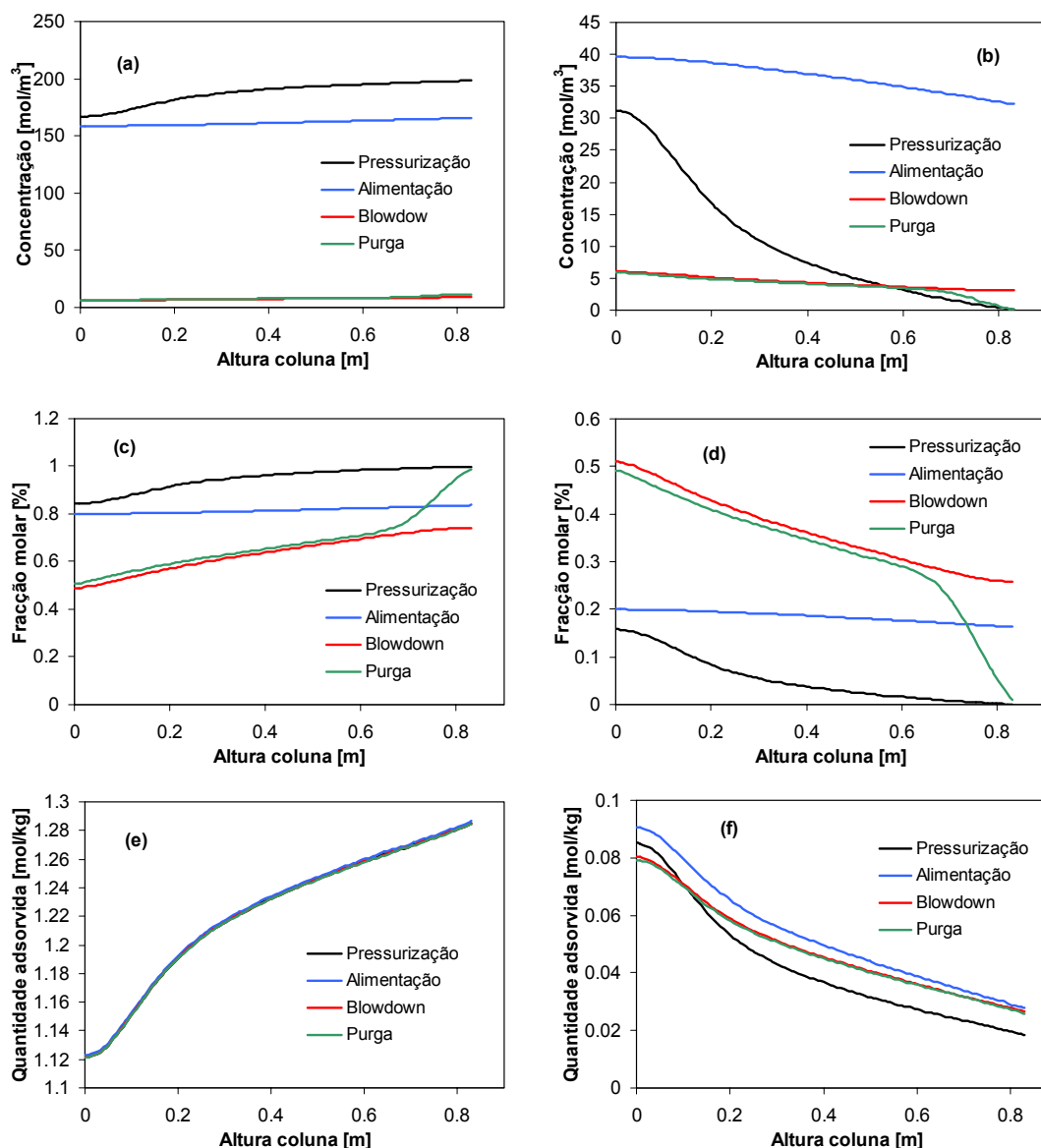


Figura 4.14 – Simulações do PSA para a separação da mistura metano–azoto (para condições da Tabela 4.7, caso S1 no ciclo 500): concentração para o metano (a) e para o azoto (b), fracção molar na coluna para o metano (c) e para o azoto (d), quantidade adsorvida para o metano (e) e para o azoto (f), ao fim de cada etapa para o ciclo de estado estacionário (CSS).

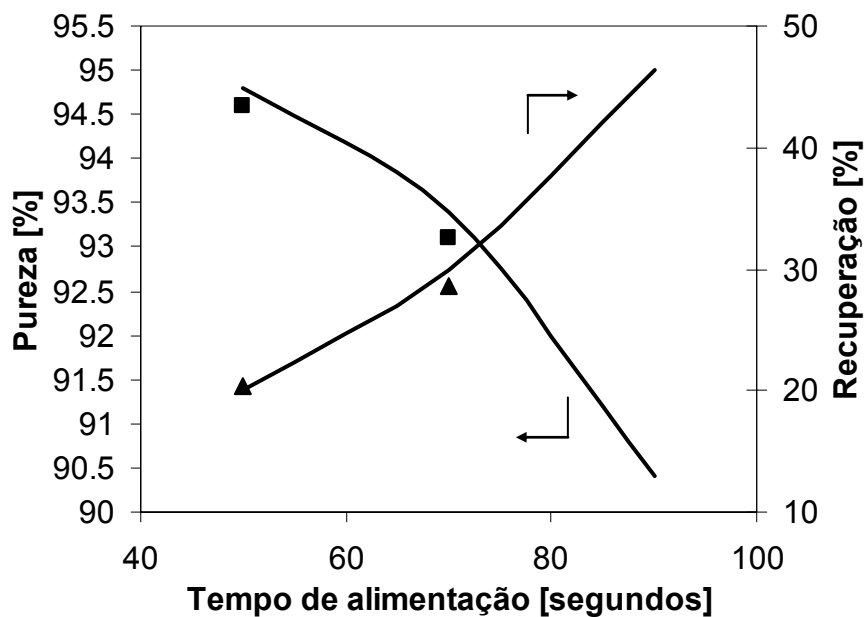


Figure 4.15 – Efeito do tempo de alimentação (50, 70, 90s.) na performance dos parâmetros para a separação metano–azoto com CMS 3K no CSS: pressurização (100 s.); *Blowdown* (70 s.); purga (10 s.). Linhas sólidas; valores simulados. Os pontos correspondem a valores experimentais.

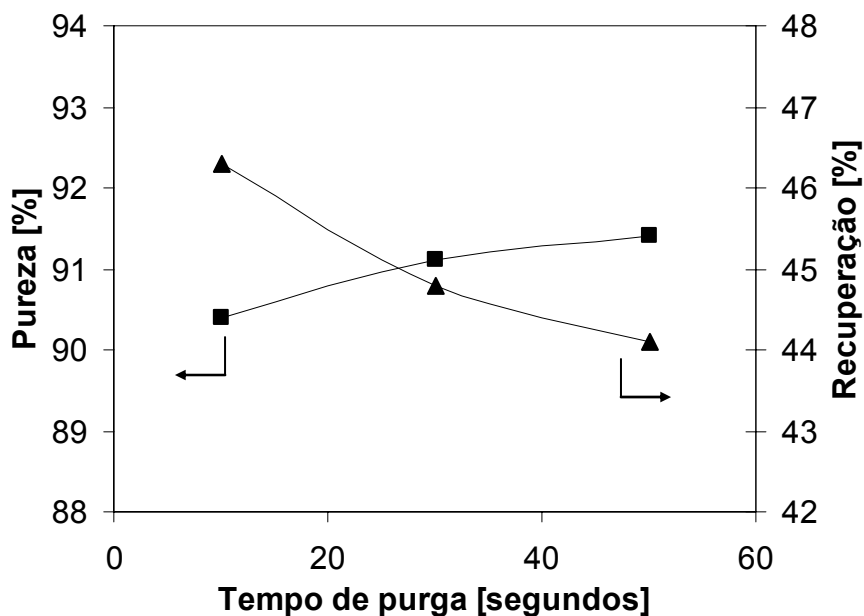


Figure 4.16 – Resultados de simulação mostrando o efeito do tempo de purga (10, 30, 50 s.) na performance dos parâmetros para a separação metano–azoto com CMS 3K no CSS: pressurização (100 s.); Alimentação (90 s.); *Blowdown* (70 s.).

4.6. Conclusões

Neste capítulo avaliou-se a separação de uma corrente de metano contaminada com 20 % de azoto por PSA, utilizando como adsorvente uma peneira molecular de carbono CMS 3K (Takeda).

Foram realizadas experiências de leito fixo com gases puros (diluídos em hélio) e da mistura binária para validar os parâmetros de transporte previamente calculados à partir de correlações teóricas.

A unidade de PSA já existente no LSRE foi modificada para poder realizar medidas experimentais. Um detector de condutividade térmica (TCD) foi instalado para poder analisar o fluxo molar de azoto que sai da coluna de adsorção, e os controladores de fluxo mássico já existentes foram calibrados para serem utilizados com esta mistura.

Realisaram-se quatro experiências de PSA para separar metano – azoto em diferentes condições de operação, para poder validar o modelo matemático utilizado. Estas experiências foram feitas com um ciclo do tipo Skarstrom (pressurização, alimentação, *blowdown* e purga a contra-corrente com producto). Variando os tempos das etapas e as pressões de alimentação e *blowdown* conseguiu-se obter uma pureza de metano de 84 % com uma recuperação de 79 %. Para aumentar a pureza do produto foram feitas simulações do processo utilizando a etapa de pressurização em contra-corrente com producto. Com esta configuração de ciclo conseguiu-se obter uma pureza maior a 90 % mas com uma recuperação inferior a 50 %. Em ambas as configurações, o estado estacionário cíclico só se consegue atingir após 500 ciclos devido à baixa difusividade do metano neste adsorvente.

Para poder melhorar a performance do processo é necessário um adsorvente com uma diferença de difusividades semelhante, mas que adsorva maior quantidade de azoto e menor quantidade de metano.

4.7. Nomenclatura

a = área específica do pellet, m²

a_i = número de sítios activos vizinhos ocupados por uma molécula do componente i

Bi_i = número de Biot do componente i

$\bar{c}_i$ = concentração média nos macroporos do componente i , mol/m³

C_i = concentração na fase gás do componente i , mol/m³

$\tilde{C}_p$ = calor específico molar à pressão constante da mistura de gás, J/mol.K

$\hat{C}_{ps}$ = calor específico do sólido, J/kg.K

$\hat{C}_{pw}$ = calor específico da parede da coluna, J/kg.K

$\tilde{C}_v$ = calor específico molar a volume constante da mistura de gás, J/mol.K

$\tilde{C}_{vi}$ = calor específico molar a volume constante do componente i , J/mol.K

$\tilde{C}_{v,ads_i}$ = calor específico molar a volume constante do componente i adsorvido, J/mol.K

C_T = concentração total do gás, mol/m³

d_p = diâmetro do pellet, m

D_{ax} = coeficiente de dispersão axial, m²/s

$D_{\mu,i}^0$ = coeficiente de difusividade nos microporos a temperatura infinita do componente i , m²/s

$D_{\mu,i}$ = coeficiente de difusividade nos microporos do componente i , m²/s

$D_{m,i}$ = difusividade molecular do componente i , m²/s

$D_{p,i}$ = difusividade no poro do componente i , m²/s

D_k = difusividade de Knudsen, cm²/s

D_w = diâmetro interno da coluna, m

e = espessura da parede, m

Capítulo 4

$E_{a,i}$ = energia de activação da difusão no microporo do componente i , kJ/mol

$E_{b,i}$ = energia de activação da resistência na barreira da superfície do componente i ,
 m^2/s

h_f = coeficiente de transferência de calor no filme entre a fase gás e a fase sólida,
 $\text{W}/\text{m}^2.\text{K}$

h_w = coeficiente de transferência de calor no filme entre a fase gás e a parede da coluna,
 $\text{W}/\text{m}^2.\text{K}$

k_i = resistência a transferência de massa no filme do componente i , s^{-1}

$k_{b,i}$ = coeficiente de transferência de massa na barreira do componente i , s^{-1}

$k_{b,i}^0$ = termo pré-exponencial do componente i , s^{-1}

K_i = constante de adsorção do componente i , kPa^{-1}

k_g = condutividade térmica da fase gás, $\text{W}/\text{m}.\text{K}$

$k_{m,i}$ = coeficiente de transferência de massa do componente i , m/s

$K_{\mu,i}$ = constante LDF para a transferência de massa nos microporos do componente i , s^{-1}

$K_{p,i}$ = constante LDF para a transferência de massa nos macroporos do componente i , s^{-1}

P = pressão total, kPa

Pr = número de Prandtl

q_i^* = concentração de gás adsorvido no estado de equilíbrio do componente i , mol/kg

$q_{\max,i}$ = capacidade de saturação do componente i , mol/kg

r_c = raio do cristal, m

r_p = raio médio do poro, cm

R_p = raio do pellet, m

Re = número de Reynolds

R_g = constante universal dos gases, $\text{J}/\text{mol}.\text{K}$

R_w = raio da coluna, m

Sc = número de Schmidt

T_g = temperature da fase gás, K

T_s = temperatura do sólido, K

T_w = temperatura da parede, K

T_∞ = temperatura de ajuste do forno, K

u = velocidade superficial, m/s

U = coeficiente global de transferência de calor, W/m².K

y_i = fracção molar do componente *i*

z = posição axial no leito de adsorção, m

Letras Gregas

ε_c = porosidade da coluna

ε_p = porosidade do pellet

ρ_g = densidade do gás, kg/m³

ρ_p = densidade do pellet, kg/m³

ρ_w = densidade da parede, kg/m³

μ_g = viscosidade do gás, N.s/m²

α = razão entre a área da superfície interna e o volume da parede da coluna, m⁻¹

α_{wl} = razão entre o logaritmo da área média na camada da superfície da coluna e o volume da parede da coluna, m⁻¹

λ = dispersão axial de calor, W/m².K

(-ΔH_i) = calor isostérico de adsorção do componente *i*, kJ/mol

4.8. Referências Bibliográficas

Ackley, M. W.; Yang, R. T. Kinetic Separation by Pressure Swing Adsorption: Method of Characteristics Model. *AIChE J.*, **1990**, 36, 1229-1238.

Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena* (2nd edition), Wiley International, Singapore, **2002**.

Chihara, K.; Suzuki, M.; Kawazoe, K. Adsorption Rate on Molecular Sieving Carbon by Chromatography. *AIChE J.*, **1978**, 24, 237-246.

Churchill, S. W.; Chu, H. H. S. Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **1975**, 18, 1323–1329.

CumminsWestportInc.homepage:<http://www.cumminswestport.com/fuels/index.php>.
(Acessado em Novembro de **2004**).

Da Silva, F. A. Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane / Propylene Separation. Ph.D. Dissertation, University of Porto, Portugal, **1999**.

Daiminger, U; Lind, W. Adsorption Processes for Natural Gas Treatment: A Technology Update, **2004**. www.engelhard.com.

De Wasch, A. P.; Froment, G. F. Heat Transfer in Packed Beds. *Chem. Eng. Sci.*, **1972**, 27, 567-576.

Engelhard Corporation. *Purification Technologies Brochure*, **2001**.

Farooq, S.; Qinglin, H.; Karimi, I.A. Identification of Transport Mechanism in Adsorbent Micropores from Column Dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 1098-1106.

Fatehi, A. I.; Loughlin, K. F., Hassan, M. M. Separation of Methane-Nitrogen Mixtures by Pressure Swing Adsorption Using a Carbon Molecular Sieve. *Gas. Sep. & Purif.*, **1995**, 9, 199-204.

Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Adsorption of Binary Mixtures of Propane – Propylene in Carbon Molecular Sieve 4A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 8057-8065.

Grande C. A. Propane/Propylene Separation by Adsorption Processes. Ph.D. Dissertation, University of Porto, Portugal, **2005**.

Habgood, H. W. The Kinetics of Molecular Sieve Action. Sorption of Nitrogen-Methane Mixtures by Linde Molecular Sieve 4A. *Can. J. Chem.*, **1958**, 36, 1384-1397.

Incropera, F. P.; De Witt, D. P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer, John Wiley, New York, **1996**.

Jayaraman, A.; Chiao, A. S.; Padin, J.; Yang, R. T.; Munson C. L. Kinetic Separation of Methane/Carbon Dioxide by Molecular Sieve Carbons. *Sep. Sci. and Tech.*, **2002**, 37, 2505-2528.

Jee, J-G; Lee, J-S; Lee, C-H. Air Separation by a Small-Scale Two-Bed Medical O₂ PSA. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 3647-3658.

Jüntgen, H.; Knoblauch, K.; Harder, K. Carbon Molecular Sieves: Production from Coal and Applications in Gas Separation. *Fuel*, **1981**, 60, 817-822.

Kapoor, A.; Yang, R.T. Kinetic Separation of Methane/Carbon Dioxide by Adsorption on Molecular Sieve Carbon. *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 44, 1723-1733.

Knaebel, K. S.; Reinhold, H. E. Landfill Gas: From Rubbish to Resource. *Adsorption*, **2003**, 9, 87-94.

Ko, D.; Siriwardane, R.; Biegler, L. T. Optimization of a Pressure-Swing 13X for CO₂ Sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, 339-348.

Ma, Y. H.; Sun, W.; Bhandarkar, M.; Wang, J.; Miller, G. W. Adsorption and diffusion of nitrogen, oxygen, argon, and methane in molecular sieve carbon at elevated pressures. *Separations Technology*, **1991**, *1*, 90-98.

Mackenzie, D.; Cheta, I.; Burns, D. Removing Nitrogen. *Hydrocarbon Engineering*, **2002**, *7*, 57-63.

Nitta, T.; Shigetomi, T.; Kuro-Oka, M.; Katayama, T. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for homogeneous surface. *J. Chem. Eng. Japan*, **1984**, *17*, 39-45.

Qinglin, H.; Sundaram, S. M.; Farooq, S. Revisiting Transport of Gases in the Micropores of Carbon Molecular Sieves. *Langmuir*, **2003**, *19*, 393-405.

Reid, C. R.; Thomas, K. M. Adsorption of Gases on a Carbon Molecular Sieve Used for Air Separation: Linear Adsorptives as Probes for Kinetic Selectivity. *Langmuir*, **1999**, *15*, 3206-3218.

Rota, R.; Wankat, P. C. Intensification of Pressure Swing Adsorption Processes, *AIChE J.*, **1990**, *36*, 1299-1312.

Rutherford, S. W.; Nguyen, J. E.; Coons, J. E.; Do, D. D. Characterization of Carbon Molecular Sieves Using Methane and Carbon Dioxide as Adsorptive Probes. *Langmuir*, **2003**, *19*, 8335-8342.

Ruthven, D. M.; Raghavan, N. S.; Hassan, M. M. Adsorption and Diffusion of Nitrogen and Oxygen in a Carbon Molecular Sieve. *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, *41*, 1325-1332.

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

Schröter, H. J.; Jüntgen, H. Gas Separation by Pressure Swing Adsorption Using Carbon Molecular Sieves. In *Adsorption: Science and Technology*, NATO ASI Series (Rodrigues, LeVan and Tondeur editors), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1988**.

Shen, D.; Bülow, M.; Lemcoff, N. Mechanisms of Molecular Mobility of Oxygen and Nitrogen in Carbon Molecular Sieves. *Adsorption*, **2003**, *9*, 295-302.

Silva, J. A. C. Separation of n/iso – Paraffins by Adsorption Process. Ph.D. Dissertation, University of Porto, Portugal, **1998**.

Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E. Separation of n/iso-paraffins Mixtures by Pressure Swing Adsorption. *Sep. and Pur. Tech.*, **1998**, *13*, 195-208.

Srinivasan, R.; Auvil, S. R.; Schork, J. M. Mass transfer in carbon molecular sieves – an interpretation of Langmuir kinetics. *The Chem. Eng. J.*, **1995**, *57*, 137-144.

Teague, K. G.; Edgar, T. F. Predictive Dynamic Model of a Small Pressure Swing Adsorption Air Separation Unit. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 3761-3775.

Vyas, S. N.; Patwardhan, S. R.; Vijayalakshmi, S.; Sri Ganesh, K. Adsorption of Gases on Carbon Molecular Sieves. *J. Col. Interf. Sci.*, **1994**, *168*, 275-280.

Yang, R. T. Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworths, Boston, **1987**.

Yang, R. T. Adsorbents. Fundamentals and Applications, New Jersey: J. Wiley, **2003**.

Wakao, N.; Funazkri, T. Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-Fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds. *Chem. Eng. Sci.*, **1978**, 33, 1375-1384.

Capítulo 5. Separação de Dióxido de Carbono, Metano e Azoto por Adsorção com Modulação de Pressão (PSA)

Neste capítulo são utilizados os dados de equilíbrio e cinética do zeólito 13X apresentados no capítulo 3, para modelar uma unidade de PSA para separação de dióxido de carbono duma mistura ternária de metano, dióxido de carbono e azoto. Validou-se o modelo matemático do PSA com os resultados experimentais obtidos na unidade existente no laboratório.

5.1. Introdução

Como já dito anteriormente, o gás natural consiste principalmente de metano, com quantidades variáveis de hidrocarbonetos (C_2 +), e frequentemente azoto e dióxido de carbono como impurezas menores. Entretanto, existem muitos lugares onde a contaminação com dióxido de carbono excede os valores toleráveis, como algumas fontes na Alemanha (Bacia europeia central de Pannonian) ou na Austrália (Cooper-Eromanga basin), (Krooss et al., 2002). Para poder transportar metano com qualidade de gasoduto, a quantidade máxima de dióxido de carbono não pode exceder 2 %. A redução de dióxido de carbono é importante para prevenir a corrosão de equipamentos e de oleodutos.

Todos os campos de extracção de gás natural têm alguma tecnologia para separar o dióxido de carbono; seja para separar o CO_2 existente na composição original do gás ou para extrair o CO_2 que foi injectado no poço para aumentar o rendimento deste (EOR, “Enhanced Oil Recovery”). Para a separação do CO_2 há duas tecnologias que são as mais utilizadas: quando o gás natural vai ser introduzido num gasoduto ou utilizado a nível local, a quantidade de 2 % pode ser alcançada com absorção utilizando monoetanolamina (MEA) ou outra alcanolamina, que é regenerada com temperatura

podendo ser reutilizada (US EPA, 1997). Este processo tem muitos problemas de corrosão da MEA com contaminantes (Rao e Rubin, 2002) e o custo de operação é elevado. Outro processo muito utilizado é a destilação criogénica. O principal atractivo desta tecnologia é o factor económico quando o gás natural vai ser transportado na forma de GNL (gás natural liquefeito); a redução da temperatura é aproveitada para separar por destilação/adsorção a água, o dióxido de carbono e também algum azoto (Markovs e James, 1992). Aproximadamente 25 % do gás natural produzido no mundo é levado a GNL para transporte (Gerasimov et al., 2004) já que o volume de gás é reduzido umas 600 vezes.

Os processos de adsorção para separação de dióxido de carbono são principalmente baseados num material com alta área superficial para a adsorção selectiva de CO₂. A tecnologia de PSA já foi sugerida para a remoção de CO₂ de várias correntes de gases, mas as indústrias de gás natural ainda não têm adoptado estes processos frente aos tradicionais descritos anteriormente. Nos últimos anos, a tecnologia de remoção de compostos de correntes de gás natural tem-se desenvolvido fundamentalmente devido ao contributo da Engelhard Corporation e a suas patentes de adsorventes da família dos titanossilicatos. Ainda quando estes processos possam ser utilizados em forma massiva pelas indústrias do petróleo, é possível que o seu uso esteja restrito a extracções de gás natural com caudais médios ou pequenos, já que para grandes caudais de gás para processar, a economia actual dos outros processos, particularmente em caso de produção de GNL, é altamente favorável.

Os zeólitos são materiais microporosos que podem ser usados como adsorventes durante os processos de separação de gás baseados em adsorção, tal como a adsorção com modulação de pressão (PSA) ou temperatura (TSA), (Yang, 1987). Vários estudos indicaram que o CO₂ é fortemente adsorvido por uma variedade de zeólitos, sugerindo

que os zeólitos podem ter um papel útil nas tecnologias de separação e captura do CO₂ (Siriwardane et al., 2001).

A Adsorção por Modulação de Pressão (PSA) é uma das mais conhecidas técnicas industriais de separação envolvendo adsorção (Sircar, 2002), e tem sido amplamente usada para a remoção de CO₂ de várias correntes gasosas (Sircar e Kratz, 1988; Sircar, 1988; Kapoor e Yang, 1989). Particularmente no caso da separação de dióxido de carbono de metano, alguns trabalhos já foram publicados (Jee et al., 2001; Olajossy et al., 2003). O grupo de Hirose (Dong et al., 1998) usou um zeólito 13X como adsorvente e propôs um esquema de duplo refluxo para enriquecer tanto o metano como o dióxido de carbono, partindo de uma mistura de metano e dióxido de carbono diluída em azoto. Outro exemplo importante é a tecnologia da Molecular Gate (Engelhard, EUA) para remoção tanto de CO₂ como de N₂ proveniente de gás natural usando adsorventes próprios, titanossilicatos ETS-4 modificados (Dolan e Mitariten, 2003). Uma vez que um adsorvente selectivo é achado para o dióxido de carbono, uma aplicação alternativa é o sequestro do dióxido de carbono de gás de chaminé. Desta maneira, muitos trabalhos têm usado zeólito 13X para recuperar dióxido de carbono de misturas binárias de CO₂ + N₂ (Ko et al., 2003).

Neste capítulo estamos interessados em separar o CO₂ da restante mistura gasosa (CH₄ e N₂). Como o CO₂ é o gás mais fortemente adsorvido, e o CH₄ e N₂ menos adsorvidos, o objectivo principal aqui é garantir que o CO₂ não sofra ruptura através do leito com a restante corrente gasosa, e fique retido no leito adsorvente de zeólito 13X. Ao assegurar que o CO₂ não achesse o leito de zeólito 13X, podemos então passar para o conceito de PSA multicamadas (“layered PSA”), em que na primeira camada (zeólito 13X) retemos o CO₂ por selectividade através do equilíbrio, e na camada seguinte (CMS 3K) separamos então só CH₄ do N₂. No capítulo 3 foram medidos o

equilíbrio de adsorção do metano, dióxido de carbono e azoto sobre o zeólito 13X à 298, 308 e 323°K numa gama de pressões entre 0-5000 kPa. Devido à forte não-linearidade da isotérmica de CO₂ a baixa temperatura (que pode trazer problemas na dessorção deste gás), fizeram-se experiências de PSA a duas temperaturas diferentes, ambiente (298-306°K) e 323°K. Depois fizeram-se duas experiências adicionais para variar o caudal de alimentação e com uma pressão de alimentação menor (320 kPa).

5.2. Modelo Teórico

O modelo teórico para descrever as curvas de ruptura e o comportamento do processo de PSA para separação da mistura ternária de CH₄-CO₂-N₂ foi já apresentado no capítulo 4. O modelo bi-LDF foi usado para descrever as resistências nos macroporos e microporos, neste caso sem a contribuição da resistência de barreira nos microporos.

O modelo utilizado para prever os dados experimentais foi numericamente resolvido no gPROMS (PSE Enterprise, UK). O método da colocação ortogonal com elementos finitos (OCFE) foi usado em todos os casos e o número de elementos foi 50. Dois pontos de colocação interior foram usados em cada elemento do leito de adsorção.

5.3. Parte Experimental

As propriedades físicas do leito e do adsorvente utilizados em todas as experiências reportadas neste capítulo estão mostradas na Tabela 5.1. As curvas de ruptura do componente puro (CO₂) e da mistura ternária (CH₄/CO₂/N₂) foram medidas com o mesmo procedimento e na mesma unidade já descritos anteriormente no capítulo 4. Para a curva de ruptura de adsorção do gás puro, o mesmo foi utilizado a uma pressão de 320 kPa (correspondentes a uma concentração de 128.8 mol/m³). Nas experiências

das curvas de ruptura ternárias, utilizou-se a mesma pressão total (320 kPa) e uma mistura de CH₄(60 %)-CO₂(20 %)-N₂(20 %) (correspondente a concentrações molares de: CH₄:77.20 – CO₂:25.73 – N₂:25.73 mol/m³ a T = 299°K, e CH₄:71.53 – CO₂:23.84 – N₂:23.84 mol/m³ a T = 323°K. Nas experiências de PSA, à t = 0 a coluna encontrou-se sempre à uma pressão de 120 kPa e com um caudal de hélio semelhante ao caudal de pressurização utilizado. As propriedades físicas da coluna e do adsorvente utilizadas em todas as experiências de curvas de ruptura e de PSA estão mostradas na Tabela 5.1. Os parâmetros cinéticos (modelo bidisperso) e de equilíbrio (modelo de Nitta) utilizados em todas as experiências de curvas de ruptura e PSA estão detalhados na Tabela 5.2.

O adsorvente foi activado a 593°K durante toda a noite, com um pequeno fluxo de hélio. A CECA Corp. (Paris, França) gentilmente cedeu os extrudados de zeólito 13X usados neste estudo.

Tabela 5.1 – Características do leito de adsorção e propriedades físicas do zeólito 13X (CECA) para separação da mistura metano / dióxido de carbono / azoto.

Raio do leito, m	0.0105
Comprimento do leito, m	0.83
Porosidade do leito	0.33
Densidade da coluna, kg/m ³	756.46
Densidade da parede da coluna, kg/m ³	8238
Calor específico da parede, J/kgK	500
Raio do pellet (cilindro infinito), m	0.8E-3
Densidade do pellet, kg/m ³	1130
Porosidade do pellet	0.54
Tortuosidade do pellet	2.2
Calor específico do adsorvente, J/kg.K	920

Tabela 5.2 – Difusividades e parâmetros de equilíbrio de adsorção de metano, dióxido de carbono e azoto em zeólito 13X utilizados em todas as simulações.

Gás	$q_{max,i}$ (mol/kg)	K_i^0 (kPa ⁻¹)	$a_i(-)$	$-\Delta H_i$ (kJ/mol)	$D_{p,i}/R_p^2$ (s ⁻¹) ^a	$D_{\mu,i}$ (cm ² /s) ^b
CH ₄	28.871	4.34x10 ⁻¹	8.136	15.675	1.47x10 ⁻² (301°K)	3.00x10 ⁻⁸ (301°K)
					1.64x10 ⁻² (323°K)	3.30x10 ⁻⁸ (323°K)
CO ₂	17.901	3.20x10 ⁻⁵	13.120	54.729	1.23x10 ⁻² (301°K)	3.92x10 ⁻¹³ (301°K)
					1.35x10 ⁻² (323°K)	5.35x10 ⁻¹³ (323°K)
N ₂	29.676	1.79x10 ⁻¹	7.917	15.716	1.76x10 ⁻² (301°K)	3.00x10 ⁻⁹ (301°K)
					1.96x10 ⁻² (323°K)	4.00x10 ⁻⁹ (323°K)

a – Estimada pela equação 4.14 (Capítulo 4)

b – Dados retirados da literatura.

Todos os gases utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Ar Líquido de Portugal: metano N35, dióxido de carbono N48 e azoto N45 (pureza maior do que 99.95, 99.998 e 99.995 %, respectivamente).

5.4. Experiências em Leito fixo

Neste tópico vai-se estudar o comportamento da mistura ternária metano – dióxido de carbono – azoto num leito fixo com zeólito 13X, para confirmar os parâmetros de transporte a serem usados nas simulações do processo PSA.

As experiências iniciaram-se com a passagem de um caudal fixo de hélio (gás inerte) à pressão correspondente utilizada para as medidas. Para o componente puro (CO₂) foi medida a 299°K, e para a mistura ternária (CH₄/CO₂/N₂) a 301 e 323°K. No tempo zero o CO₂ puro ou a mistura ternária era introduzida no sistema. Os parâmetros para estas experiências de curva de ruptura estão apresentados na Tabela 5.3.

Na Figura 5.1 apresenta-se o fluxo molar de dióxido de carbono na saída da coluna, para uma curva de ruptura utilizando o componente puro com um caudal de alimentação de 2.07 SLPM. O perfil de temperatura medido em três diferentes pontos da coluna (0.17, 0.43 e 0.68 m), desde a entrada da alimentação, também é mostrado na mesma figura. As linhas sólidas nas figuras correspondem à previsão do modelo matemático, descrito anteriormente no capítulo 4. Pode-se observar que o modelo prevê bem os dados experimentais, que foram baseados no equilíbrio de adsorção do componente puro previamente medidos por gravimetria em experiências independentes.

Tabela 5.3 – Parâmetros utilizados nas experiências de curvas de ruptura e experiências de PSA para o sistema metano/dióxido de carbono/azoto sobre zeólito 13X (CECA).

Parâmetro	T = 300°K	T = 323°K
Pressão à saída da coluna, kPa	320	
Caudal de alimentação, SLPM	2.07	
Coefficiente de dispersão axial, cm^2/s [#]	1.12	1.14
Número de Reynolds [#]	4.57	4.23
Número de Schmidt [#]	2.41	2.41
Coefficiente de transferência de massa no filme, cm/s [#]	CH ₄ - 1.04 CO ₂ - 0.97 N ₂ - 1.21	CH ₄ - 1.16 CO ₂ - 1.02 N ₂ - 1.37
Coefficiente de tranf. de calor no filme, W/m^2K	73	76
Coefficiente de tranf. de calor na parede, W/m^2K	48	52
Coefficiente de tranf. de calor total, W/m^2K	68	71

[#] Coeficientes dados nas condições de alimentação e variáveis dentro da coluna

A curva de ruptura do CO₂ puro serve para confirmar, além do valor de capacidade do adsorvente, os parâmetros de transferência de energia (ver Tabela 5.2). Pode ver-se na Figura 5.1 que no primeiro termopar (0.17 m da entrada da alimentação)

o incremento de temperatura foi de quase 80°K, o que era previsível devido ao alto calor de adsorção deste gás no zeólito 13X.

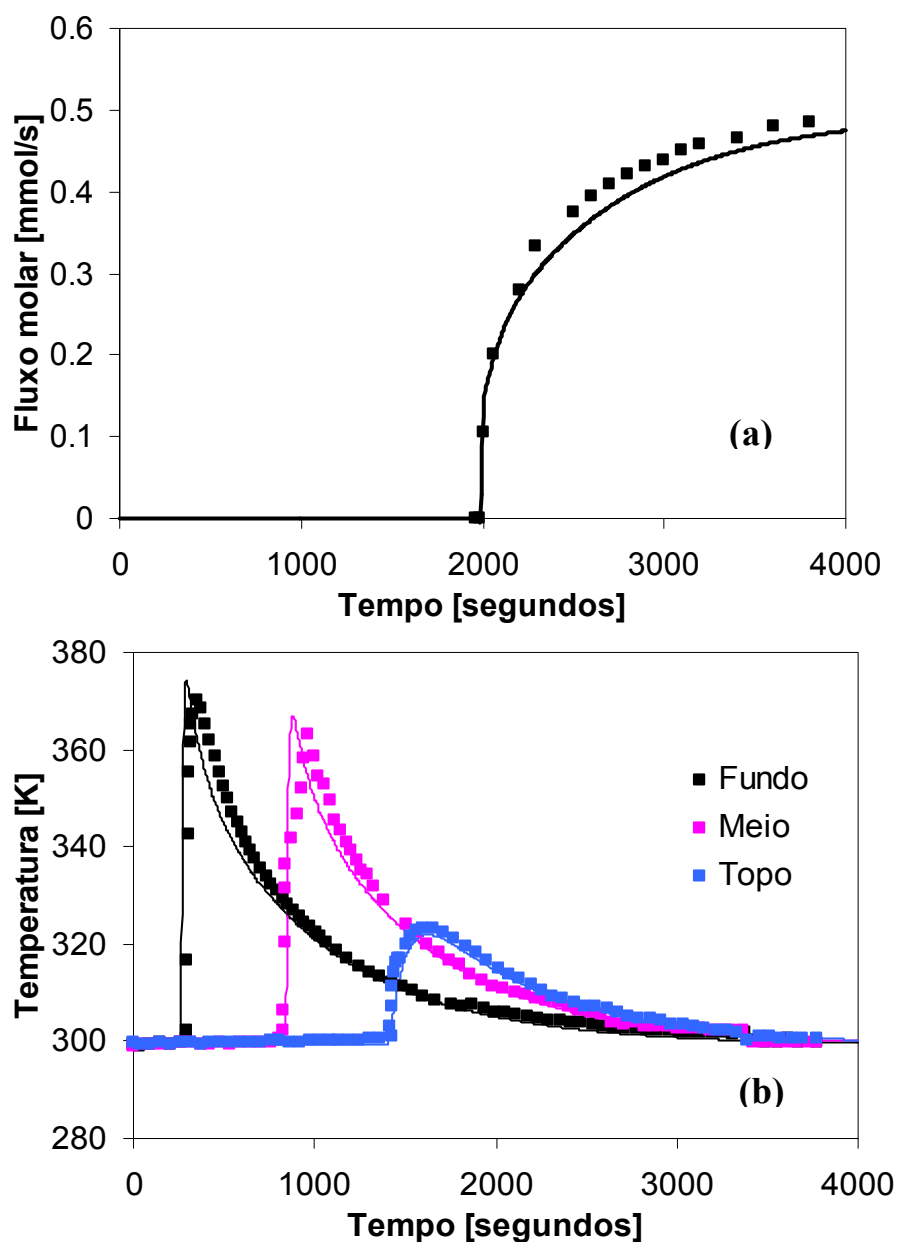


Figura 5.1 – Curvas de ruptura do dióxido de carbono à temperatura de 299°K, caudal de alimentação de 2.07 SLPM, e pressão total de 320 kPa: (a) fluxo molar de CO₂ à saída da coluna; (b) perfil de temperatura em três diferentes pontos da coluna (0.17, 0.43 e 0.68 m). As linhas sólidas são a previsão do modelo matemático.

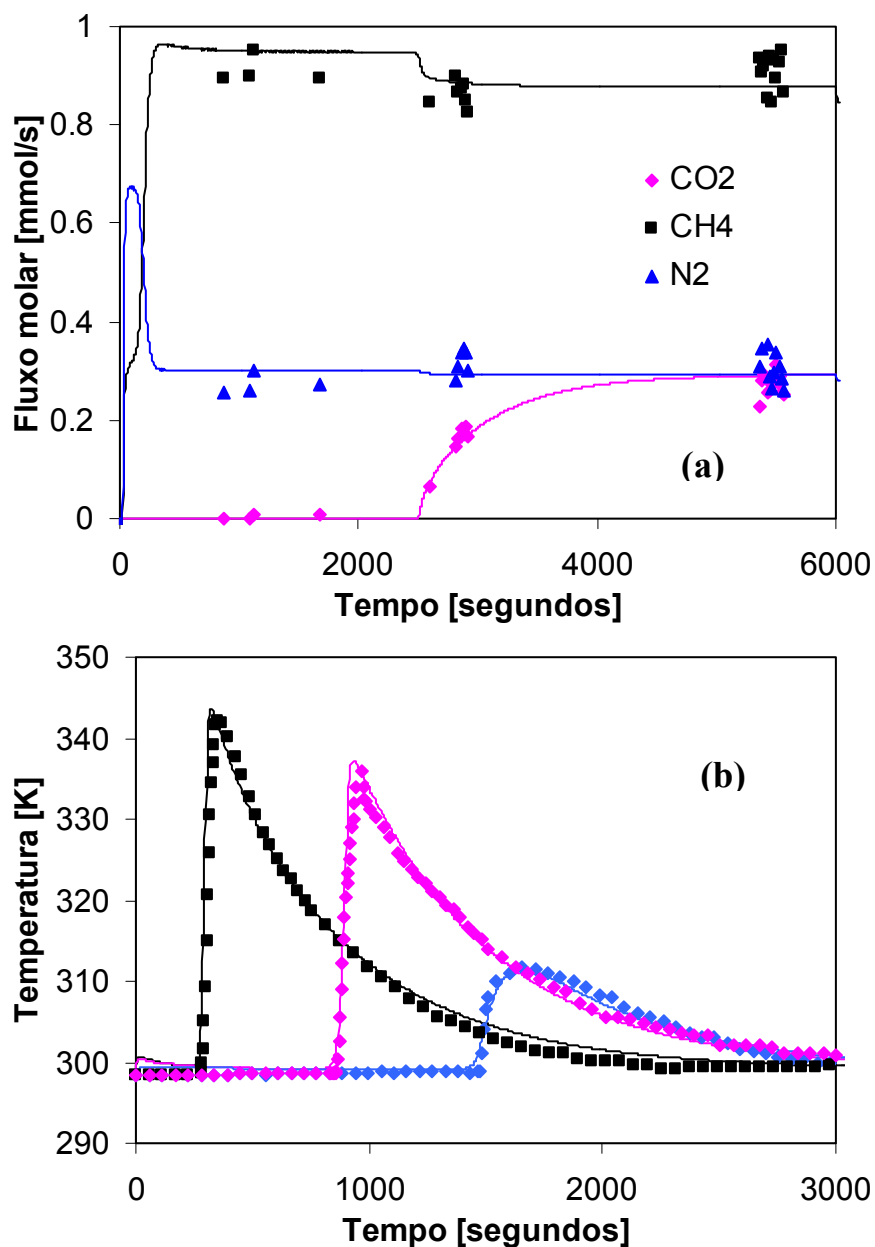


Figura 5.2 – Curva de ruptura ternária de metano – dióxido de carbono – azoto (razão molar 60-20-20 %) à pressão total de 320 kPa, e temperatura de 298°K: (a) fluxo molar na saída da coluna; (b) perfil de temperatura medido à 0.17, 0.43 e 0.68 m na entrada da alimentação. As linhas sólidas são a previsão do modelo matemático.

Nas Figuras 5.2 e 5.3 mostram-se as curvas de ruptura obtidas para a mistura ternária $\text{CH}_4(60 \%) - \text{CO}_2(20 \%) - \text{N}_2(20 \%)$ a duas diferentes temperaturas (299 e 323°K). O perfil de temperatura medido em três diferentes pontos da coluna (0.17, 0.43

e 0.68 m) também é mostrado nestas figuras. Pode-se observar que mesmo com uma quantidade de CO₂ de 20 %, o aumento de temperatura na coluna chega a ser de 40 K se a curva for medida a temperatura de 299°K, e de cerca de 30°K na curva de ruptura medida à 323°K. Também se pode observar que a adsorção de metano e de azoto neste adsorvente é quase isotérmica (aumento de temperatura inferior a 2°K) e que a velocidade da onda de temperatura é idêntica a da onda de concentração de CO₂ na coluna. Nestas curvas também se utilizaram valores de difusividade de CH₄ e N₂ que se encontram reportados na literatura (Caro et al., 1985; Bar et al., 1997), mas a adsorção destes gases é muito rápida e é controlada por difusão nos macroporos (ver Tabela 5.2). Altos valores de difusividade destes gases tinham sido já reportados na literatura, mas em muitos casos o modelo de equilíbrio é directamente assumido como válido, confirmando os resultados obtidos neste trabalho.

Na experiência mostrada na Figura 5.2 quando o dióxido de carbono atingiu o equilíbrio de adsorção, a razão das quantidades adsorvidas de CH₄ e de CO₂ é de 0.075, e a razão das quantidades adsorvidas de N₂ e de CO₂ é de 0.011 (muito maior adsorção de dióxido de carbono), o que comprova a sua selectividade por equilíbrio frente aos outros dois gases em estudo neste adsorvente.

Uma vez que se demonstrou que o comportamento da mistura ternária pode ser previsto, pode ser realizada a simulação de experiências de PSA para separar dióxido de carbono da mistura ternária.

5.5. Experiências de PSA

Neste capítulo está-se interessado na separação do dióxido de carbono, que é o gás mais adsorvido no adsorvente estudado (zeólito 13X), separando-o da restante corrente gasosa. A sequência das etapas do ciclo do PSA foi previamente escolhida e

descrita no capítulo 4 (Skarstrom): pressurização contra-corrente com metano até alta pressão, P_{alta} ; alimentação à pressão constante, P_{alta} ; *blowdown* contra-corrente à baixa pressão, P_{baixa} , purga contra-corrente, P_{purga} . Os parâmetros das experiências de PSA estão apresentados na Tabela 5.3.

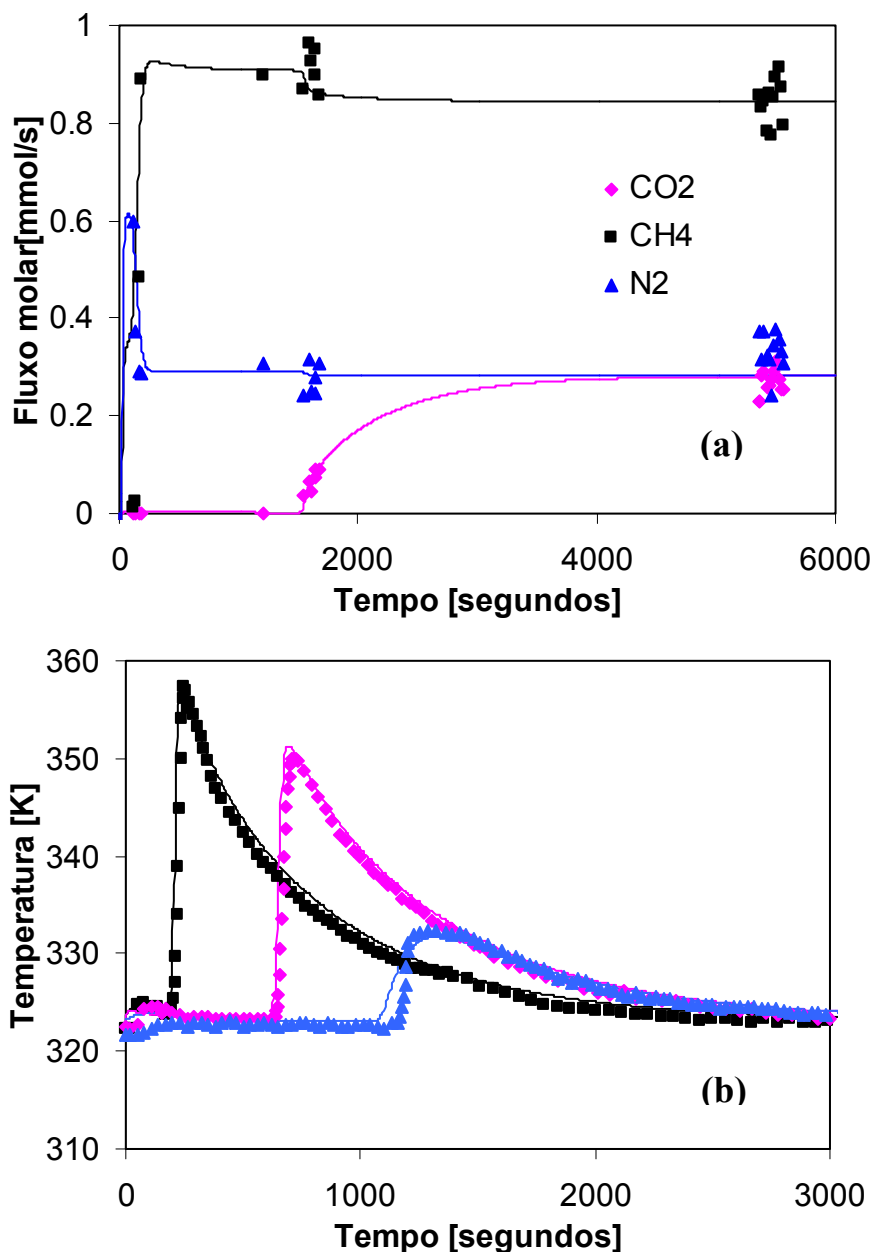


Figura 5.3 – Curva de ruptura ternária de metano (60 %) – dióxido de carbono (20 %) – azoto (20 %) à pressão total de 320 kPa e temperatura de 323°K: (a) fluxo molar na saída da coluna; (b) perfil de temperatura medido a 0.17, 0.43 e 0.68 m na entrada da alimentação. As linhas sólidas são a previsão do modelo matemático.

Foram feitas 4 experiências de PSA a duas temperaturas, entre (298-302°K) e 323°K a uma pressão total de alimentação de 500 kPa e de *blowdown* de 10 kPa, com dois diferentes caudais de pressurização – alimentação (2.07 e 4.00 SLPM). Uma única experiência realizou-se com uma pressão de alimentação de 320 kPa. Os parâmetros utilizados nas simulações das experiências de PSA estão detalhados na Tabela 5.4. O desempenho das experiências (pureza e recuperação de metano), estão detalhadas na Tabela 5.5. Neste caso, como só se vai separar o CO₂ da mistura ternária, não se pretende obter uma pureza de metano superior a 75 % com 25 % correspondente a N₂ (aumento da fracção molar devido ao desaparecimento do CO₂ da corrente).

Tabela 5.5 – Parâmetros utilizados nas experiências de PSA para o sistema metano (60%) / dióxido de carbono (20%) / azoto (20%) sobre zeólito 13X (CECA).

Parâmetro	T = 301°K	T = 323°K
Caudal de alimentação, SLPM	4.00	2.07
Caudal de purga, SLPM	0.50	0.50
Pressão de alimentação, kPa	500/320	500
Pressão de <i>blowdown</i> , kPa	10	10
Coefficiente de dispersão axial, cm ² /s [#]	2.8	2.7
Coefficiente de transferência de massa no filme, cm/s	CH ₄ - 1.28 CO ₂ - 1.13 N ₂ - 1.51	CH ₄ - 1.16 CO ₂ - 1.02 N ₂ - 1.37
Número de Reynolds [#]	3.9	2.2
Número de Schmidt [#]	4.5	4.5
Coefficiente de transf. de calor no filme, W/m ² K	73	76
Coefficiente de tranf. de calor na parede, W/m ² K	48	52
Coefficiente de tranf. de calor total, W/m ² K	68	71

[#] Coeficientes dados nas condições de alimentação e variáveis na coluna.

Na Figura 5.4 mostramos uma experiência de separação de CO₂ a 323°K que corresponde à experiência 1 na Tabela 5.5. Os dados experimentais obtidos são o fluxo

molar de cada gás a saída da coluna, a pressão também a saída da coluna, e os perfis de temperatura em 3 pontos diferentes da coluna (0.17, 0.43 e 0.68 m da entrada da alimentação). Pode-se observar nesta figura como o modelo matemático proposto consegue descrever bem os dados obtidos no laboratório.

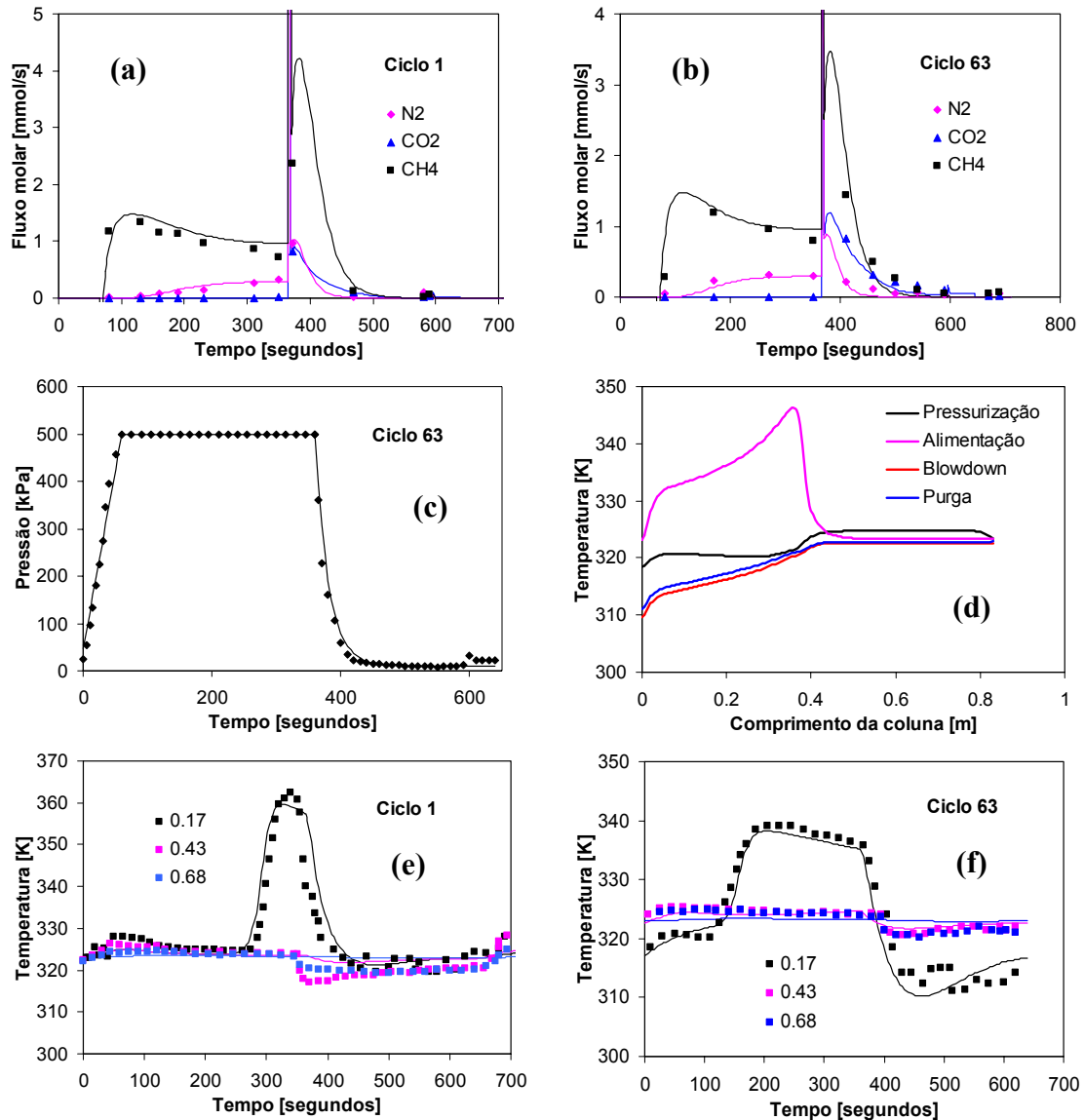


Figure 5.4 – Experimento de PSA para a separação da mistura metano – dióxido de carbono – azoto (para condições da Tabela 5.5, experiência 1): fluxo molar no ciclo 1 (a) e no ciclo 63 (b), perfil da pressão na saída da coluna no ciclo 63 (c), perfil de temperatura no fim de cada etapa para o ciclo de estado estacionário (d), e perfil de temperatura em três diferentes pontos da coluna (0.17, 0.43 e 0.68 m) para o ciclo 1 (e) e 63 (f).

Como visto através do gráfico do fluxo molar, o CO₂ não sai da coluna, ficando totalmente retido no adsorvente. O grande pico de temperatura observado no primeiro termopar no primeiro ciclo é devido ao grande calor liberado pela adsorção de CO₂ ($-\Delta H = 54.729 \text{ kJ/mol}^{-1}$). Este pico é muito menor nos ciclos seguintes, já que a parte inicial da isotérmica (mais íngreme) não pertence ao ciclo de adsorção – dessorção no estado cíclico.

A baixa recuperação de metano (27.1 %) é devido à baixa utilização total da coluna (grande parte do CH₄ é perdido na etapa de *blowdown*), como pode ser visto na Figura 5.5, onde se mostram os valores simulados da concentração (na fase gasosa e adsorvida) dos gases em função do comprimento da coluna, e também a temperatura no leito no fim de cada etapa no estado estacionário. Outro aspecto interessante desta experiência é o facto da pureza de metano ser de 85.7 %, muito superior ao máximo esperado. Isto indica (como se pode ver no gráfico de fluxo molar) que além de reter o CO₂ da corrente de entrada, a coluna de zeólito 13X produz uma pequena separação de N₂, apesar de não ter sido desenhada para esse efeito.

Para estudar a versatilidade do modelo matemático numa outra situação diferente, realizou-se uma experiência semelhante onde se aumentou o tempo na etapa de alimentação (de 300 até 550 segundos) para melhorar o desempenho na unidade de PSA para separação de CO₂. Alguns dos resultados experimentais obtidos nesta experiência são mostrados na Figura 5.6. Nesta experiência consegue-se um aproveitamento do leito muito maior, obtendo-se uma recuperação de metano de 78.6 % e com uma pureza de 78.7 %. Neste valor de pureza existe uma quantidade de CO₂ de 1.8 %, com o restante de N₂, o que mostra que mesmo com um bom aproveitamento da coluna, ainda se obtêm uma pequena separação de azoto. Como pode ver-se na simulação dos perfis de temperatura no fim de cada etapa no ciclo 150 (estado

estacionário cíclico), a variação de temperatura entre as várias etapas é cerca de 25°K em toda a coluna.

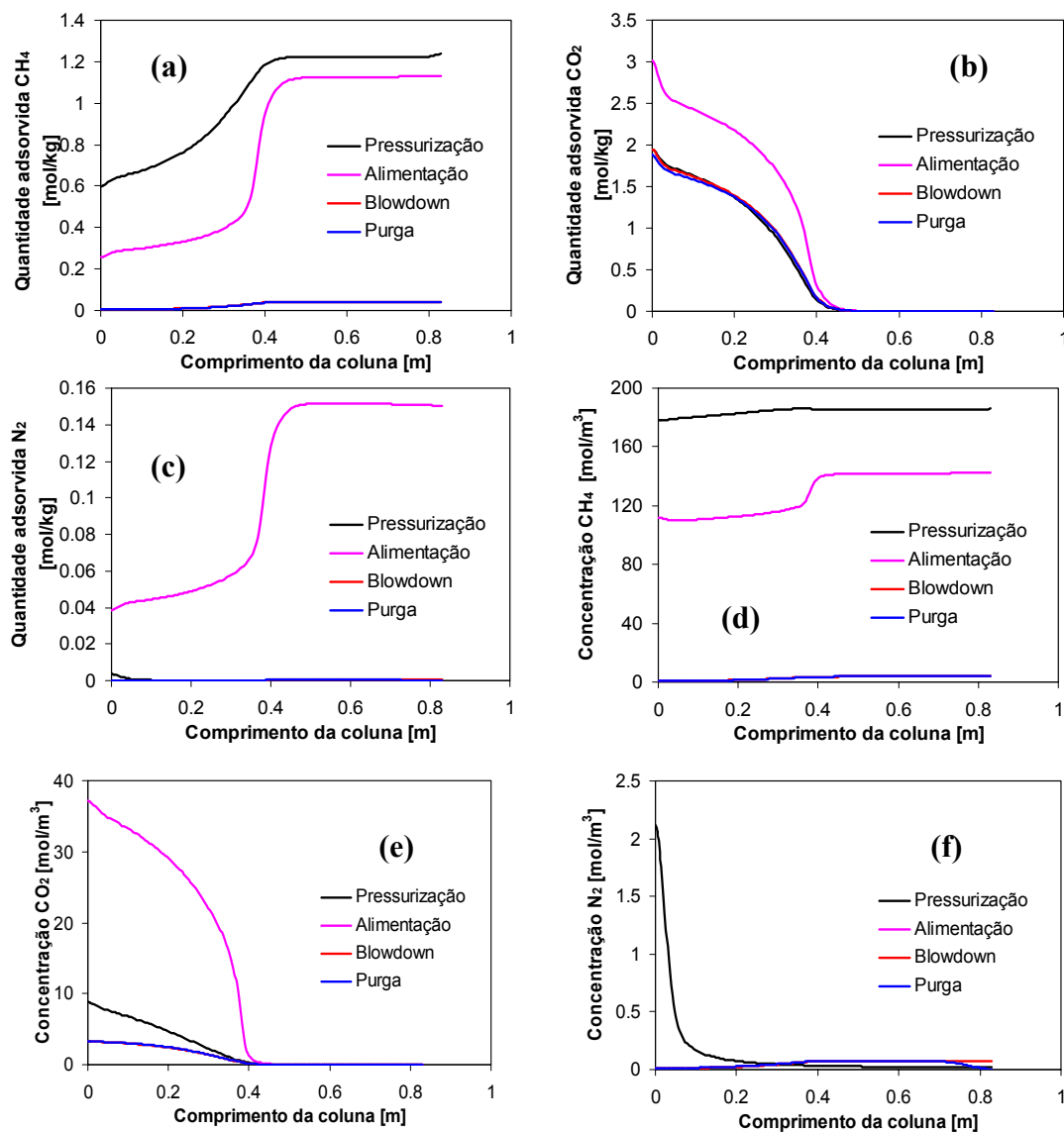


Figure 5.5 – Simulações do PSA para a separação da mistura metano – dióxido de carbono – azoto (experiência 1, Tabela 5.5): perfil da concentração na fase gasosa para o metano (a), para o dióxido de carbono (b) e para o azoto (c), e na fase adsorvida para o metano (d), para o dióxido de carbono (e) e para o azoto (f), todos em função do comprimento da coluna.

Nas duas experiências se comprovou que a bomba de vácuo da unidade de PSA não consegue manter a pressão de 10 kPa na etapa de purga, e o valor da pressão da

coluna experimental está normalmente entre 12 – 18 kPa. Nestas experiências também observou-se uma grande oscilação nos valores de temperatura, no termopar à 0.17 m da entrada da corrente de alimentação, na etapa de *blowdown* e purga. O motivo de tal oscilação é desconhecido, mas foi verificado em todas as experiências realizadas neste capítulo.

Outra condição em que se realizaram experiências foi à temperatura ambiente (299°K). À temperatura menor o zeólito adsorve maior quantidade de CO₂, e o aumento de temperatura na coluna é maior como foi visto nas curvas de ruptura ternárias à 299 e 323°K. Para aumentar a produtividade do PSA, também se duplicou o caudal de alimentação (4.00 SLPM face a 2.07 utilizados anteriormente).

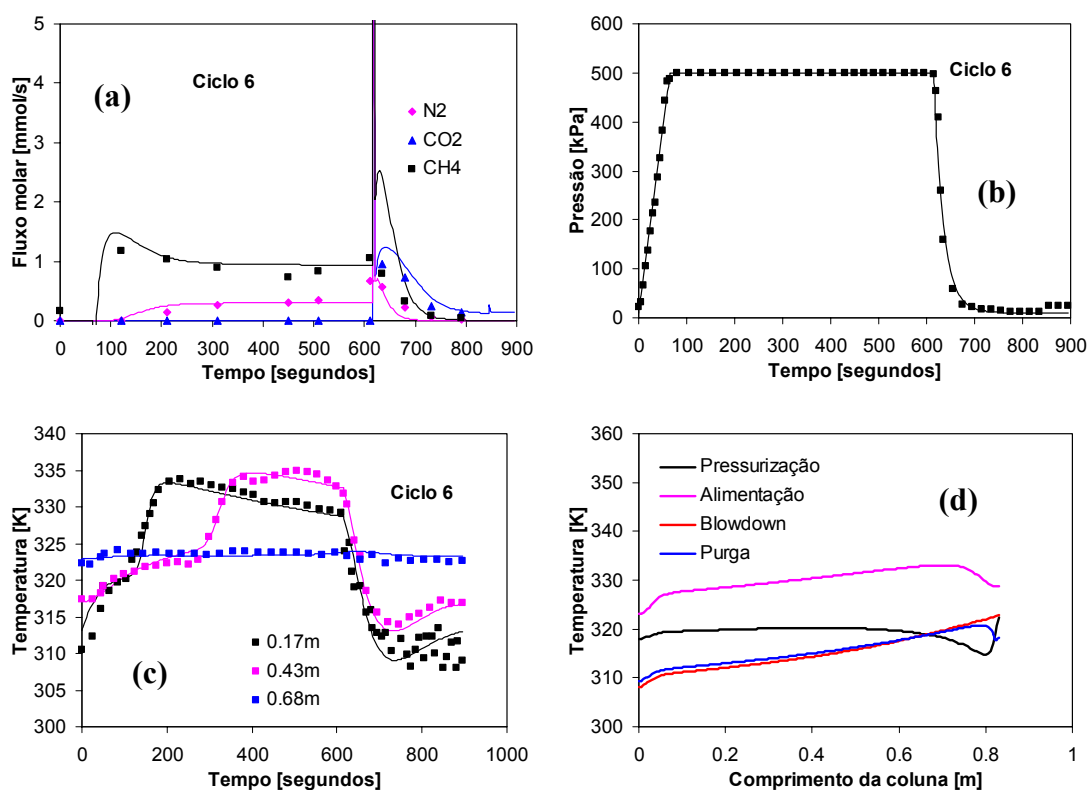


Figure 5.6 – Experimento de PSA para a separação da mistura metano – dióxido de carbono – azoto (experiência 2, Tabela 5.5): fluxo molar no ciclo 6 (a), perfil da pressão na saída da coluna no ciclo 6 (b), perfil de temperatura em três diferentes pontos da coluna (0.17, 0.43 e 0.68 m) para o ciclo 6 (c), e perfil de temperatura no fim de cada etapa para o ciclo de estado estacionário (d).

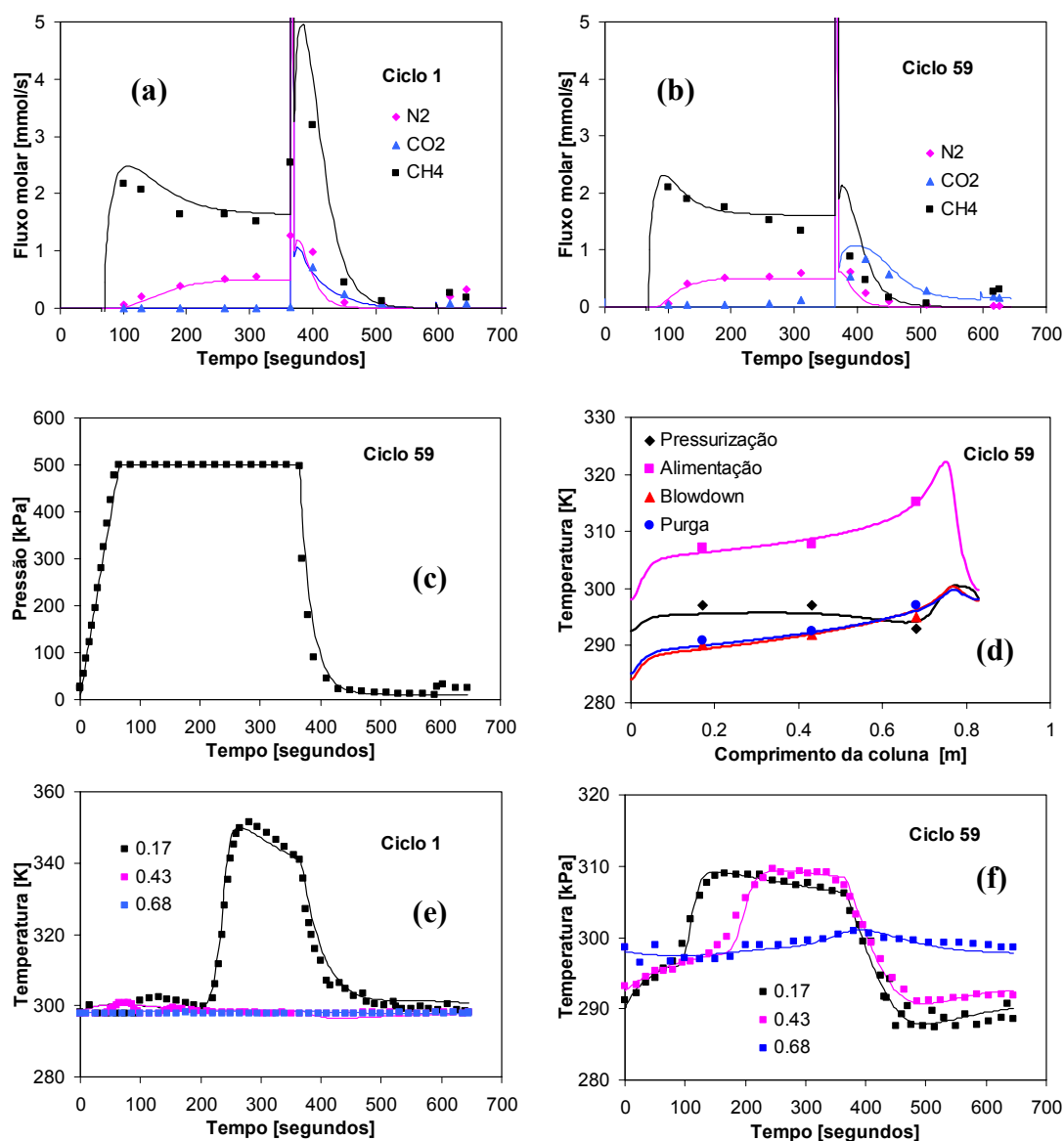


Figure 5.7 – Experimento de PSA para a separação da mistura metano – dióxido de carbono – azoto (para condições da Tabela 5.5, experiência 3): fluxo molar no ciclo 1 (a) e no ciclo 59 (b), perfil da pressão na saída da coluna no ciclo 59 (c), perfil de temperatura no fim de cada etapa para o ciclo 59 (d), e perfil de temperatura em três diferentes pontos da coluna (0.17, 0.43 e 0.68 m) para o ciclo 1 (e) e 59 (f).

Na Figura 5.7 estão mostrados os resultados experimentais obtidos na experiência 3 (ver Tabela 5.5). Pode-se observar que existe uma pequena quantidade de CO_2 que consegue sair da coluna, e que corresponde a uma quantidade de 1.9 % (pureza

de metano de 78.6 % com recuperação de 80.3 %). Neste caso, também se observou uma pequena purificação de metano com respeito ao azoto presente na corrente de alimentação. Também se observou um grande aumento de temperatura no primeiro ciclo (cerca de 50°K), que no estado estacionário (alcançado aos 20 ciclos) não é superior a 25°K em toda a coluna.

Pode-se observar que nas experiências 2 e 3 alimentou-se uma corrente com 20 % de CO₂, e com uma unidade de PSA com zeólito 13X, conseguiu-se diminuir esta quantidade a um valor inferior a 2 %, como é requerido para o transporte em gasodutos. Como esta corrente contém muito azoto (20 %), que também deveria ser diminuído até valores inferiores a 4-5 %, seria preciso uma corrente muito mais pura para fazer uma combinação (“blending”), ou uma unidade de remoção de azoto num esquema semelhante ao apresentado para a remoção destes componentes no biogás (Knaebel e Reinhold, 2003).

Tabela 5.5 – Performance de um ciclo de PSA com 4 etapas (pressurização contra-corrente, alimentação, *blowdown* contra-corrente e purga contra-corrente) para purificar uma mistura de metano (60 %) – dióxido de carbono (20 %) – azoto (20 %) utilizando zeólito 13X (CECA).

Exps. Nº	t_{press} , s	t_{alim} , s	t_{blow} , s	P_{alta} , kPa	Q_{press} , SLPM	Pureza CH ₄ , %	% CO ₂ produto	Recuperação CH ₄ , %
E1 [#]	65	300	230	500	2.07	85.73	0.00	27.08
E2 [#]	65	550	230	500	2.07	78.70	1.76	78.59
E3 [*]	65	300	230	500	4.00	78.60	1.90	80.33
E4 [*]	35	300	230	320	4.00	73.10	6.00	88.30

* T = 299°K. # T = 323°K. Tempo de purga: 50 segundos. Caudal de purga 0.5 SLPM de metano puro. Pressão de *blowdown*: P_{baixa} = 14 kPa.

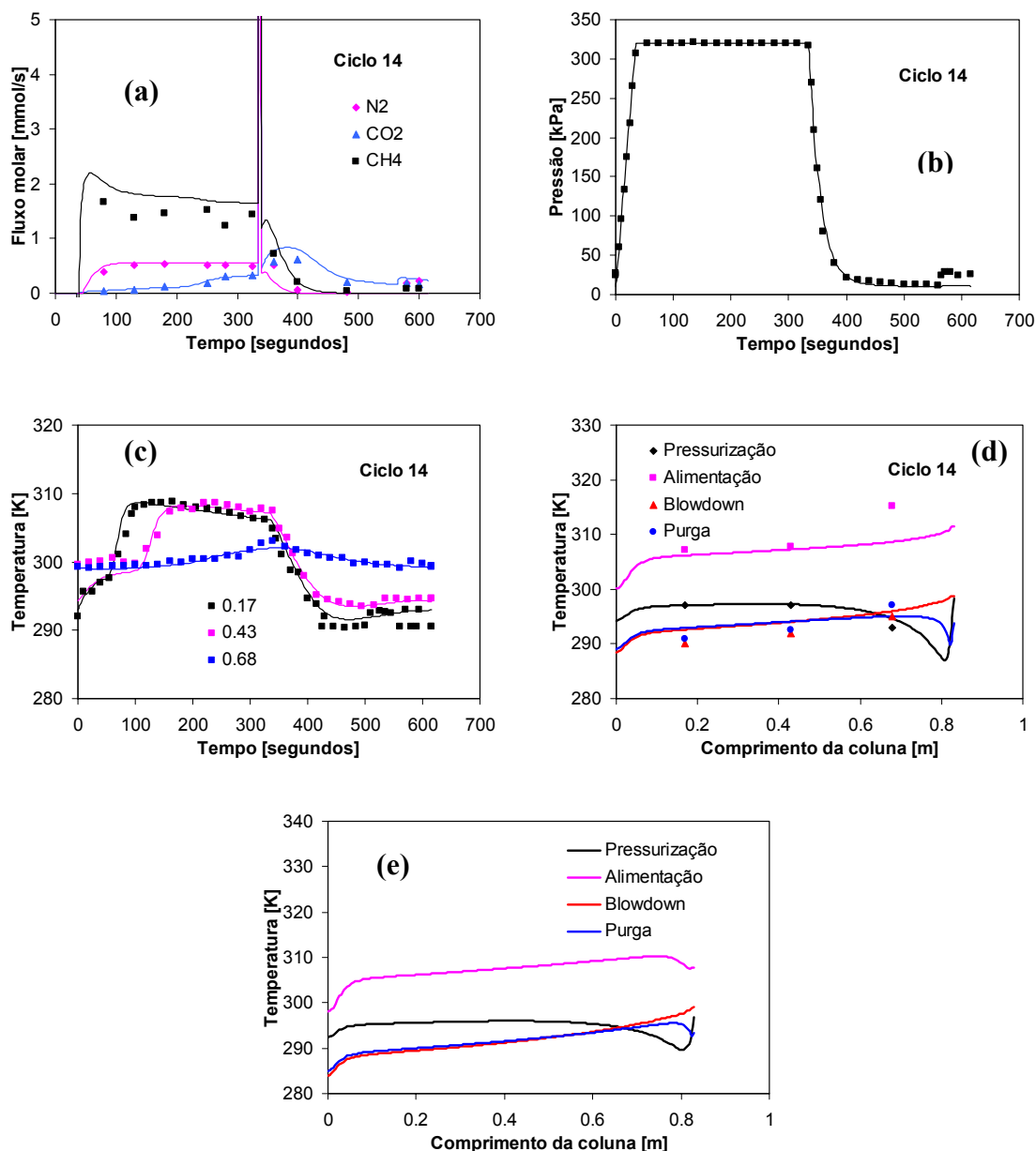


Figure 5.8 – Experimento de PSA para a separação da mistura metano – dióxido de carbono – azoto (para condições da Tabela 5.5, experiência 4): fluxo molar no ciclo 14 (a), perfil da pressão na saída da coluna no ciclo 14 (b), perfil de temperatura em três diferentes pontos da coluna (0.17, 0.43 e 0.68 m) para o ciclo 14 (c), e perfil de temperatura no fim de cada etapa para o ciclo 14 (d) e para o ciclo de estado estacionário (e).

Finalmente na experiência 4, diminuiu-se a pressão da corrente de alimentação até 320 kPa. Os resultados obtidos nesta experiência encontram-se na Figura 5.8. Pode-

se observar que neste caso a quantidade de CO₂ que não é adsorvida pela coluna é muito maior que os 2 % aceitáveis para este gás. A pureza de metano nesta experiência é de 73.1 % com uma quantidade de CO₂ de 6.0 %. Neste caso, a separação de azoto também é muito pequena, fundamentalmente porque o CO₂ é adsorvido em toda a coluna deslocando o N₂.

5.6. Conclusões

Neste capítulo testou-se o modelo matemático para separação de CO₂, utilizando zeólito 13X em condições de utilização da coluna muito diferentes: corrente de metano totalmente livre de dióxido de carbono (mas com baixa recuperação), alta recuperação de metano com uma quantidade de CO₂ inferior a 2 %, e unidade de PSA com pouca efectividade para remover CO₂, com uma pureza de metano de 73 % e com quantidade de CO₂ muito superior a 2 %. Em todos os casos o modelo matemático conseguiu prever o comportamento experimental da unidade, o que indica que esta pode ser utilizada no capítulo seguinte para a remoção de CO₂ numa coluna de PSA com duas camadas de adsorvente.

Se conseguiu diminuir a quantidade de CO₂ na corrente de gás natural de 20 % até menos de 2 % com uma recuperação de metano em torno dos 80 %. O valor de recuperação de produto ainda pode ser aumentado incluindo uma etapa de despressurização intermédia ou de lavagem para diminuir a quantidade de metano perdida na etapa de *blowdown*.

5.7. Nomenclatura

a_i = número de sítios vizinhos ocupados pelo componente i (modelo de Nitta)

D_p = difusividade no poro, m²/s

$D_{\mu,i}$ = coeficiente de difusividade do componente i , m²/s

K_i^0 = parâmetro exponencial da constante de equilíbrio, kPa⁻¹

P = pressão, kPa

$q_{\max,i}$ = concentração máxima da fase adsorvida, mol/kg

Q_{press} = caudal de pressurização, SLPM (l/min)

r_p = raio do poro, cm

R_p = raio do pellet, m

t = tempo, s

T = temperatura, K

Letras Gregas

$(-\Delta H_i)$ = calor de adsorção, kJ/mol

5.8. Referências Bibliográficas

- Bar, N. K.; McDaniel, P. L.; Coe, C. G.; Seiffert, G. and Karger, J. Measurement of intracrystalline diffusion of nitrogen in zeolites NaX and NaCaA using pulsed field gradient n.m.r. *Zeolites*, **1997**, 18, 71-74.
- Caro, J.; Bulow, M.; Karger, J. Comment on hydrocarbon diffusivity in zeolites. *Chem. Eng. Sci.*, **1985**, 40, 2169-2170.
- Dolan W. B.; Mitariten, M. J. Heavy Hydrocarbon Recovery From Pressure Swing Adsorption Unit Tail Gas. **2003**: US Patent 6,610,124.
- Dong, F.; Kodama, A.; Goto, M.; Hirose, T. Simultaneous Separation of a Ternary Gas Mixture (CH₄-CO₂-N₂) by a Novel PSA Process. In *Fundamentals of Adsorption*; Le Van, D., Ed.; Kluwer Academic Publisher: Boston, **1998**, 769-774.

Gerasimov, V. E.; Pederel'skii, V. A.; Lyapin, A. I.; Darbinyan, R. V.; Dovbish, A. L.

An economic Analysis of Ways of Purifying Natural Gas With a High CO₂ Content.

Chem. Petroleum Eng., **2004**, 40, 339-343.

Jee, J. G.; Kim, M. B.; Lee, C. H. Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a

Layered Bed: Binary, Ternary and Five-Component Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*

2001, 40, 868-878.

Kapoor, A.; Yang, R. T. Kinetic separation of methane-carbon dioxide mixture by

adsorption on molecular sieve carbon. *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 44, 1723-1733.

Knaebel, K. S.; Reinhold, H. E. Landfill Gas: From Rubbish to Resource. *Adsorption*

2003, 9, 87-94.

Ko, D.; Siriwardane, R.; Biegler, L. T. Optimization of Pressure Swing Adsorption

Process Using Zeolite 13X for CO₂ Sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42,

339-348.

Krooss, B. M.; van Bergen, F.; Gensterblum, Y.; Siemons, N.; Pagnier, H. J. M.; David,

P. High-Pressure Methane and Carbon Dioxide Adsorption on Dry and Moisture-

Equilibrated Pennsylvanian. Coals. *Int. J. Coal Geol.*, **2002**, 51, 69-92.

Markovs, J.; James Jr., E. F. Process for Purifying Natural Gas. US Patent 5,089,034;

1992.

Olajossy, A.; Gawdzik, A.; Budner, Z.; Dula, J. Methane Separation From Coal Mine

Methane Gas By Vacuum Pressure Swing Adsorption. *Trans. IChemE Part A*, **2003**,

81, 474-482.

Rao, A. B.; Rubin, E. S. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of

Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control.

Environ. Sci. Technol., **2002**, 36, 4467-4475.

- Sircar, S. High Efficiency Separation of Methane and Carbon Dioxide Mixtures by Adsorption. Adsorption and Ion Exchange, *AIChE Symposium Series*, **1988**, 84, 70-72.
- Sircar, S.; Kratz, W. C. Simultaneous production of hydrocarbon and carbon dioxide from steam reformer off-gas by pressure swing adsorption. *Sep. Sci. Tech.*, **1998**, 23, 2397-2415.
- Sircar, S. Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 1389-1392.
- Siriwardane, R. V.; Shen, M-S.; Fisher, E. P. Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 279-284.
- US EPA, Coalbed Methane Outreach Program Technical and Economic Assessment of Potencial to Upgrade Gob Gas to Pipeline Quality, Report 430-R-97-012, **1997**.
- Yang, R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Butterworths, Boston, **1987**.

Capítulo 6. Separação de Metano, Dióxido de Carbono e Azoto por Adsorção com Modulação de Pressão Multicamadas (LPSA)

O principal objectivo deste capítulo e desta tese é obter-se a separação da mistura $CH_4/CO_2/N_2$, no contexto do gás natural, utilizando um processo de modulação de pressão (PSA de “Pressure Swing Adsorption”) com uma coluna com dois adsorventes, o que de modo geral, pode considerar-se como multicamadas (LPSA de “Layered PSA”). O conceito de LPSA foi testado no equipamento existente no LSRE (“Layered PSA”) para remoção de contaminantes de uma corrente sintética de gás natural. O LPSA foi composto por uma camada de zeólito 13X (CECA) e a seguir uma camada de CMS 3K, para retenção de CO_2 e N_2 no mesmo leito. Pretende-se assim validar o modelo matemático do PSA multicamadas desenvolvido com os resultados experimentais obtidos na unidade existente no laboratório.

6.1. Introdução

Como já se explicou em capítulos anteriores, o mercado de gás natural está crescendo muito rapidamente, mas para seu uso como combustível, deve-se primeiramente retirar os seus contaminantes (CO_2 e N_2 neste caso) para então atender as especificações de transporte em gasodutos. Na indústria, a remoção destes componentes pode ser feita como se descreve na Figura 6.1. Num primeiro processo, o gás passa por uma torre de absorção onde existe uma alcanolamina: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA). Estes compostos interagem quimicamente e especificamente com o CO_2 e outros gases ácidos como SO_2 (Critchfield et al., 1996). As principais

desvantagens deste processo são os problemas de corrosão (altas diluições são necessárias), problemas de escoamento (incremento da viscosidade do fluido com alta absorção de CO_2) e grande consumo energético para regeneração do absorvente (Martin et al., 1997).

Quando a corrente de gás natural contém azoto como contaminante, a mais empregada técnica utilizada para sua remoção é a destilação criogênica. Este processo é feito a temperaturas por volta de -50°C (MacKenzie et al., 2002). Antes da coluna de destilação, o gás de entrada passa por um turbo-expansor onde é esfriado e onde se consome uma grande quantidade de energia que torna o processo caro, e que para poder ser efectuado, necessita de grandes quantidades de caudal de alimentação para diminuir o custo por unidade volumétrica de gás processado.

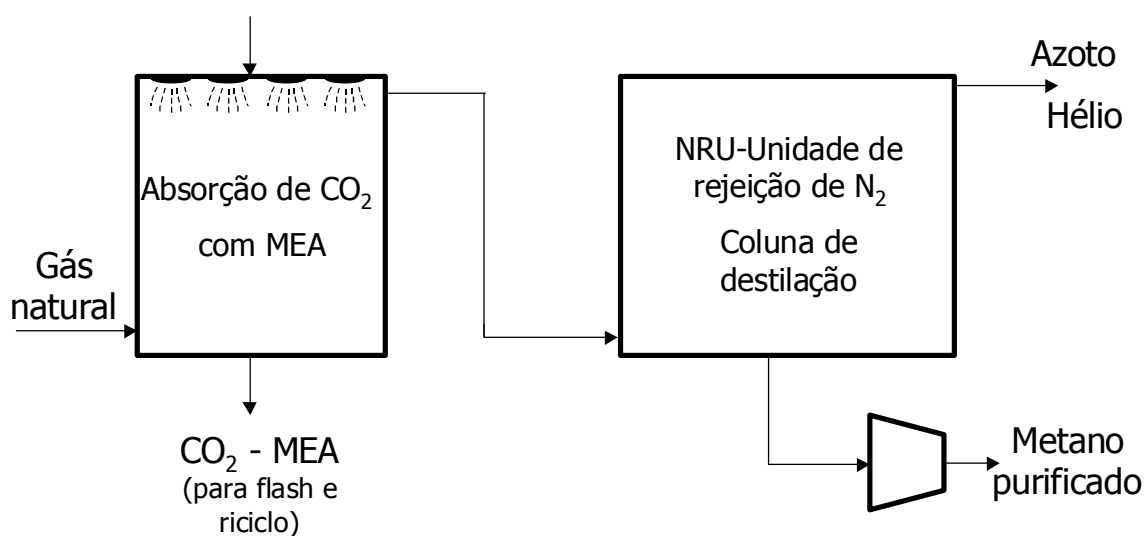


Figura 6.1 – Esquema utilizado industrialmente para a remoção dos contaminantes (CO_2 e N_2): absorção com aminas e destilação criogénica.

O processo de remoção de CO_2 e de N_2 tem o problema do consumo elevado de energia. Por esse motivo, se procuraram processos alternativos com menor custo. Como se mencionou em capítulos anteriores, a companhia Engelhard desenvolveu dois processos de adsorção selectiva de CO_2 e de N_2 à partir de titanossilicatos (ETS-4)

modificados (Engelhard, 2001). O esquema de processos para uma corrente de gás natural contaminada com CO_2 e N_2 está mostrado na Figura 6.2.

Um outro exemplo de PSAs em série foi proposto pela Adsorption Inc. (Knaebel e Reinhold, 2003), para remoção de contaminantes (H_2O , CO_2 e N_2) do biogás: TSA para remoção de água, seguido de uma unidade de remoção de CO_2 e logo outra para N_2 . Neste trabalho a desvantagem adicional é que o metano é considerado mais adsorvido que o azoto, pelo que mais uma etapa de recompressão de produto é necessária.

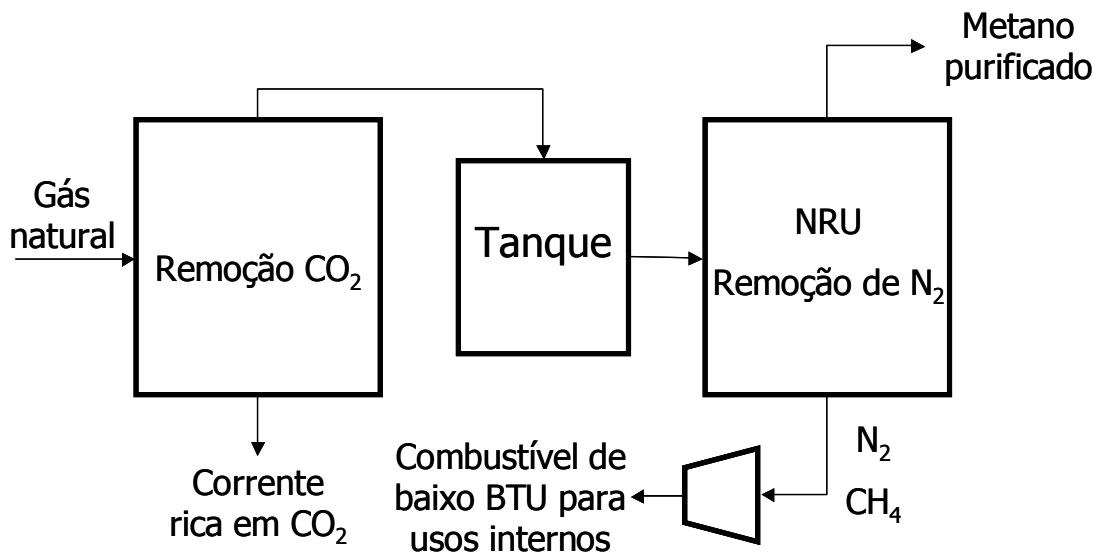


Figura 6.2 – Esquema de múltiplos PSAs utilizados para a remoção dos contaminantes (CO_2 e N_2). Fonte: Cavenati et al., 2004.

Neste caso, quando a corrente de gás natural está contaminada com CO_2 e N_2 , uma alternativa possível para compactar o equipamento da Figura 6.2 é pensar numa coluna que tenha dois adsorventes em camadas, cada um selectivo para cada contaminante. Com este arranjo, podem reduzir-se os custos de energia para regeneração dos adsorventes e principalmente os custos de instalação das unidades de separação. Com a utilização de um leito multicamadas, poder-se-á então minimizar o tamanho do leito e maximizar a utilização dos adsorventes.

Apesar da utilização de leitos multicamadas aparecer como uma técnica mais recente, ela já vem sendo empregada há algum tempo para separações multicomponentes por processos cíclicos de adsorção. De facto, os primeiros exemplos de leitos multicamadas são os leitos de guarda situados antes da própria unidade de PSA. Quando os componentes adsorvidos no PSA e no leito de guarda tem pouco valor comercial, ambos leitos podem ser regenerados juntos (Humphrey e Keller, 1997).

Em um LPSA, os adsorventes podem estar colocados em leitos separados ou em um leito com duas ou mais camadas de diferentes adsorventes sobrepostos, ou ainda, um leito feito de uma mistura de dois adsorventes (Rege et al., 2001).

Algumas patentes que utilizam LPSA já se encontram publicadas (Jain, 1993; Watson et al., 1996; Leavitt, 1998; Golden et al., 2001). No caso de Jain (1993) foi usado um leito fixo com duas camadas de adsorventes sobrepostos e em série (alumina e zeólito 13X) para pré-purificação do ar, com separação de H_2O e CO_2 . Leavitt (1998) e Golden et al. (2001) fizeram a separação de acetileno, CO_2 e H_2O , mas desta vez utilizando um zeólito NaY. No segundo trabalho, o leito era composto por uma mistura dos dois adsorventes. Já Watson et al. (1996) utilizou múltiplas camadas de zeólitos para a separação de O_2 .

Alguns estudos utilizando leito multicamadas também já tem sido reportados na literatura (Klein e Vermeulen, 1975; Chlendi e Toundeur, 1995 e 1996; Pigorini e LeVan, 1997 (a, b); Yang e Lee, 1998; Malek e Farooq, 1998; Park et al., 1998; Yang et al., 1999; Ahn et al., 1999; Dong et al., 1999; Park et al., 2000; Jo et al., 2001; Jee et al., 2001; Rege et al., 2001). Klein e Vermeulen (1975) analisaram a performance de um leito multicamadas para uma troca iónica binária em regime cíclico, utilizando duas camadas de resinas. Chlendi e Toundeur (1995 e 1996) consideraram a adsorção

de três componentes de uma mistura ternária com inerte ($H_2/CH_4/N_2/CO_2$), através da utilização de um leito com duas camadas: carvão activado e zeólito 5A. Malek e Farooq (1998) estudaram um LPSA com uma camada inicial de sílica gel, para a adsorção de hidrocarbonetos pesados, e outra camada de carvão activado, para a remoção de hidrocarbonetos leves, a partir de gás combustível proveniente das refinarias. Yang e Lee (1998), Yang et al. (1999), Ahn et al (1999) estudaram a dinâmica de adsorção em um leito multicamadas (carvão activado e zeólito 5A) para a separação de gás de coque produzido em forno (CH_4 -26.6%; H_2 -56.4%; N_2 -5.5%; CO -8.4%; CO_2 -3.1%). Jee et al. (2001) estudaram as características de adsorção em um leito composto de duas camadas (carvão activado e zeólito 5A), para a separação de até cinco componentes de uma mistura ($H_2/CH_4/CO/N_2/CO_2$). Park et al. (1998) utilizaram um leito multicamadas com carvão activado seguido por zeólito 5A para a separação de hidrogénio de uma típica mistura craqueada ($H_2/CO_2/CH_4/CO$). Rege et al. (2001) utilizaram alumina e zeólito 13X em um único leito, para a separação da mistura H_2O , CO_2 e CH_4 e mostraram que a utilização de leitos simples tem pior desempenho que o leito multicamadas.

Um trabalho do grupo do Prof. Hirose (Dong et al., 1999) sugeriu um PSA mais compacto, incorporando três diferentes adsorventes dentro de uma única coluna (zeólito 13X, carvão activado e CMS), para a separação da mistura ternária CH_4 , CO_2 e N_2 . Foi encontrado por simulação (o trabalho não reporta dados experimentais) que a concentração de CO_2 foi enriquecida 9 vezes o valor da alimentação, enquanto que o CH_4 foi enriquecido 4 vezes, sendo ambos substancialmente removidos do inerte (N_2).

Neste estudo é proposto um processo de adsorção utilizando um LPSA para a separação de dois dos principais contaminantes do gás natural, CO_2 e N_2 . O arranjo das camadas propostas neste processo está mostrado na Figura 6.3: um leito composto

por duas camadas, uma de zeólito 13X seguida de outra de CMS 3K. Como pode observar-se, trata-se de um sistema mais simples, mais compacto, e com menores custos que os outros sistemas apresentados. Na camada de zeólito 13X separa-se o CO_2 da mistura ternária, enquanto que na camada de CMS 3K se separa o azoto do metano. Caso o CO_2 passe para a camada de CMS 3K, também é o gás mais fortemente adsorvido interferindo com a separação de N_2 . O interesse fundamental deste processo é a produção de metano com pureza superior a 96 %, e com um máximo de 2 % de CO_2 e 4 % de N_2 . Como foi mostrado no Capítulo 4 desta tese, uma pureza máxima em torno dos 95 % foi obtida, pelo que não é esperado se atingir purezas superiores a este valor no arranjo de LPSA para a separação ternária.

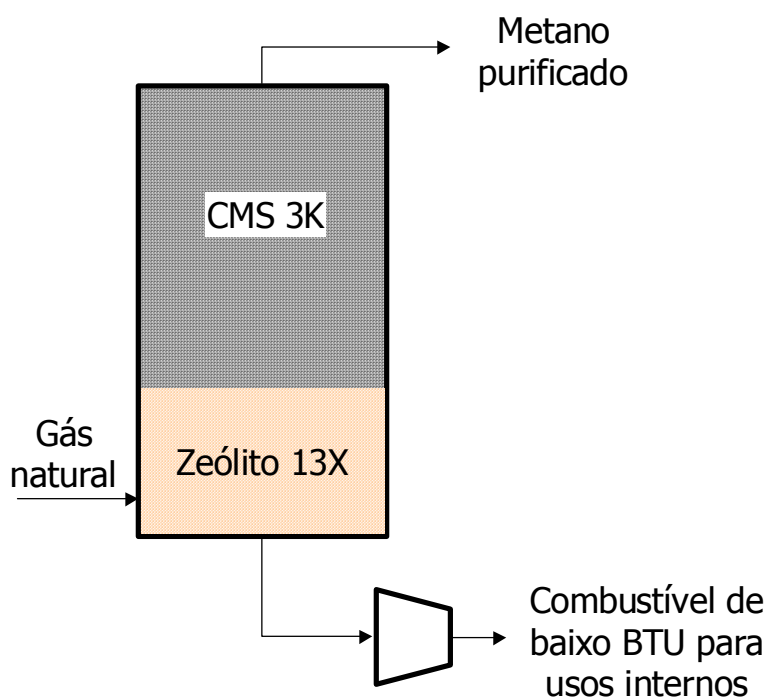


Figura 6.3 – Esquema do LPSA sugerido para a remoção dos contaminantes (CO_2 e N_2).

6.2. Modelo Teórico

O modelo teórico usado para descrever a adsorção da mistura ternária de CH_4 - CO_2 - N_2 num leito fixo com zeólito 13X e CMS 3K, já foi descrito nos capítulos anteriores. O modelo foi adaptado para o LPSA, considerando que temos dois adsorventes sobrepostos ao invés de apenas um.

No caso de uma coluna simples, as condições de entrada são sempre fixas (temperatura, pressão, concentração e caudal), mas no caso do LPSA, as condições de entrada da segunda camada da coluna são sempre variáveis. Para simular o comportamento do leito com duas camadas, como primeira tentativa, considerou-se as duas camadas de adsorventes como dois leitos separados, o que pode visto na Figura 6.4(a). A transferência de variáveis da corrente de gás de uma coluna para a outra fez-se através da definição de uma corrente fictícia entre as duas colunas. Este comando é utilizado na modelagem de processos em cascata: o exemplo do gPROMS é a modelagem de uma planta petroquímica. Como pode-se observar na Figura 6.4(a), a corrente de saída da primeira camada (zeólito 13X) passa a ser a corrente de entrada da segunda camada (CMS 3K), portanto, a condição de entrada da segunda coluna não é constante com o tempo. Isto se fez utilizando o comando STREAM na linguagem gPROMS. O modo de definição destas correntes é o seguinte:

```
STREAM
Mainstream IS GasConc, Pressure, Temperature
QStream     IS Flow
...
equações do modelo para a column 1 (zeolite 13X);
...
equações do modelo para a column 2 (CMS 3K);
...
valores dos parâmetros de cada coluna;
...
Top       : CTt, Press, Temp  AS Mainstream
Bottom    : CTb, Press, Temp  AS Mainstream
Top1      : QTt                AS QStream
Bottom1   : QTb                AS QStream
EQUATION  #Definição de correntes ou streams
```

```
Column1.Top      IS Column2.Bottom  ; # Condições PVT do gás
Column1.Top1     IS Column2.Bottom1 ; # Caudal
```

O teste inicial deste modelo foi a simulação de uma curva de ruptura ternária. A simulação de uma curva sem os balanços de energia (sistema isotérmico) demorou umas 7 horas, em um computador Pentium IV com 1MB de memória RAM. Devido ao grande tempo computacional gasto com esta configuração, foi proposto então outro esquema mostrado na Figura 6.4 (b).

Aqui consideramos um só leito definido pelas equações mostradas no Capítulo 4, mas com parâmetros de equilíbrio e cinética de adsorção e de transporte, próprios para cada camada. Isto se logrou com a definição do comprimento da cada camada: zeólito 13X com comprimento L_1 , e camada de CMS 3K com comprimento L_2 (a soma dos comprimentos é igual ao comprimento total do leito, L_c). O modo de definição destes comandos no programa gPROMS é o seguinte:

```
...
Equações de fronteira do leito multicamadas;
If z ≥ L1
Equações do modelo para a coluna 1 (zeólito 13X)
Else
Equações do modelo para a coluna 1 (zeólito 13X)
End
SET # Definição de parâmetros
If z ≥ L1
Parâmetros de equilíbrio e cinética de adsorção em z13X
Else
Parâmetros de equilíbrio e cinética de adsorção em CMS 3K
End
```

Com esta configuração o tempo computacional diminuiu drasticamente, sendo possível a simulação de uma curva de ruptura ternária no leito de duas camadas, em menos de 10 minutos. De qualquer modo, como se mostrou no capítulo 4, as simulações no leito de CMS 3K atingem o estado cíclico estacionário após 500 ciclos, pelo que para o programa poder fazer simulações de LPSA, foi necessário monitorar as variáveis do programa para não se ficar sem memória RAM ao correr cada

simulação. Monitorar as variáveis significa que só um grupo de variáveis escolhidas (monitoradas) será guardado como resultado da simulação.

O modelo utilizado para ajustar os dados experimentais foi numericamente resolvido no gPROMS (PSE Enterprise, UK). O método da colocação ortogonal com elementos finitos (OCFE) foi usado em todos os casos e o número de elementos foi 50. Dois pontos de colocação interior foram usados em cada elemento do leito de adsorção. Uma simulação de LPSA com 500 ciclos demora cerca de 14 horas em um computador Pentium IV com 1MB de memória RAM.

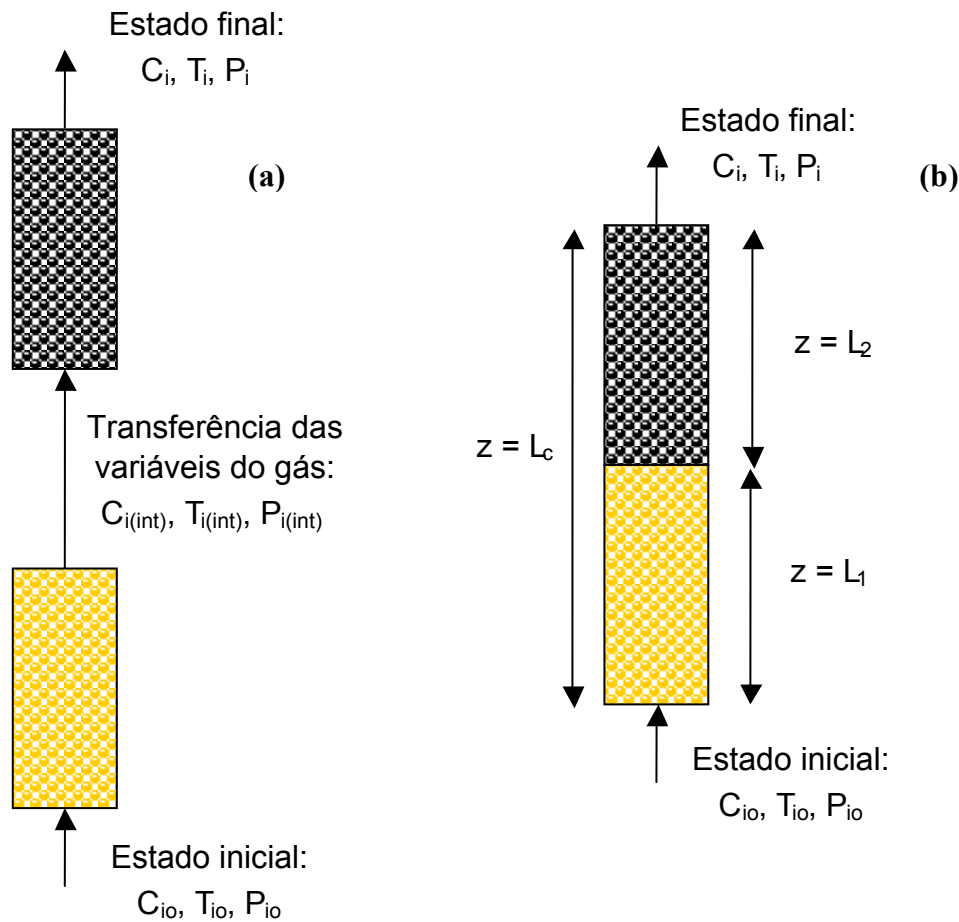


Figura 6.4 – Configurações para a modelagem do leito de duas camadas de adsorvente: (a) esquema com transferência de variáveis entre as colunas e (b) esquema de blocos *if* com a definição de comprimento de cada camada de adsorvente.

6.3. Parte Experimental

Foram realizadas curvas de ruptura ternárias e experiências de LPSA, na mesma unidade de PSA já descrita no capítulo 4, mas neste caso utilizando uma coluna de 0.80 m de comprimento e 0.008 m de raio, com duas camadas de adsorventes sobrepostas em série. A primeira camada sempre foi de zeólito 13X, seguida pela camada de CMS 3K. A temperatura do sistema foi monitorada através de três termopares que se encontravam ligados a coluna, em três diferentes pontos da mesma (0.20, 0.41 e 0.62 m da entrada da coluna). Eram colectadas 11 amostras em diferentes etapas, definidas pelo operador, na composição de um ciclo inteiro.

A activação da coluna foi feita durante toda a noite à 523 K e com fluxo de azoto. Nos capítulos anteriores mencionou-se que a activação do zeólito 13X se realizou à 593°K para dessorver água. Neste caso, e como se tem verificado ao longo desta tese, o adsorvente mais “sensível” à temperatura de activação é o CMS 3K, e por este motivo se fez a activação do leito com 523°K, temperatura utilizada para medição das propriedades de equilíbrio e cinética, e na separação de CH₄ – N₂ reportada no capítulo 4.

Na instalação de PSA existente no laboratório (Da Silva, 1999) só existem três medidores de caudal que permitem fazer a mistura de gases ternária, mas que não permitem que seja utilizado um gás inerte (hélio) para passar pela coluna antes de cada experiência de curva de ruptura ou de LPSA. Logo ao finalizar uma experiência, para não deixar a coluna em contacto com ar até o dia seguinte e para poder dessorver o metano do CMS 3K e CO₂ do zeólito 13X sem utilizar metano, a coluna era mantida em contacto com um pequeno fluxo de azoto. Antes de cada medição passou-se uma corrente de metano durante uma hora, para dessorver o azoto (gás considerado como contaminante) adsorvido na coluna e para normalizar todas as experiências. Em todos

os casos notou-se um ligeiro aumento na temperatura do termopar em contacto com o zeólito (+ 2°K), cada vez que o metano era introduzido na coluna. É de destacar-se que as experiências feitas à temperatura ambiente (300 – 305°K) foram com o forno do PSA ligado (registo de temperatura e com o motor de agitação ligado), mas com as resistências eléctricas desligadas, evitando a possibilidade de aquecimento.

As primeiras experiências de LPSA foram feitas com pressurização co-corrente, visto que era a única configuração que o equipamento permitia. Depois de uma modificação feita pelo Dr. Avelino da Silva, foi possível modificar a configuração da etapa de pressurização, e realizar pressurização co-corrente e contra-corrente, dependendo do programa seleccionado.

Fizeram-se experiências utilizando três diferentes razões volumétricas de zeólito 13X / CMS 3K: 0.20 m/0.60 m, 0.25 m/0.55 m, 0.30 m/0.50 m. O parâmetro que define a razão das diferentes camadas foi definido como:

$$\omega = \frac{\text{comprimento do leito de zeólito 13X}}{\text{comprimento total do leito}} \quad (6.1)$$

Este parâmetro é uma razão volumétrica de adsorventes e é sempre menor a um. Com os comprimentos de camadas de adsorventes utilizados neste trabalho, esta razão assume três valores diferentes: $\omega = 0.25$, 0.3125 e 0.4. Para poder comparar os resultados com uma mesma base, a porosidade total de cada camada (e portanto de toda a coluna) foi mantida em 0.33 ajustando a quantidade de massa a colocar em cada camada.

As primeiras experiências de pressurização co-corrente consideraram uma corrente de gás com CH_4 (70 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (10 %) e só foram feitas experiências com a razão volumétrica de adsorventes de 0.20 m zeólito 13X – 0.60 m CMS 3K ($\omega = 0.25$). Logo se realizaram experiências com pressurização contra-

corrente e uma mistura CH_4 (60 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (20 %). Para esta segunda mistura realizaram-se experiências à temperatura ambiente e a 323°K, e para a primeira mistura só se fizeram corridas à temperatura ambiente. As propriedades físicas da coluna e dos adsorventes utilizadas em todas as experiências de curvas de ruptura e de PSA estão mostradas na Tabela 6.1. Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção dos gases nos dois adsorventes estão reportados na Tabela 6.2. Na Figura 6.5 pode ser visto um esquema da coluna usada neste trabalho.

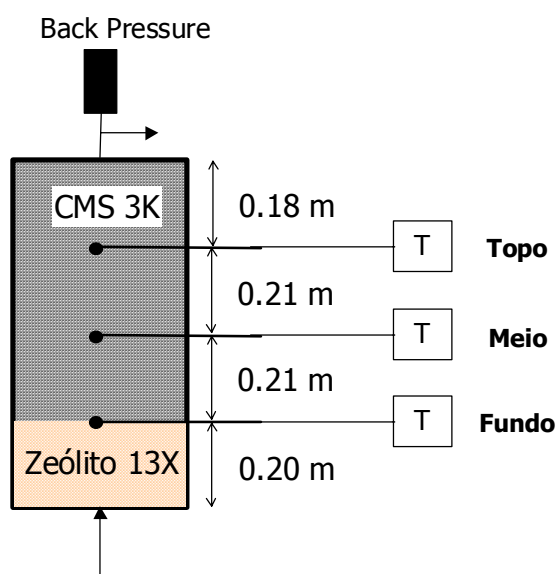


Figura 6.5 – Esquema da coluna de LPSA usada neste estudo.

6.4. Experiências em Leito Fixo

Como foi dito anteriormente, a complexidade (em termos de tempo de computação) do modelo matemático para o leito multicamadas foi superada através de um esquema de programação, com comprimentos de coluna para cada camada em particular. Como já se tinha validado o modelo matemático para cada camada de adsorvente de forma individual, o que faltava era demonstrar a validade no leito em camadas. Portanto, neste tópico estudamos o comportamento da mistura ternária CH_4 – CO_2 – N_2 num leito fixo com zeólito 13X e CMS 3K. Os restantes parâmetros

utilizados estão reportados na Tabela 6.3, para as curvas de ruptura, e na Tabela 6.4, para LPSA.

Tabela 6.1 – Características do leito multicamadas (zeólito 13X – CMS 3K) e propriedades físicas dos adsorventes para separação da mistura metano / dióxido de carbono / azoto.

	Zeólito 13X	CMS 3K
Raio do leito, m	0.008	
Porosidade do leito	0.33	
Densidade da parede da coluna, kg/m^3	8238	
Calor específico da parede, J/kgK	500	
Comprimento do leito, m	0.20, 0.25, 0.32	0.60, 0.55, 0.48
Densidade da coluna, kg/m^3	756	715
Raio do pellet (cilindro infinito), m	0.8×10^{-3}	0.9×10^{-3}
Densidade do pellet, kg/m^3	1130	1060
Porosidade do pellet	0.54	0.46
Tortuosidade do pellet	2.2	2.2
Calor específico do adsorvente, J/kg.K	920	880

Na Figura 6.6 apresenta-se a curva de ruptura medida para a mistura 70 % CH_4 , 20 % CO_2 , 10 % N_2 à 300°K, com uma razão $\omega = 0.25$ (0.20 m de zeólito 13X seguidos de 0.60 m de CMS 3K) e um caudal total de 1.16 SLPM. A grande quantidade de pontos experimentais deve-se ao facto da curva ter sido repetida duas vezes. Nesta figura apresenta-se a concentração de cada gás na saída da coluna e o perfil de temperatura medido em três diferentes pontos da coluna (0.20, 0.41 e 0.62 m), desde a entrada da coluna. As linhas sólidas nas figuras correspondem a simulação com o modelo matemático para os dois leitos.

Tabela 6.2 – Difusividades e parâmetros de equilíbrio de adsorção (modelo de Nitta) de metano, dióxido de carbono e azoto em zeólito 13X e CMS 3K utilizados em todas as simulações.

Gás	$q_{max,i}$ (mol/kg)	K_i^0 (kPa ⁻¹)	$a_i(-)$	$-\Delta H_i$ (kJ/mol)	$D_{p,i}^0/R_p^2$ (s ⁻¹)	$D_{\mu,i}^0/r_c^2$ (s ⁻¹)	$E_{a,i}$ (kJ/mol)	$k_{b,i}^0$ (s ⁻¹)	$E_{b,i}$ (kJ/mol)
CMS 3K									
CH ₄	11.797	2.48x10 ⁻¹⁰	6.303	38.947	3.11	$D_{\mu,i}/r_c^2(308^\circ\text{K})=$ 2.33x10 ⁻⁶ (s ⁻¹)		$k_{b,i}(308^\circ\text{K})=$ 1.0x10 ⁻⁴ (s ⁻¹)	
CO ₂	8.974	1.73x10 ⁻⁸	8.287	38.947	3.45	22.12	25.551	--	--
N ₂	10.623	6.57x10 ⁻⁷	7.000	15.930	3.23	356.35	34.732	6.40x10 ⁻²	5876.8
Zeólito 13X									
					$D_{p,i}/R_p^2 (s^{-1})$		$D_{\mu,i} (m^2/s)$		
CH ₄	28.871	4.34x10 ⁻¹	8.136	15.675	1.47x10 ⁻² (301°K) 1.64x10 ⁻² (323°K)		3.00x10 ⁻⁸ (301°K) 3.30x10 ⁻⁸ (323°K)		
CO ₂	17.901	3.20x10 ⁻⁵	13.120	54.729	1.23x10 ⁻² (301°K) 1.35x10 ⁻² (323°K)		3.92x10 ⁻⁹ (301°K) 5.35x10 ⁻⁹ (323°K)		
N ₂	29.676	1.79x10 ⁻¹	7.917	15.716	1.76x10 ⁻² (301°K) 1.96x10 ⁻² (323°K)		3.00x10 ⁻⁹ (301°K) 4.00x10 ⁻⁹ (323°K)		

Nota-se que há um incremento de temperatura na camada de zeólito, devido a mais alta adsorção de dióxido de carbono, do que na camada de CMS 3K. Este maior aumento de temperatura na camada de zeólito 13X do que no CMS 3K era esperado, devido a maior adsorção e maior calor de adsorção do CO₂ neste adsorvente e também devido a sua mais rápida difusão do que no CMS 3K. O bom ajuste dos picos de temperatura observados é de vital importância porque não é possível medir a concentração dos gases na saída da camada de zeólito 13X. Como se tem mostrado no Capítulo 5, os picos de temperatura na camada de zeólito 13X correspondem a

localização das frentes de concentração de CO_2 na coluna, e nos oferecem uma grande ajuda na localização deste gás. Também é importante mencionar que nesta experiência não se observou um decréscimo na temperatura, devido a dessorção de CH_4 para permitir a adsorção de N_2 , o que indica que a diferença entre os calores de adsorção foi rapidamente compensada pela transferência de calor com o forno em que se encontra a coluna.

Tabela 6.3 – Parâmetros utilizados nas experiências de curvas de ruptura para o sistema metano / dióxido de carbono /azoto em zeólito 13X / CMS 3K.

Pressão de saída da coluna, kPa	250
Caudal de alimentação, SLPM	1.16
Temperatura, K	300
Coefficiente de dispersão axial, cm^2/s [#]	8.45
Coefficiente de transferência de calor no filme, W/m^2K	58.0
Coefficiente de transferência de calor na parede, W/m^2K	48.0
Coefficiente de transferência de calor total, W/m^2K	40.0
Coefficiente de transferência de massa no filme, cm/s [#]	$CH_4 - 2.19$ $CO_2 - 1.92$ $N_2 - 2.56$

[#] Coeficientes dados nas condições de alimentação e variáveis na coluna.

Na Figura 6.6 (c) também se mostra a simulação da concentração de saída de cada gás na camada de zeólito 13X, e que não pode ser medido experimentalmente. Na Figura 6.6 (d,e,f) mostram-se os valores simulados da quantidade adsorvida de cada gás na coluna, em quatro tempos diferentes. Nestas figuras pode-se observar como o metano, inicialmente adsorvido na camada de zeólito 13X, é deslocado pelo dióxido de carbono. Na camada de CMS 3K também se observa um decréscimo na quantidade adsorvida de azoto, quando o dióxido de carbono passa para esta camada,

o que não é desejado em um ciclo de LPSA. No tempo t_4 , aparentemente todas as quantidades adsorvidas em ambas as camadas de adsorventes chegaram ao equilíbrio.

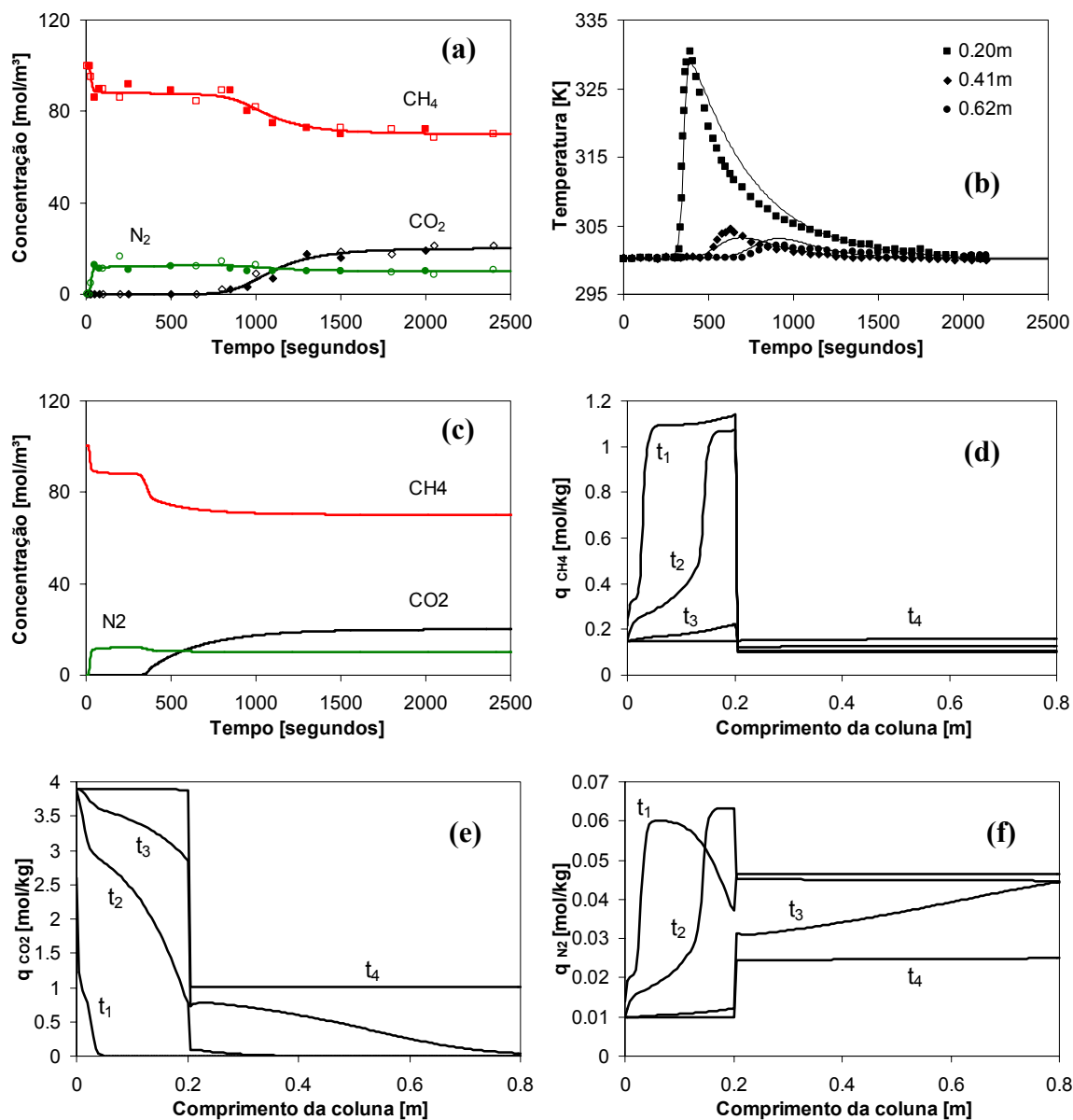


Figura 6.6 – Curvas de ruptura ternárias com 70 % CH_4 , 20 % CO_2 e 10 % N_2 em um leito multicamadas de zeólito 13X (0.2 m) e CMS 3K (0.6 m) à 300°K com um caudal total de gás de 1.16 SLPM: (a) concentração de gases na saída da coluna; (b) perfil de temperatura em três diferentes pontos (0.20, 0.41 e 0.62 m da entrada da coluna); (c) simulação da concentração de gases na saída da camada de zeólito 13X; quantidade adsorvida de metano (d), dióxido de carbono (e), azoto (f) para os tempos: $t_1=24\text{s}$, $t_2=200\text{s}$, $t_3=1000\text{s}$, $t_4=2400\text{s}$.

Devido a baixa difusividade do metano no adsorvente CMS 3K, o valor da quantidade adsorvida deste gás no tempo t_4 ainda não atingiu o equilíbrio. É importante destacar que as quantidades adsorvidas de cada gás nas duas camadas não é a mesma, e para evitar oscilações no modelo matemático, foram introduzidos 50 elementos finitos na coluna no programa da simulação. Com um número inferior de elementos, observaram-se sempre oscilações na interface, particularmente na quantidade adsorvida de CO_2 .

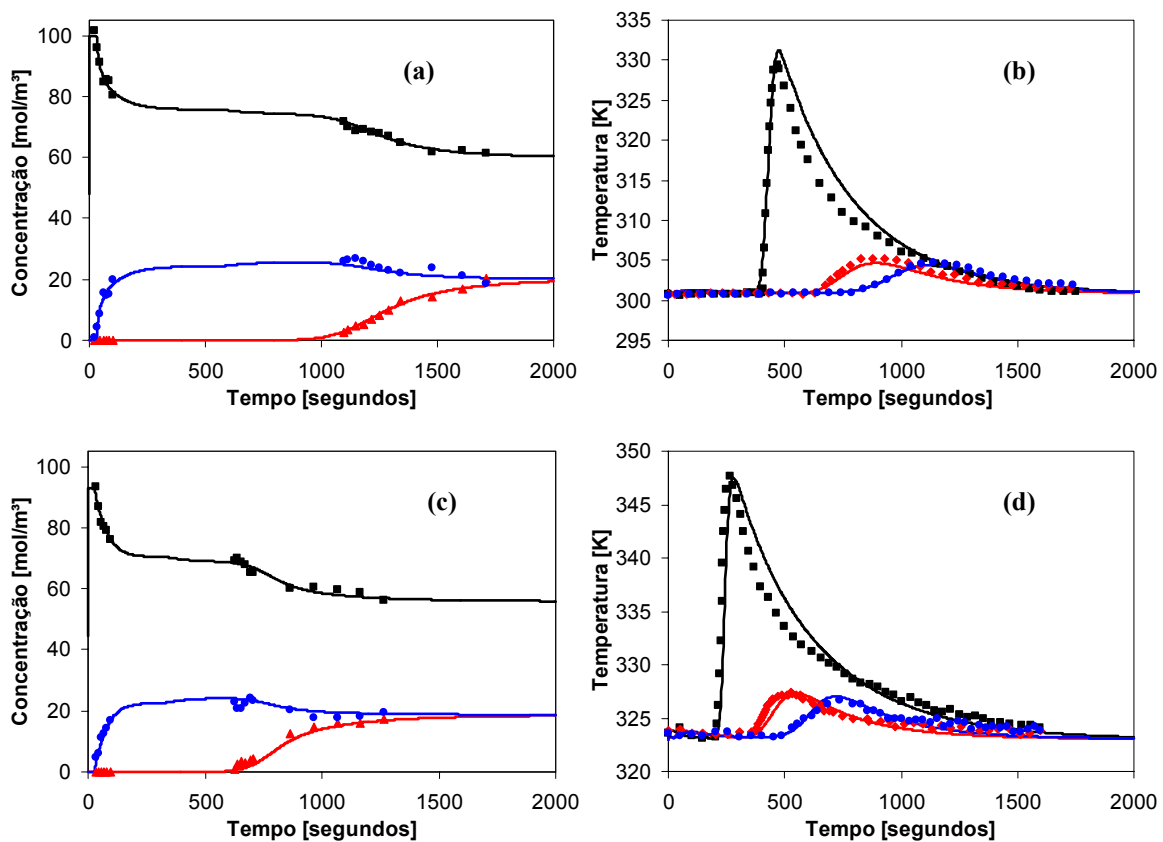


Figura 6.7 – Curvas de ruptura ternárias com 60 % CH_4 , 20 % CO_2 e 20 % N_2 em um leito multicamadas de zeólito 13X (0.25 m) e CMS 3K (0.55 m) com um caudal total de gás de 1.16 SLPM: concentração de gases na saída da coluna e perfil de temperatura em três diferentes pontos (0.20, 0.41 e 0.62 m), medido a 301°K (a, b) e medido a 323°K (c, d).

A seguir, estudou-se a mistura 60 % CH₄, 20 % CO₂, 20 % N₂ com $\omega = 0.3125$ (altura de leito de 0.25 m de zeólito 13X seguidos de 0.55 m de CMS 3K). Foram feitas experiências a duas temperaturas: 301°K e 323°K. Na Figura 6.7 estão apresentados os dados experimentais de concentração dos gases na saída da coluna, e o perfil de temperatura medido em três diferentes pontos da coluna (0.20, 0.41 e 0.62 m desde a entrada da alimentação).

A quantidade adsorvida de CO₂ no leito é muito menor à 323°K que a 301°K. No caso do azoto esperava-se o mesmo efeito, mas como a entrada de azoto à temperatura de 301°K está limitada pela difusividade no microporo, já que a difusão é maior a uma temperatura maior, este aumento consegue ser da mesma ordem de grandeza que a redução na capacidade adsorvida.

6.5. Experiências de LPSA com Pressurização Co-corrente

Neste tópico está-se interessado na separação do metano, que é o produto principal da corrente gasosa com CO₂ e N₂. O leito multicamadas tem o propósito de separar o dióxido de carbono na primeira camada de zeólito 13X, através da grande diferença no equilíbrio de adsorção frente aos outros dois gases, e realizar a separação cinética do metano e azoto na camada de CMS 3K, por exclusão parcial de tamanho da molécula de metano dos microporos. Neste caso é desejável que o dióxido de carbono não passe para a camada de CMS 3K, pois ele adsorve mais fortemente que o azoto neste adsorvente, afectando então a separação de CH₄-N₂.

A configuração básica do ciclo de 4 etapas do tipo Skarstrom é composto por uma etapa de pressurização e alimentação com a mistura a processar, seguidos de uma etapa de *blowdown* em vácuo para regeneração do adsorvente e logo uma purga com produto (metano purificado). Na unidade experimental existente no LSRE não existe

um depósito para utilizar o produto na etapa de purga, pelo que foi utilizada uma corrente de metano puro directamente da garrafa. Para testar o conceito da separação por LPSA foram realizadas experiências à temperatura ambiente (300-305°K), com relação de 70/20/10 %, respectivamente para o CH_4 , CO_2 e N_2 . O comprimento da camada de zeólito 13X foi de 0.20 m frente a 0.60 m da camada de CMS 3K ($\omega = 0.25$). O caudal total de gás nas etapas de pressurização e alimentação foi de 1.16 e 1.00 SLPM, enquanto que na purga foi de 0.51 SLPM de metano puro. A pressão total na etapa da alimentação foi de 250 kPa e no *blowdown* foi de 10 kPa.

Na Figura 6.8 apresentamos a experiência 1 (ver desempenho no Tabela 6.4) como exemplo dos resultados obtidos, com o perfil de temperatura medido em três diferentes pontos da coluna (0.20, 0.41 e 0.62 m) no ciclo 50. Quando se empacotou a coluna com as duas camadas de adsorventes, o primeiro termopar foi inserido no ponto de contacto entre as duas camadas. Se ocorre alguma migração de partícula, alguns erros podem acontecer neste ponto, por causa dos altos gradientes de temperatura, como mostrado na figura nos valores simulados de 0.195 e 0.20 m. A temperatura na camada de CMS 3K é quase constante ao longo de todo o experimento. O perfil de pressão e os fluxos molares dos gases, na saída da coluna no ciclo de estado estacionário, estão apresentados na Figura 6.9. Pode-se ver uma pequena variação da pressão no início da etapa da purga, porque a bomba de vácuo demora alguns segundos em recompor a pressão do sistema quando começa a receber a corrente de saída da purga. A quantidade de metano e dióxido de carbono adsorvidos na coluna no ciclo 50 estão mostrados na Figura 6.10.

As variáveis medidas no laboratório atingem o estado estacionário cíclico antes do ciclo 20. Mesmo assim, como a quantidade de metano adsorvida no CMS 3K demora muito tempo até chegar ao valor final, o estado estacionário cíclico real só é

obtido depois de 400 ciclos. Nas experiências realizadas no laboratório sempre foram feitos de 50 a 75 ciclos. A performance do processo desde o ciclo 50 até o ciclo 500 (valores simulados) varia menos de 1 % para a pureza e recuperação.

Tabela 6.4 – Desempenho das experiências na coluna de LPSA e alguns parâmetros operacionais (pressão de *blowdown*, tempo das etapas e razões entre as camadas de adsorventes).

Exp. N°	P_{baixa} , kPa	ω	t_{press} , s	t_{alim} , S	t_{blow} , s	t_{purga} , s	Pureza, %	Recuperação, %
1	8	0.25	55	20	60	40	90.5	41.4
2	10	0.25	55	20	60	40	89.5	41.7
3	15	0.25	55	20	60	40	88.2	42.1
4	10	0.25	55	20	60	40	88.7	41.1
5	10	0.25	55	40	60	40	84.9	61.9
S6	10	0.375	55	40	60	40	92.5	54.5
S7	10	0.5	55	40	60	40	89.1	43.5

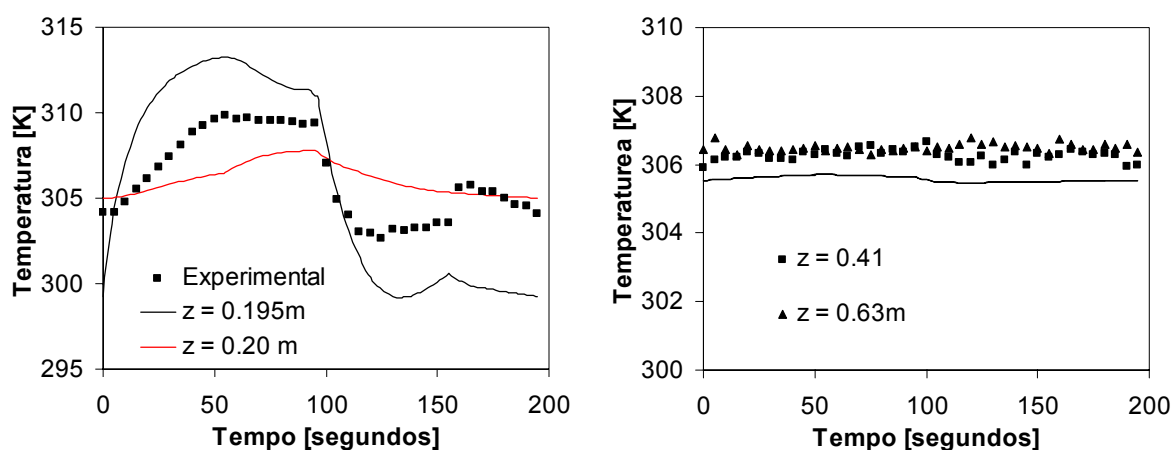


Figura 6.8 – Perfil de temperatura dentro da coluna no ciclo 50 a 0.20, 0.41 e 0.63 m para a experiência 1 (ver Tabela 6.4).

A separação de azoto na experiência 1 sofreu dois grandes problemas. Primeiro, a passagem do dióxido de carbono para a camada de CMS 3K diminuiu a capacidade deste adsorvente para reter azoto, em segundo lugar, embora a difusividade do metano seja muito pequena, após muitos ciclos, o metano vai sendo mais adsorvido e provoca o deslocamento da quantidade de azoto já adsorvido para valores mais baixos.

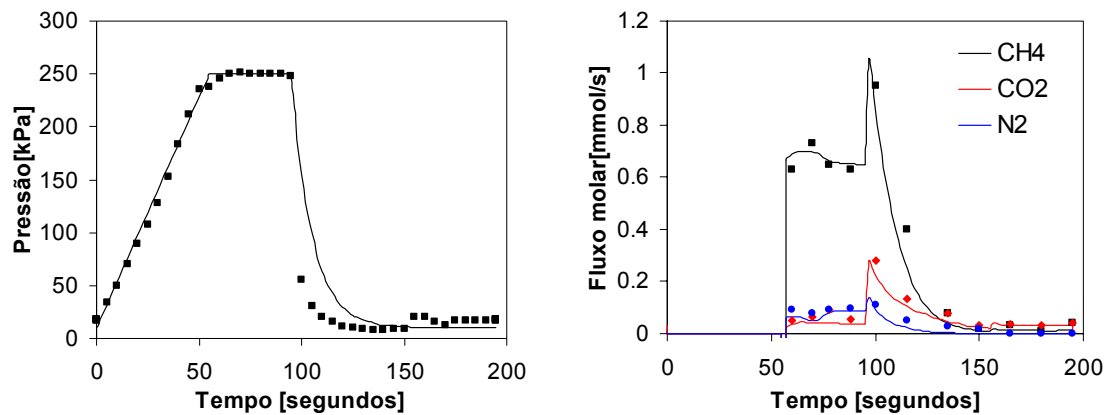


Figura 6.9 – Pressão e fluxo molar dos gases na saída da coluna no ciclo 50 para a experiência 1 (E1, Tabela 6.2).

Todas as experiências e as simulações (distinguidas por uma letra S antes do número respectivo) feitas estão apresentadas na Tabela 6.4. Nesta tabela também estão apresentadas as simulações com diferentes razões de alturas entre as duas camadas ($\omega = 0.375$ e 0.50).

Ao usar uma camada de zeólito 13X de 0.30m (S6, $\omega = 0.375$) e de CMS 3K de 0.50m (S7, $\omega = 0.50$), o dióxido de carbono foi totalmente removido e a separação de azoto foi melhorada. Também se tinha visto no capítulo 5 que em certas condições a camada de zeólito 13X pode ajudar a separar azoto. A pureza de metano aqui alcançada foi de 92.5 % (valor simulado). Nenhum dióxido de carbono foi encontrado na saída da coluna com metano, pelo que o 7.5 % restante corresponde ao azoto. Quando se aumentou a camada de zeólito 13X para 0.4 m (metade do leito), a pureza

da corrente diminuiu porque a quantidade de CMS 3K não era suficiente para separar o azoto, sugerindo então a existência de uma razão óptima entre as duas camadas de adsorventes para estas condições de operação do ciclo.

Se consideramos que a quantidade de azoto na entrada da camada de CMS 3K é de 12.5 % (maior que 10 % alimentado no LPSA devido a remoção de CO_2 na camada de zeólito 13X), o leito de CMS 3K conseguiu remover só 5 % deste azoto com um excedente de ainda 7.5 % de azoto na corrente de produto, o que ainda não é suficiente para alcançar o grau de metano de gasoduto (<4 % de inertes). Como se tinha verificado no capítulo 4, podia-se conseguir um aumento na pureza do metano diminuindo a quantidade de azoto processada por ciclo. Com este objectivo, fizeram-se experiências de LPSA utilizando também um ciclo de 4 etapas, mas com pressurização contra-corrente com metano.

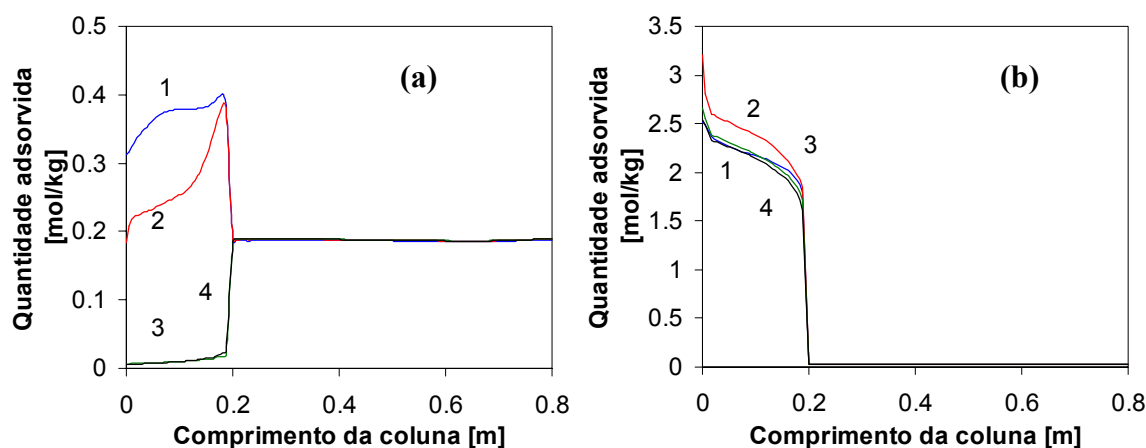


Figura 6.10 – Perfil de quantidade adsorvida do CH_4 (a) e CO_2 (b) dentro da coluna no fim de cada etapa do ciclo de estado estacionário: 1. Pressurização; 2. Alimentação; 3. *Blowdown* conta-corrente; 4. Purga.

6.6. Experiências de LPSA com Pressurização Contra-corrente

A partir destes resultados iniciais, foram feitas outras experiências com pressurização contra-corrente, a fim de se melhorar a pureza de metano. Tinha-se mostrado no Capítulo 4 que utilizando uma pressurização contra-corrente com

produto se consegue diminuir a quantidade de azoto que entra na coluna por ciclo, conseguindo melhorar a pureza do produto (metano). Claro que esta melhoria tem um impacto desfavorável na produtividade do processo, pois se consegue processar menos alimentação por unidade de tempo.

O processo de LPSA estudado sofre do principal inconveniente de não ter um bom adsorvente para a separação metano – azoto. O CMS 3K adsorve muito pouco azoto e portanto, mesmo que seja selectivo, não se pode colocar uma etapa de lavagem com azoto para deslocar o metano da coluna, e aumentar sua recuperação. Para diminuir as perdas de metano na despressurização da coluna e aumentar a pressão parcial de azoto na etapa de alimentação, aumentou-se a quantidade de azoto na corrente de alimentação levando-a até 20 %. Nestas experiências estudou-se a mistura CH_4 (60 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (20 %). Com esta composição inicial, se apenas se separa o dióxido de carbono, a pureza do metano seria de 75 % porque aumentaria a fracção molar de metano, e também de azoto pelo desaparecimento do CO_2 .

Fez-se um estudo utilizando as mesmas variáveis de operação (caudais, temperatura e tempos de etapas), e variando as razões de camadas de adsorventes nos seguintes valores: $\omega = 0.25, 0.3125$ e 0.40 que corresponde a comprimentos de camada de zeólito 13X de 0.2, 0.25 e 0.32 m com o restante de CMS 3K até completar 0.8m de comprimento total de leito. Para poder comparar o comportamento nas diferentes condições, na hora de empacotar a coluna, teve-se o cuidado de carregar uma massa de adsorvente tal para que a porosidade do leito fosse sempre a mesma para todas às experiências. As condições de operação foram as seguintes: caudal de pressurização 1.42 SLPM (CH_4), caudal de alimentação de 1.02 SLMP e caudal de purga 0.5 SLPM (CH_4), *blowdown* a 10 kPa e alimentação a 250 kPa, temperatura

ambiente (300-302°K), e a seguinte duração de etapas: 20 s. de pressurização contra-corrente, 110 s. de alimentação, 70 s. de *blowdown* e 40 s. de purga.

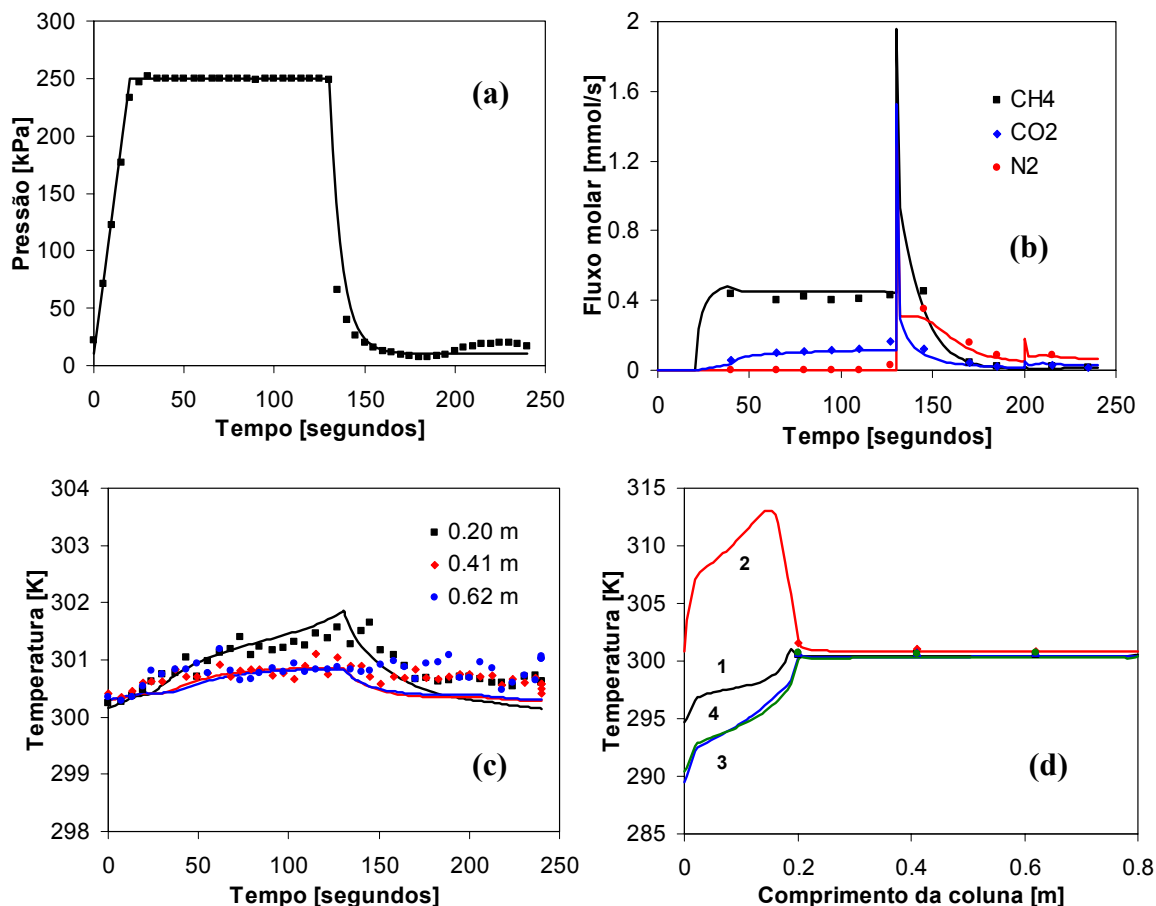


Figura 6.11 – Perfil de pressão (a), fluxo molar dos gases à saída da coluna (b) e perfil de temperatura no ciclo 64 a 0.20, 0.41 e 0.62m da entrada da alimentação (c). Perfil de temperatura dentro da coluna no ciclo 64 (d) no fim de cada etapa: 1. Pressurização; 2. Alimentação; 3. *Blowdown* conta-corrente; 4. Purga, para Exp.1 (Tabela 6.5).

Os resultados obtidos com $\omega = 0.25$ estão mostrados na Figura 6.11. Nesta figura mostram-se a pressão e o fluxo molar na saída da coluna para o ciclo 64. Note-se que a pressão na coluna na etapa de purga nunca consegue manter-se nos 10 kPa, pois a bomba de vácuo não consegue manter essa pressão com o caudal de purga

utilizado. Neste caso pode-se ver que no começo da etapa de alimentação não sai nem azoto nem dióxido de carbono, já que foram deslocados pelo metano nas etapas de purga e pressurização contra-correntes. Também se observa que a quantidade de CO_2 que sai na corrente de produto é muito pequena. Nos ciclos analisados (excepto no primeiro) observou-se uma pequena saída de CO_2 no final do ciclo, mesmo quando segundo a simulação não deveria sair nada. Esta saída de CO_2 é sempre acompanhada por um ponto na etapa de *blowdown* onde a quantidade de CO_2 medida é superior a quantidade simulada. Este comportamento pode dever-se a diversos factores: variações no caudal na abertura do controlador de caudal de CO_2 , pequeno erro na determinação da quantidade adsorvida de CO_2 , ou mesmo nos parâmetros de transferência de energia; existem grandes variações de temperatura na camada de zeólito 13X que se não são devidamente descritas, conduzem a erro na determinação da quantidade de CO_2 retida por ciclo.

A temperatura registada nos 3 termopares dentro da coluna também no ciclo 64 está representada nesta figura. Como a adsorção de CO_2 se dá maioritariamente na camada de zeólito 13X, a variação da temperatura nos termopares não é grande, mas a variação na camada de zeólito 13X atinge os $30^\circ K$ como mostrado na simulação do perfil de temperatura para o final de cada etapa (ciclo 64). Finalmente se mostram os valores simulados das quantidades adsorvidas de cada gás no final de cada etapa para o ciclo 64 (Figura 6.12). Como se tinha visto no Capítulo 4, o CSS se atinge só depois de muitos ciclos devido à baixa difusividade de metano no CMS 3K. Nesta experiência, segundo os resultados das simulações, o CSS só se atinge depois do ciclo 300 (comprimento do leito menor que no Capítulo 4, pelo que o CSS demora menos tempo). Mesmo assim, o comportamento do LPSA é muito semelhante desde o ciclo 40 até o CSS; com o erro experimental na unidade de PSA, não se conseguiria

detectar a diferença entre o ciclo 40 e um ciclo depois do 300 (a recuperação de metano na saída da etapa de alimentação é 1-2 % maior que no ciclo 40). Pode-se ver que mesmo quando a camada de zeólito 13X adsorve muito CO_2 , grande parte deste fica irreversivelmente retido na coluna e a capacidade efectiva do leito é menor a 20 % da capacidade total da camada, se fosse completamente regenerada antes da etapa de alimentação. Este problema deve-se a forma da isotérmica de equilíbrio de CO_2 no zeólito 13X, e às variações de temperatura dentro do leito (a temperatura aumenta na etapa de adsorção retendo menos CO_2 , e diminui na etapa de *blowdown* dessorvendo também menos CO_2). Como o CO_2 que passa para a camada de CMS 3K é preferivelmente adsorvido, também é maioritariamente retido na coluna, mas diminuindo a capacidade do material para adsorver N_2 . Nesta experiência se atinge uma pureza de metano de 84.8 % com uma recuperação de 65.8 %, ainda longe do valor de pureza pretendido de 94 %.

Para poder reter o CO_2 na camada de zeólito 13X, o comprimento desta tem que ser aumentado. Por esse motivo, se aumentou o comprimento desta camada até 0.25 m ou $\omega = 0.3125$. Os resultados mais representativos desta experiência (2) se mostram na Figura 6.13. No fluxo molar a saída da coluna não se observou saída de CO_2 durante a etapa de alimentação, o que também se verifica nos valores simulados da quantidade deste gás na camada de CMS 3K. Note-se que com esta razão de camadas de adsorventes, já se pode observar uma variação de 5 K no termopar a 0.20m da entrada de alimentação devido a adsorção e dessorção de CO_2 . A pureza de metano nesta experiência foi de 85.2% (maior que na experiência anterior) com uma recuperação de 51.6%.

Quando se utilizou a etapa de pressurização co-corrente, se observou que existe um máximo de pureza que pode ser obtido utilizando diferentes razões de

camadas de adsorventes. Como no Capítulo 5 também se observou que o zeólito 13X podia ajudar na separação de azoto quando a pressurização é contra-corrente, se aumentou ainda mais a camada de zeólito 13X até 0.32 m ou $\omega = 0.4$ (experiência 3, Tabela 6.5). Os resultados desta experiência (ver Figura 6.14) mostraram que também não se observa CO_2 na corrente de produto obtido na etapa de alimentação, mas a pureza de metano é de 84.1 % com uma recuperação de 43.7 %.

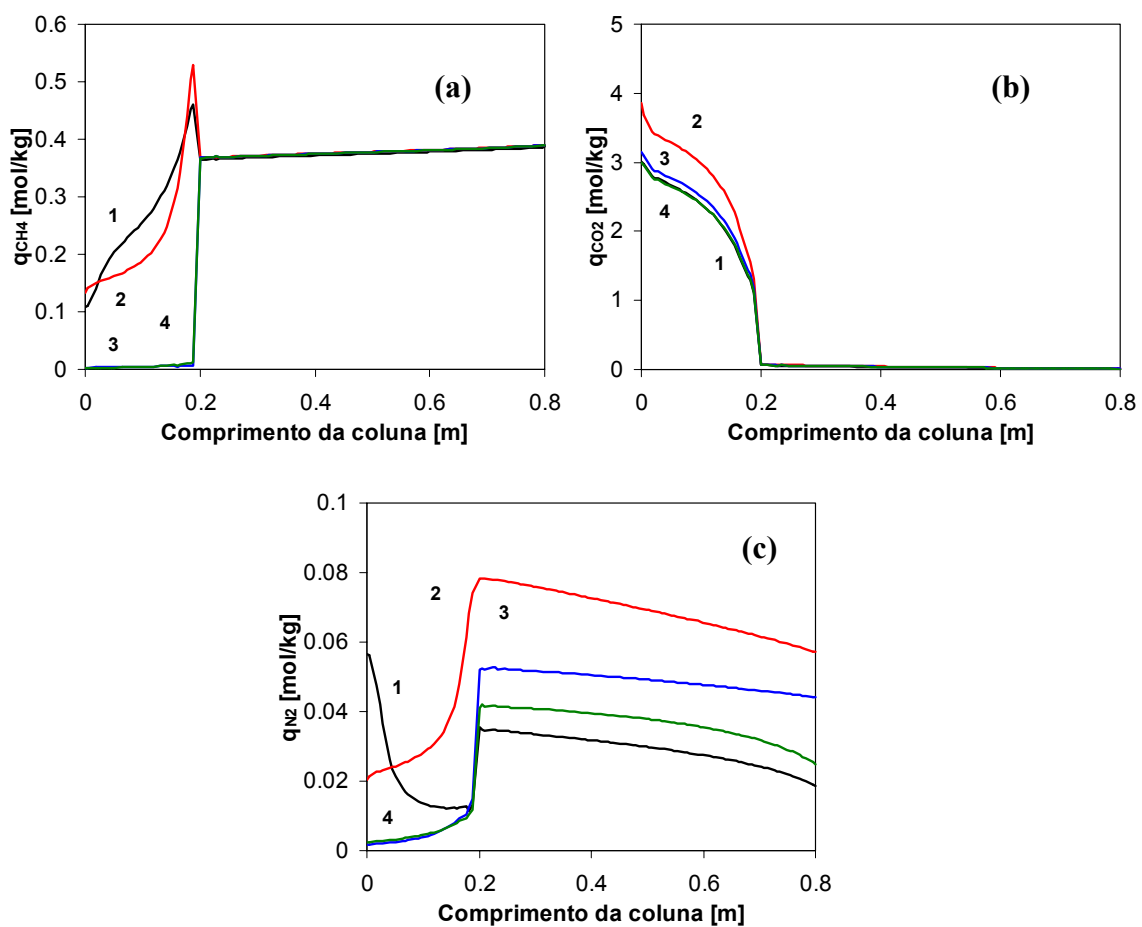


Figura 6.12 – Simulação da quantidade adsorvida de CH_4 (a), CO_2 (b) e N_2 (c) dentro da coluna na experiência 1 (ver Tabela 6.5) no fim de cada etapa de um ciclo no estado estacionário cíclico: 1. Pressurização; 2. Alimentação; 3. *Blowdown* conta-corrente; 4. Purga.

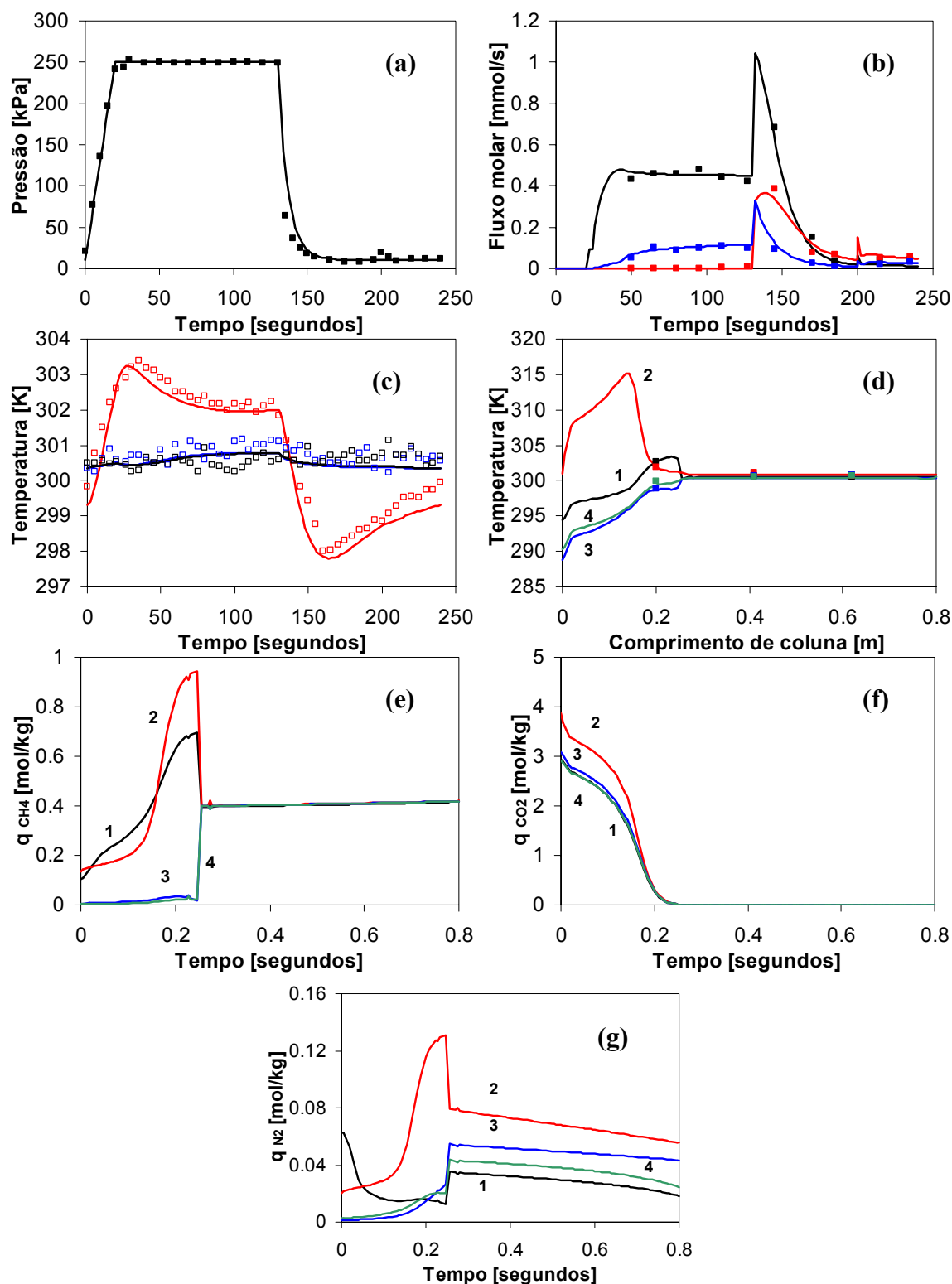


Figura 6.13 – Perfil de pressão (a), fluxo molar dos gases na saída da coluna no ciclo 60 (b) e registo de temperatura a 0.20, 0.41 e 0.62 m da entrada da alimentação no ciclo 60 (c) para a experiência 2 (ver Tabela 6.5). Perfil de temperatura dentro da coluna (d) e quantidade adsorvida do CH_4 (e), CO_2 (f) e N_2 (g) dentro da coluna no fim de cada etapa no CSS: 1. Pressurização; 2. Alimentação; 3. *Blowdown* conta-corrente; 4. Purga.

Neste conjunto de experiências, todas reportadas na Tabela 6.5, se pode observar que também existe um máximo de pureza, para condições de operação prefixadas, que depende da razão de camadas de adsorventes. A existência dum máximo neste processo de LPSA tem duas causas: se a camada de zeólito 13X for muito pequena, o CO_2 passa para a camada de CMS 3K diminuindo a capacidade de adsorção de azoto. Se esta camada for muito grande, mesmo que o zeólito possa ajudar a separar o azoto, a camada de CMS 3K fica muito pequena. A pureza de metano máxima tem-se obtido quando a camada de zeólito 13X tem um comprimento mínimo para não deixar passar CO_2 para a camada de CMS 3K. Com o conjunto de variáveis de operação estudadas, este máximo foi quando $\omega = 0.3125$ ou seja um comprimento da camada de 0.25 m. Isto se pode ilustrar de forma gráfica na Figura 6.15, onde pode observar-se o máximo na pureza.

Se o caudal e os tempos das etapas se mantiverem constantes, existem três variáveis de operação que podem ser estudadas: pressões de alimentação e *blowdown* e temperatura. Se tem observado por simulações que ao aumentar a pressão de alimentação (tentando aumentar a pressão parcial de azoto para aumentar a capacidade do adsorvente), a recuperação do processo de LPSA cai muito devido a grandes perdas de metano na etapa de *blowdown*. Igualmente, se a pressão de *blowdown* não se mantiver baixa, a quantidade de CO_2 dessorvida do zeólito 13X é muito baixa pelo que este gás passa para a camada de CMS 3K, diminuindo a pureza do metano obtida na etapa de alimentação. Portanto, o único parâmetro que pode ser variado sem afectar o desempenho do processo de forma drástica, é a temperatura. Nos Capítulos 4 e 5, não se fizeram experiências a temperaturas superiores a ambiente porque se assumiu (observando as isotérmicas reportadas no Capítulo 3) que um aumento na temperatura poderia diminuir muito a capacidade para adsorver azoto do

CMS 3K. Como se tinham dados de equilíbrio de adsorção dos gases, se fizeram as mesmas experiências com as razões de comprimentos de coluna de $\omega = 0.25, 0.3125$ e 0.4 , com as mesmas variáveis de operação, mas a 323°K . Os resultados destas experiências também estão reportados na Tabela 6.2. Para poder simular estas experiências, extrapolaram-se os resultados de difusão de metano a 323°K com as seguintes constantes (Qinglin et al., 2003): $D_{\mu}/r_c^2 = 2.77 \text{ s}^{-1}$; $E_a = 35.271 \text{ kJ/mol}$; $k_b^0 = 268.7 \text{ s}^{-1}$; $E_b = 41.212 \text{ kJ/mol}$, resultando em $D_{\mu}/r_c^2 = 5.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $k_b = 5.82 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Com este valor de coeficiente de difusão e barreira na boca do microporo conseguiu-se descrever bem todas as experiências realizadas.

Tabela 6.5 – Condições experimentais e desempenho das experiências com pressurização contra-corrente na coluna de LPSA.*

Exp. Nº	ω	Temp, K	$t_{\text{alim}},$ s	$t_{\text{purga}},$ s	Pureza $\text{CH}_4,$ %	Recuperação $\text{CH}_4,$ %
1	0.25	301	110	40	84.6	64.2
2	0.3125	301	110	40	86.0	52.6
3	0.40	301	110	40	84.5	44.0
4	0.25	323	110	40	87.2	70.5
5	0.3125	323	110	40	88.8	66.2
6	0.40	323	110	40	86.1	51.1
S7	0.3125	301	100	20	85.2	46.0

* Todas as experiências foram feitas com um caudal de pressurização de 1.42 SLPM de CH_4 , caudal de alimentação de 1.02 SLPM da mistura, caudal de purga de 0.50 SLPM de metano. O tempo de pressurização foi de 20s e tempo de *blowdown* de 70s. A pressão da alimentação foi de 250 kPa e de *blowdown* foi 14 kPa.

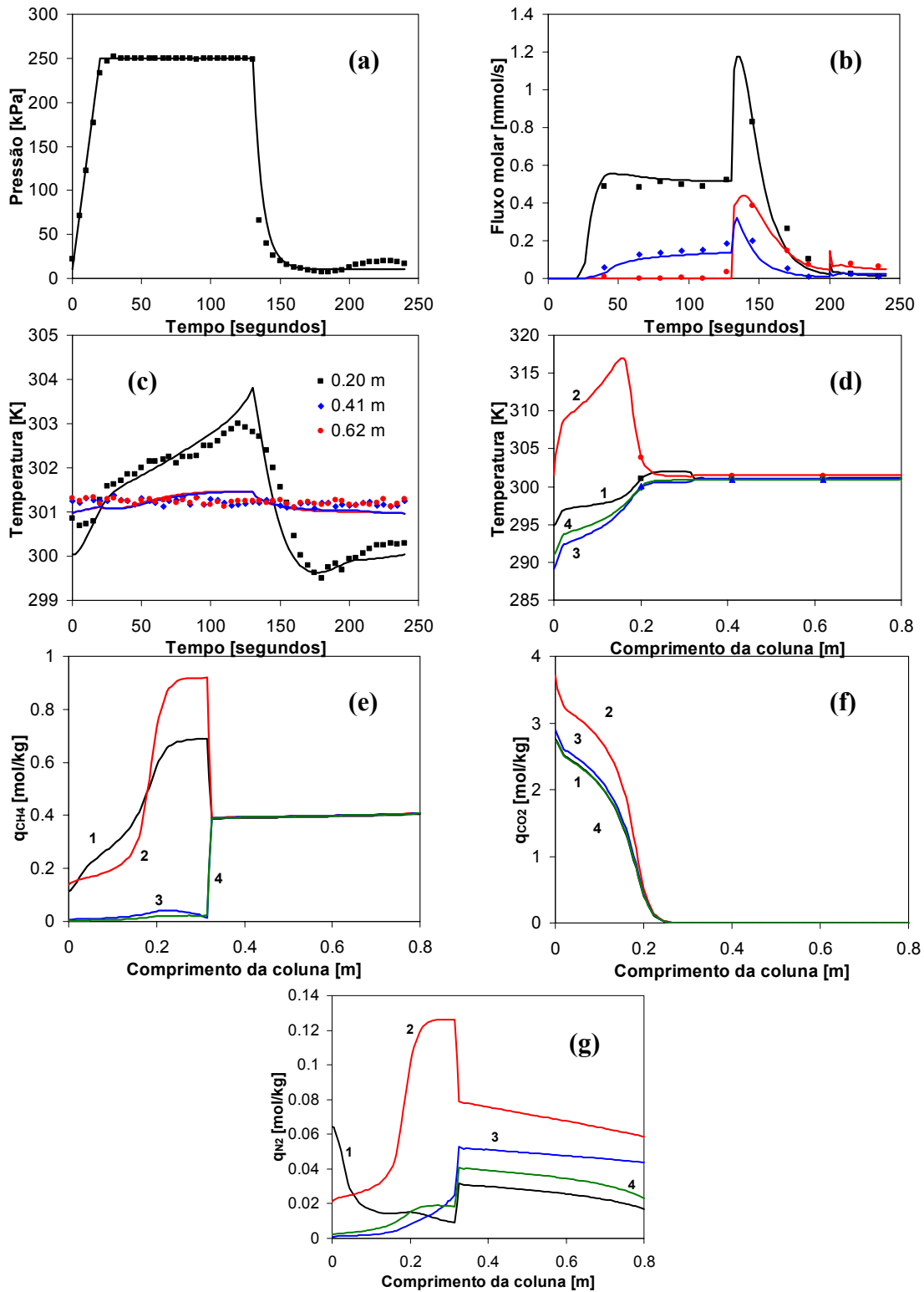


Figura 6.14 – Perfil de pressão (a), fluxo molar dos gases na saída da coluna (b) e perfil de temperatura a 0.20, 0.41 e 0.62 m da entrada da alimentação no ciclo 56 (c) para a experiência 3 (ver Tabela 6.5). Perfil de temperatura (d) e quantidade adsorvida do CH_4 (e), CO_2 (f) e N_2 (g) dentro da coluna no fim de cada etapa no CSS: 1. Pressurização; 2. Alimentação; 3. *Blowdown* conta-corrente; 4. Purga.

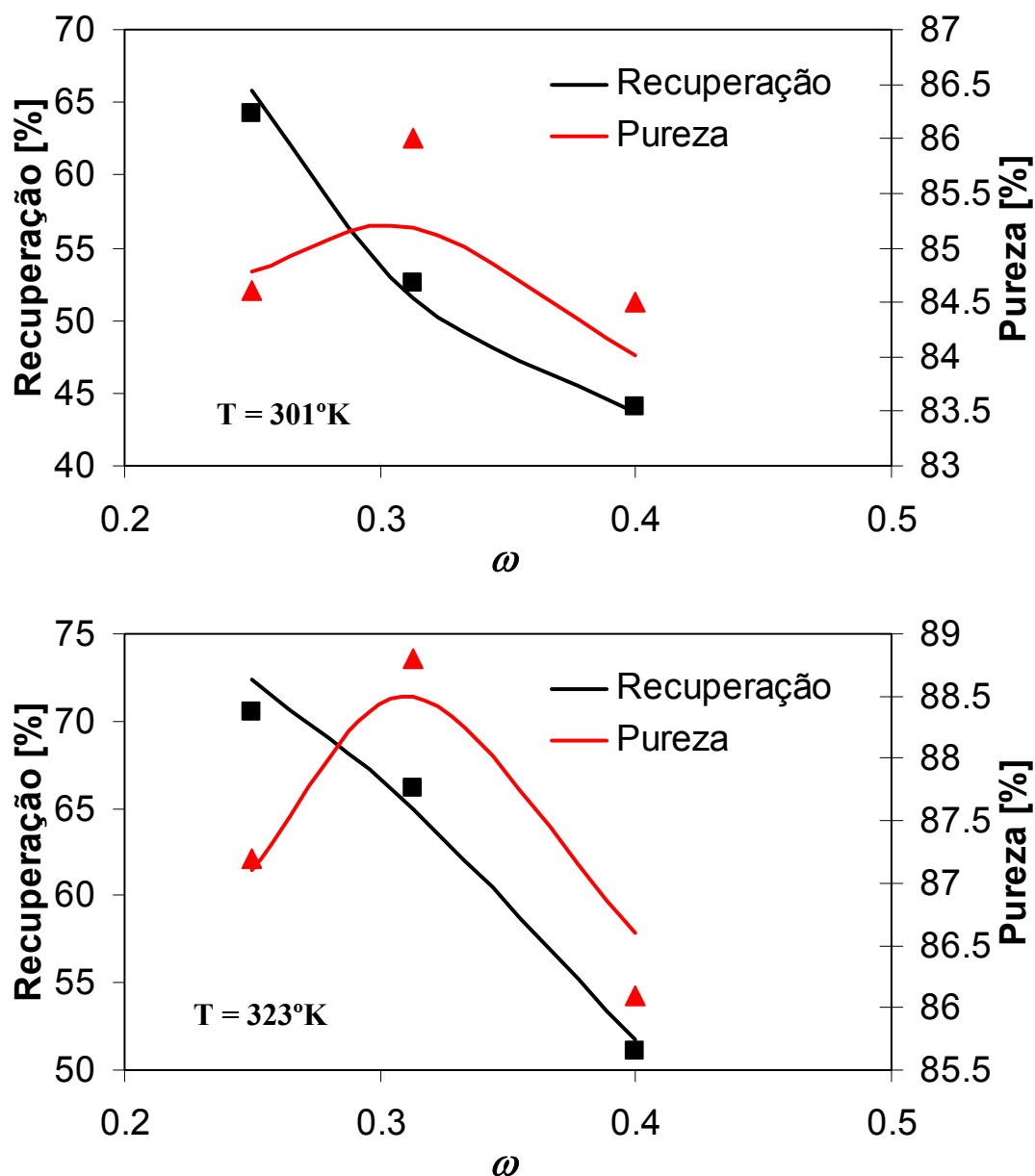


Figura 6.15 – Recuperação e Pureza das experiências feitas a 301°K e 323°K (linhas sólidas são valores simulados e pontos são valores experimentais) em função do ω (razão da camada de zeólito 13X sobre o comprimento total de leito) para $\omega = 0.25$, $\omega = 0.3125$ e $\omega = 0.40$.

Na Figura 6.16 se mostram os resultados de quantidade de dióxido de carbono e azoto obtidos nas simulações das experiências 1 e 4. Se observa que com o aumento da temperatura, a quantidade de CO_2 adsorvido na camada de zeólito 13X diminui muito, mas a quantidade que é dessorvida a 323°K é maior que no caso de operação à

temperatura ambiente, onde a irreversibilidade é maior. A 323°K, a quantidade de azoto retida pelo CMS 3K é maior a 323°K que a temperatura ambiente; o aumento da difusividade tem uma influencia maior que o decréscimo na capacidade de equilíbrio.

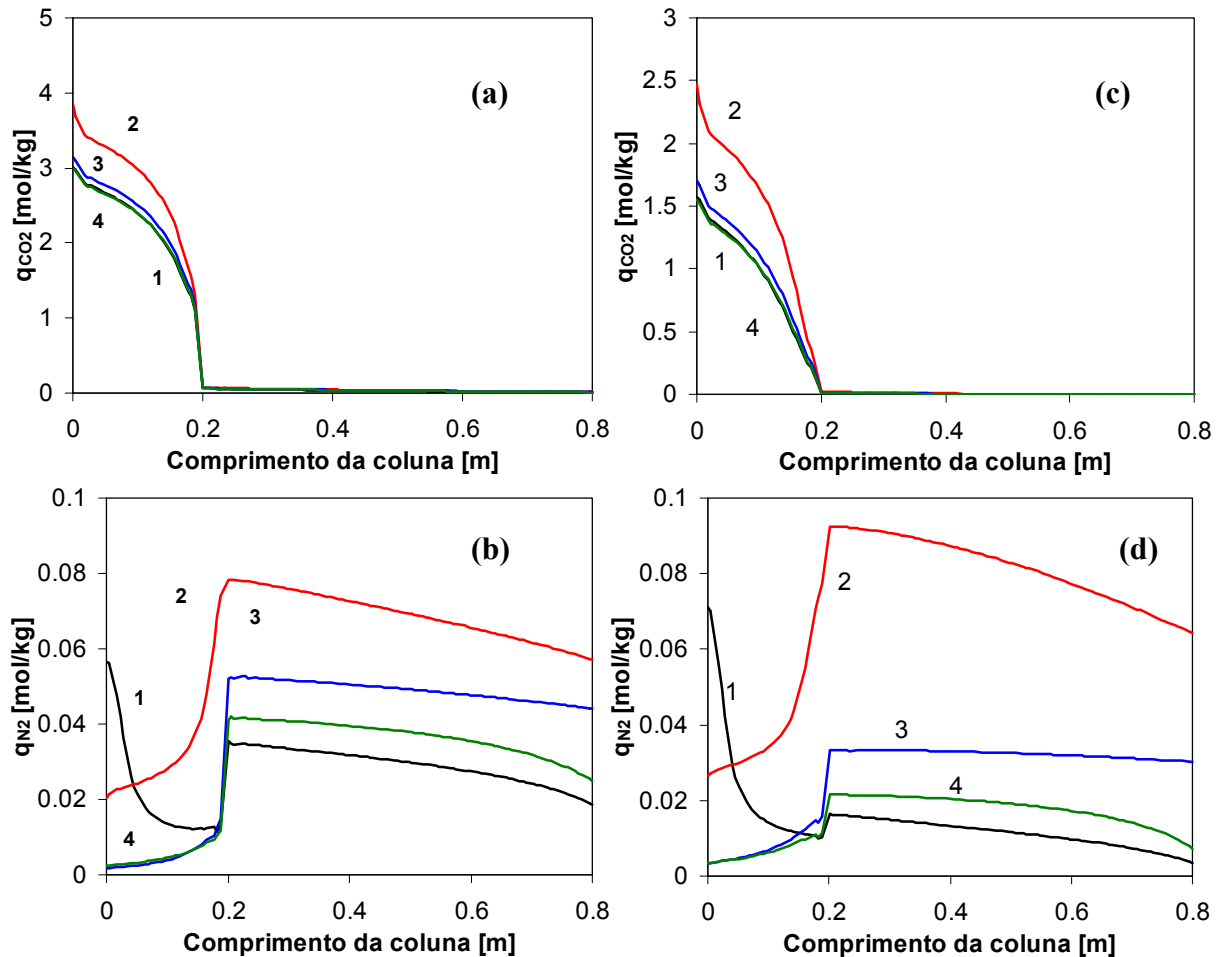


Figura 6.16. Valores simulados da quantidade adsorvida de CO_2 e N_2 para as experiências com $\omega = 0.25$ (1 e 4 na Tabela 6.2) a temperatura ambiente de 301°K (a,b) e a $T = 323^\circ K$ (c,d).

A pureza de metano obtido a 323°K foi sempre maior que à temperatura ambiente. Como a quantidade de metano adsorvido no leito é menor a 323°K que a 300°K, menos metano é perdido na etapa de blowdown pelo que também aumenta sua recuperação. Claro que 323°K poderia tomar-se como limite de temperatura superior para efectuar esta separação. Mesmo que a selectividade cinética do leito aumente

com a temperatura, para poder operar o leito a temperaturas superiores seria preciso aquecer a corrente de entrada, o que geraria um custo adicional no processo.

Deve-se mencionar que a pureza de metano, obtida com esta configuração de ciclo na unidade experimental do LSRE, é maior que a obtida numa unidade multicolumnas onde a etapa de purga se faria com a corrente de produto já contaminada com azoto.

6.7. Conclusões

Neste capítulo foi proposto e testado experimentalmente um processo de adsorção por modulação de pressão com camadas de adsorventes, LPSA, para a separação de metano da mistura ternária $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$. Foram utilizados dois adsorventes colocados em série, o zeólito 13X para adsorver o dióxido de carbono e o CMS 3K para separar cineticamente o azoto.

Se estudaram duas diferentes configurações de ciclo do tipo Skarstrom: pressurização co-corrente com alimentação, alimentação, *blowdown* e purga com metano, e também um segundo ciclo com pressurização contra-corrente com metano.

Com o ciclo de quatro etapas com pressurização co-corrente se estudou a mistura CH_4 (70 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (10 %) obtendo-se uma pureza de metano de 90.5 % com uma recuperação de 41.4 %.

Com o ciclo de quatro etapas com pressurização contra-corrente se estudou a mistura CH_4 (60 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (20 %). Se fizeram experiências a duas temperaturas diferentes e com diferentes razões de comprimentos de camadas de adsorventes. Para um determinado conjunto de variáveis de operação (caudal, tempo de etapas e pressões de alimentação e *blowdown*) sempre se obteve um máximo de pureza com uma razão de camadas de adsorventes de $\omega = 0.3125$ correspondente a um

comprimento de camada de zeólito 13X de 0.25 m e 0.55 m de CMS 3K. A pureza de metano obtido nestas experiências foi de 85.2 % com 51.6 % de recuperação. O enriquecimento na pureza de metano é muito maior quando se utilizou a pressurização contra-corrente com produto.

A 323°K sempre se obtiveram purezas maiores. Também se obteve um máximo de pureza de 88.5 % com 65.0 % de recuperação, o que indica uma melhoria na pureza de aproximadamente 3 % relativamente a um mesmo ciclo operado à temperatura ambiente (300-302°K).

O desempenho deste processo fica marcado pela baixa selectividade do CMS 3K para separar metano – azoto. Para o caso de existir um adsorvente que ofereça melhores propriedades (selectividade cinética), o processo de LPSA proposto fica como uma opção compacta que pode ser mais económica que dois processos de PSA em série, quando uma corrente de gás natural esteja contaminada com CO_2 e N_2 .

6.8. Nomenclatura

a_i = número de sítios activos vizinhos ocupados por uma molécula do componente i

C_i = concentração molar do componente i na fase gás (“bulk”), mol/m³

$D_{p,i}$ = difusividade no poro do componente i , m²/s

$D_{p,i}^0$ = coeficiente de difusividade no poro a temperatura infinita do componente i , m²/s

$D_{\mu,i}$ = coeficiente de difusividade do componente i , m²/s

$D_{\mu,i}^0$ = coeficiente de difusividade a temperatura infinita do componente i , m²/s

$E_{a,i}$ = energia de activação da difusão no microporo do componente i , kJ/mol

$E_{b,i}$ = energia de activação da resistência na barreira da superfície do componente i , m²/s

Capítulo 6

$k_{b,i}$ = coeficiente de transferência de massa na barreira do componente i , s^{-1}

$k_{b,i}^0$ = termo pré-exponencial do componente i , s^{-1}

K_i^0 = parâmetro exponencial da constante de equilíbrio, kPa^{-1}

P = pressão, kPa

$q_{max,i}$ = capacidade de saturação do componente i , mol/kg

Q = caudal, SLPM (l/min)

r_c = raio do cristal, cm

R_p = raio do extrudado, cm

t = tempo, s

T = temperatura, K

Letras Gregas

ω = parâmetro que define a razão volumétrica das diferentes camadas

$(-\Delta H_i)$ = calor de adsorção, kJ/mol

6.9. Referências Bibliográficas

Ahn, H.; Lee, C-H; Seo, B.; Yang, J.; Baek, K. Backfill Cycle of a Layered Bed H_2 PSA Process. *Adsorption*, **1999**, 5, 419-433.

Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Layered Pressure Swing Adsorption for Methane Recovery from $CH_4/CO_2/N_2$ Streams. 8th International Conference on Fundamentals of Adsorption, FOA 8, May 23-28, Sedona, Arizona, USA, **2004**.

Chlendi, M.; Tondeur, D. Dynamic Behavior of Layered Columns in Pressure Swing Adsorption. *Gas Sep. & Pur.*, **1995**, 9, 231-242.

Chlendi, M.; Tondeur, D. on Dynamic of Two-Adsorbents Beds with Flow-Reversal for Gas Separation. In M. D. LeVan (Ed.), *Proceedings 5th international conference on fundamentals of adsorption*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 187-194, **1996**.

Critchfield, J. E.; Su, W. Y.; Kenney, T. J.; Holub, P. E. Process for Removing Carbon Dioxide from Gas Mixture. US Patent 5,861,051, **1996**.

Da Silva, F. A. Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane / Propylene Separation. Ph.D. Dissertation, University of Porto, Portugal, **1999**.

Dong, F.; Lou, H.; Kodama, A.; Goto, M.; Hirose, T. The Petlyuk PSA Process for the Separation of Ternary Gas Mixtures: Exemplification by Separating a Mixture of CO₂-CH₄-N₂. *Sep. & Pur. Tech.*, **1999**, 16, 159-166.

Golden, T. C.; Kalbassi, M. A.; Taylor, F. W.; Allam, R. J. Use of Zeolites and Alumina in Adsorption Processes. US Patent 5,769,928, **1998**.

Humphrey, J. L.; Keller, G. E. II. Separation Process Technology, McGraw-Hill, New York, **1997**.

Jain, R. Pre-purification of air for separation. US Patent 5,232,474, **1993**.

Jee, J. G.; Kim, M. B.; Lee, C. H. Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary and Five-Component Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 868-878.

Klein, G.; Vermeulen, T. Cyclic Performance of Layered beds for Binary Ion Exchange. *AIChE Symposium Series*, **1975**, 71, 69-76.

Knaebel, K. S.; Reinhold, H. E. Landfill Gas: From Rubbish to Resource. *Adsorption* **2003**, 9, 87-94.

Leavitt, F. W. PSA Gas Purifier and Purification Process. US Patent 5,769,928, **1998**.

Lee, C-H.; Yang, J.; Ahn, H. Effects of Carbon-to-Zeolite Ratio on Layered Bed H₂ PSA for Coke Oven Gas. *AIChE J.*, **1999**, 45, 535-545.

Mackenzie, D.; Cheta, I.; Burns, D. Removing Nitrogen. *Hydrocarbon Engineering*, **2002**, 7, 57-63.

Malek, A.; Farooq, S. Hydrogen Purification from Refinery Fuel Gas by Pressure Swing Adsorption. *AIChE J.*, **1998**, 44, 1985-1992.

Martin, J. E.; Anderson, M. T.; Odinek, J.; Newcomer, P. Synthesis of Periodic Mesoporous Silica Thin Films. *Langmuir*, **1997**, 13, 4133.

Park J-H.; Kim J-N.; Cho S-H.; Kim J-D.; Yang R.T. Adsorber Dynamics and Optimal Design of Layered Beds for Multicomponent Gas Adsorption. *Chem. Eng. Sci.*, **1998**, 53, 3951-3963.

Park, J-H.; Kim, J-N.; Cho, S-H. Performance Analysis of Four Bed H₂ PSA Process Using Layered Beds. *AIChE J.*, **2000**, 46, 790-802.

Pigorini, G.; LeVan, M. D. Equilibrium Theory for Pressure Swing Adsorption. 2. Purification and Enrichment in Layered Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997a**, 36, 2296-2305.

Pigorini, G.; LeVan, M. D. Equilibrium Theory for Pressure Swing Adsorption. 3. Separation and Purification in Two-Component Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997b**, 36, 2306-2319.

Qinglin, H.; Sundaram, S. M.; Farooq, S. Revisiting Transport of Gases in the Micropores of Carbon Molecular Sieves. *Langmuir*, **2003**, 19, 393-405.

Rege, S. U.; Yang, R. T.; Qian, K.; Buzanowski, M. A. Air-Prepurification by Pressure Swing Adsorption Using Single/Layered Beds. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, 2745-2759.

Watson, C. F.; Whitley, R. D.; Meyer, M. L. Multiple Zeolite Adsorbent Layers in Oxygen Separation. US Patent 5,529,610, **1996**.

Yang J., Lee C. H. Adsorption Dynamics of a Layered Bed PSA for H_2 Recovery from Coke Oven Gas. *AIChE J.*, **1998**, 44, 1325-1334.

Capítulo 7. Conclusões e Sugestões Para Trabalho Futuro

7.1. Conclusões

O processo de adsorção por modulação de pressão com camadas de adsorventes (LPSA, “Layered Pressure Swing Adsorption”) foi estudado para efectuar a separação ternária $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{N}_2$. Para este sistema, aplicado para o Gás Natural quando está contaminado com dióxido de carbono e azoto, o processo de LPSA oferece a possibilidade de diminuir o equipamento necessário para purificar o metano, obtido como produto na etapa de alimentação a alta pressão, sem a necessidade de recompressão como acontece na destilação criogénica ou na absorção com solventes.

Para separar o dióxido de carbono utilizou-se uma camada inicial de zeólito 13X (CECA), e depois para separar o azoto da corrente se usou uma camada de CMS 3K (Takeda Corp.). A camada de zeólito 13X separa o CO_2 por diferença na quantidade adsorvida deste gás relativamente aos outros ($\text{CH}_4 - \text{N}_2$). No CMS 3K a separação $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ ocorre por selectividade cinética: o metano é o gás mais adsorvido, mas a sua difusão é muito lenta comparada com a do azoto. Estes adsorventes foram escolhidos com base numa pesquisa bibliográfica existente até o ano 2002, de dados de equilíbrio e cinética de adsorção dos gases puros (CH_4 , CO_2 e N_2), que considerou carvões activados, zeólitos sintéticos e naturais e alguns materiais mesoporosos.

Uma vez escolhidos os adsorventes se mediu o equilíbrio e cinética dos gases puros com uma microbalança Rubotherm (Bochum, Alemanha) montada durante a execução deste trabalho. Deve-se destacar que as instruções para operar este equipamento são bastante rígidas, e qualquer erro na sequência dos comandos conduz quase sempre a ligação física entre o magneto induzido e o magneto permanente, que implica abrir a célula da microbalança com o consequente risco de estragar o cesto que contém o adsorvente (que pode ser de mica). Este equipamento permite operar até

uma temperatura de 773°K e até pressões de 20000 kPa. Quando não se opera a alta temperatura é possível utilizar uma célula de baixa temperatura, no qual se utiliza um peso de titânio calibrado para poder medir a densidade do gás.

O equilíbrio de adsorção dos gases puros no zeólito 13X (CECA) mediu-se até pressões de 5000 kPa a 298, 308 e 323°K (Cavenati et al., 2004). Os dados no CMS 3K foram medidos até 2000 kPa na mesma gama de temperatura. O equilíbrio de adsorção nestes gases foi descrito com o modelo multisite Langmuir. Nestes dois adsorventes o gás mais adsorvido foi o CO₂ seguido de CH₄ e finalmente o N₂. Por exemplo, a 308°K e 550 kPa, 5.38 mol/kg de dióxido de carbono foi adsorvido sobre o zeólito 13X, quando comparado a 1.85 mol/kg de metano e apenas 0.97 mol/kg de azoto. No caso da CMS 3K-161, obteve-se 2.96 mol/kg para o dióxido de carbono, 1.73 mol/kg para o metano e 0.91 mol/kg para o azoto. Ao fazer as medidas experimentais das isotérmicas de equilíbrio até altas pressões, se observou um importante efeito de impulsão, e se fez uma correcção dos dados obtendo-se então a quantidade adsorvida absoluta na amostra.

A cinética de adsorção dos três gases (CH₄, CO₂ e N₂) no CMS 3K (Takeda Corp.) foi estudada dentro da zona linear da isotérmica. Tinha sido demonstrado anteriormente (Srinivasan et al., 1995) que quando a peneira molecular de carbono apresenta resistência na barreira na boca do microporo, o declive inicial da curva *uptake* é muito baixo comparado com uma experiência onde só existe difusão nos microporos. Este efeito tem-se observado para o metano e o azoto no CMS 3K, entretanto não se tem visto para o dióxido de carbono. Para a separação da mistura CH₄/N₂, temos que a CMS 3K adsorve o azoto mas permite que o metano passe, não sendo então adsorvido, isto devido à diferença nas velocidades de difusão entre os dois gases no adsorvente $[(D_{\mu}/r_c^2)_{CH_4} = 2.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}; (D_{\mu}/r_c^2)_{N_2} = 4.99 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}]$ a

308°K, no presente estudo]. A selectividade cinética obtida foi de 32.65 para CO_2/CH_4 , 36.39 para CO_2/N_2 e 2.84 para N_2/CH_4 a 308°K.

No Capítulo 4 se apresentaram resultados obtidos da separação binária $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ utilizando CMS 3K. Como o CO_2 é o gás mais adsorvido neste adsorvente, deve ser completamente adsorvido na camada inicial de zeólito 13X para não interferir nesta separação binária. A separação $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ é muito complexa já que é difícil obter um adsorvente que adsorva preferivelmente azoto por equilíbrio, e só se pode pensar numa separação cinética baseada na pequena diferença de tamanhos entre estas moléculas. O adsorvente escolhido era o único adsorvente disponível no ano 2002 para reter azoto relativamente ao metano.

A unidade de PSA já existente no LSRE foi modificada para poder realizar medidas experimentais. Um detector de condutividade térmica (TCD) foi instalado para poder analisar o fluxo molar de azoto que sai da coluna de adsorção, e os controladores de fluxo mássico já existentes foram calibrados para serem utilizados com esta mistura. Realizaram-se quatro experiências de PSA para separar metano (80 %) – azoto (20 %) em diferentes condições de operação, para poder validar o modelo matemático utilizado em um amplo campo de trabalho. Estas experiências foram feitas com um ciclo do tipo Skarstrom (pressurização, alimentação, *blowdown* e purga à contra-corrente com produto). Variando os tempos das etapas e as pressões de alimentação e *blowdown* conseguiu-se obter uma pureza de metano de 85 % com uma recuperação de 79 %. Para aumentar a pureza do produto foram feitas experiências com uma configuração diferente: etapa de pressurização em contra-corrente com produto. Com esta configuração de ciclo conseguiu-se obter uma pureza maior que 90 % mas com uma recuperação inferior a 50 %. Em ambas as configurações, o estado estacionário cíclico só se consegue atingir após 500 ciclos devido à baixa difusividade

do metano neste adsorvente. Comparado com o processo de PSA comercializado recentemente pela Engelhard, onde a quantidade de azoto pode ser diminuída de 18% até menos de 4 % com recuperação >90 %, este processo mostra que um adsorvente melhor deve ser utilizado, particularmente um onde a quantidade de azoto adsorvida seja maior e no possível mais rápida.

No Capítulo 5 se estudou a remoção de CO₂ da mistura ternária CH₄ (60 %) – CO₂ (20 %) – N₂ (20 %) utilizando zeólito 13X (CECA). Este problema pode-se apresentar isolado (contaminação do gás natural só com CO₂). O objectivo neste caso seria levar a quantidade de CO₂ até menos de 2 % no produto. Se realizaram quatro experiências utilizando os mesmos caudais e pressões de etapas, mas variando a temperatura (ambiente e 323°K) e com diferentes tempos de etapas. Uma corrente de metano totalmente livre de dióxido de carbono foi obtida com uma recuperação de 27 %. Se o pretendido é reduzir o CO₂ até menos de 2 % se pode aumentar o tempo da etapa de alimentação e utilizar melhor o leito. Se obtiveram purezas de metano superiores a 98 % com uma recuperação de produto até 80 %. Em todos os casos o modelo matemático conseguiu prever o comportamento experimental da unidade.

Finalmente, se modelou e testou o processo de LPSA para a separação ternária CH₄-CO₂-N₂ utilizando uma camada de zeólito 13X (CECA) seguido de uma camada de CMS 3K (Takeda Corp.). O modelo matemático deste processo se conseguiu resolver na linguagem gPROMS (PSE Enterprise, UK).

Como tinha sido definido na separação binária CH₄-N₂ com CMS 3K, se utilizou um ciclo do tipo Skarstrom com quatro etapas: pressurização cocorrente com alimentação, alimentação, *blowdown* e purga com metano. Com este ciclo se estudou a separação da mistura CH₄ (70 %) – CO₂ (20 %) – N₂ (10 %) obtendo-se uma pureza de metano de 90.5 % com uma recuperação de 41.4 %.

Para diminuir a quantidade de azoto por ciclo e diminuir a sua saída contaminando o produto (obtido na etapa de alimentação) o ciclo de quatro etapas foi modificado introduzindo a pressurização contracorrente com metano. Com esta nova configuração se estudou a mistura CH_4 (60 %) – CO_2 (20 %) – N_2 (20 %). Se fizeram experiências a duas temperaturas diferentes e com diferentes razões de comprimentos de camadas de adsorventes. Para um determinado conjunto de variáveis de operação (caudal, tempo de etapas e pressões de alimentação e *blowdown*) sempre se obteve um máximo de pureza com uma razão de camadas de adsorventes zeólito 13X / CMS 3K (ω) = 0.3125 correspondente a um comprimento de camada de zeólito 13X de 0.25m frente a 0.55m de CMS 3K. A pureza de metano obtido nestas experiências foi de 85.2 % com 51.6 % de recuperação. O enriquecimento na pureza de metano foi bem maior quando se utilizou a pressurização contracorrente com produto.

As experiências feitas a temperatura ambiente também foram realizadas a 323 K, e sempre se obtiveram purezas maiores. Também se obteve um máximo de pureza de 88.5 % com 65.0 % de recuperação, o que indica uma melhoria de aproximadamente 3% na pureza frente a um mesmo ciclo operado a temperatura ambiente (300-302°K). O aumento da temperatura do leito tem uma influência maior na cinética do azoto (aumento) do que na diminuição do equilíbrio de adsorção deste gás, pelo que melhores resultados foram obtidos.

7.2. Sugestões Para Trabalho Futuro

Neste trabalho se realizou o primeiro estudo teórico e experimental no LSRE sob o processo de adsorção por modulação de pressão com múltiplas camadas de adsorvente, ou LPSA (“layered Pressure Swing Adsorption”). Com os resultados

obtidos neste trabalho pode-se observar que há pelo menos três linhas de investigação diferentes que podem ser continuadas e melhor desenvolvidas por separado.

(a) Síntese de Adsorventes para a Separação Metano-Azoto.

O principal problema encontrado neste trabalho foi a falta dum adsorvente específico para realizar a separação metano – azoto. Até o ano 2002 quando se fez a selecção dos adsorventes, não existia disponível um adsorvente comercial capaz de realizar esta separação. No ano 2003 se colocou no mercado o processo “Molecular Gate” da Engelhard Corporation onde se utiliza um adsorvente próprio, ETS-4 (“Engelhard TitanoSilicates”), que permite a separação de metano e azoto. Este material foi sintetizado inicialmente numa patente do ano 1991 sobre titanossilicatos (Kuznicki et al., 1991). A separação metano – azoto se realiza com um ETS-4 dopado com estrôncio e bário e activado a uma temperatura predefinida que produz a modificação desejada na estrutura dos microporos. Também se testaram clinoptilolitas naturais e intercambiadas com Mg^{+2} , K^{+} e Na^{+} (Ackley e Yang, 1991; Jayaraman et al., 2004) reportando um desempenho semelhante a amostras de ETS-4. Este material não se encontra disponível no mercado e a obtenção de amostras de clinoptilolita sintética é muito difícil. Os ETS-4 só se encontram no mercado na forma de pacote comercial incluindo o processo de PSA. Portanto a necessidade de sintetizar novos adsorventes selectivos para a separação $CH_4 - N_2$ é evidente. Os compostos que podem ser utilizados nesta separação são famílias de óxidos de metais de transição sem ser titânio (podem ser zirconatos por exemplo) também dopados com outro metal. Também se podem experimentar outros materiais com microporos estreitos, particularmente zeólitos do tipo clinoptilolitas (Jayaraman et al., 2004) ou DDR (deca-dodecasil 3R) por exemplo, previamente testadas para a separação propano – propileno (Olson, 2002).

No caso de encontrar um adsorvente selectivo para azoto se pode pensar em estudar o impacto económico (tanto em custos de operação como em custos de investimento inicial) de um processo LPSA frente a uma série de dois PSA (como mostrado na Figura 6.2) para esta separação ternária.

(b) Separação da mistura Metano-Dióxido de Carbono de biogás.

Uma alternativa de produção de metano para países onde não existe este recurso em fontes geológicas, é o aproveitamento do metano proveniente dos aterros sanitários na forma de biogás. Este gás tem entre 45-65 % de metano equilibrado com dióxido de carbono com menos de 1 % de contaminantes. Actualmente a purificação de biogás se faz por absorção do CO_2 com aminas, para o que é necessário um caudal elevado de biogás e onde o custo desta separação é elevado. Os processos de adsorção constituem uma alternativa a este processo no caso de caudais menores de gás e eventualmente, com o adsorvente apropriado, pode ser uma concorrente da tecnologia de absorção, pelo que merece ser estudada.

(c) Novas aplicações e custos de instalação de um processo LPSA.

Neste trabalho estudou-se o conceito de LPSA para o caso duma separação ternário onde o producto a separar é o menos retido na coluna, e os contaminantes com baixo valor comercial são eliminados na etapa de regeneração de adsorvente. Um trabalho que pode ser desenvolvido no LSRE é implementar processos de LPSA a várias misturas ternárias onde existe mais de um contaminante ou mesmo para separar uma mistura binária (Pigorini e Levan, 1997). Com o processo de LPSA se pode fazer a seguinte separação: $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, de interesse na purificação de biogás para substituir um processo em etapas sugerido na literatura (Knaebel e Reinhold, 2003).

7.3. Referências Bibliográficas

Ackley, M. W. and Yang, R. T. Adsorption Characteristics of High-Exchange Clinoptilolites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2523-2530.

Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J Chem Eng Data*, **2004**, 49, 1095-1101.

Jayaraman, A.; Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, R. T. Chinnb, D.; Munsonb, C. L. and Mohrb, D. H. Clinoptilolites for nitrogen/methane separation. *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, 59, 2407 - 2417.

Knaebel, K. S.; Reinhold, H. E. Landfill Gas: From Rubbish to Resource. *Adsorption* **2003**, 9, 87-94.

Kuznicki, S. M. Preparation of Small-Pored Crystalline Titanium Molecular Sieve Zeolites. US. Patent 4,938,939, **1991**.

Olson, D.H. Light Hydrocarbon Separation Using 8-Member Ring Zeolites. US. Patent 6,488,741, **2002**.

Pigorini, G.; LeVan, M. D. Equilibrium theory for pressure swing adsorption. 2. Purification and enrichment in layered beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 2296-2305.

Srinivasan, R.; Auvil, S.R.; Schork, J.M. Mass transfer in carbon molecular sieves – an interpretation of Langmuir kinetics. *Chem. Eng. J.* **1995**, 57, 137-144.