

Resumo

O objectivo deste trabalho é o estudo experimental e teórico da separação de três Compostos Orgânicos Voláteis (acetona, acetato de etilo e etanol) do ar por um sistema combinado de adsorção e membranas.

Iniciou-se o trabalho pela determinação experimental das isotérmicas de equilíbrio de adsorção, de cada um dos solutos e a várias temperaturas, num carvão activado da Chemviron Carbon. Uma instalação experimental, baseada no método volumétrico, foi construída para o efeito. Detectou-se a ocorrência de histerese persistente a baixa pressão (HBP - Histerese de Baixa Pressão) para a acetona, para o etanol e principalmente para o acetato de etilo. Estudou-se então o comportamento em equilíbrio do sistema após a realização de ciclos de pressão e temperatura e verificou-se que a HBP desaparece, tendendo o sistema para o que se designou por "isotérmica de adsorção limite". Estas isotérmicas, juntamente com as do azoto e do oxigénio, foram ajustadas com a equação de Langmuir.

Prosseguiu-se com o estudo do transporte de massa intraparticular no carvão activado. Desenvolveu-se um método (Método de Frequência Simulado - MFS) para a determinação dos parâmetros cinéticos a partir dos resultados experimentais. Aplicou-se o MFS a um modelo para a determinação de difusividades efectivas pela técnica de ZLC (Zero Length Column) e adaptou-se uma instalação para obter os resultados experimentais. Verificou-se para todos os compostos que existe um controlo do transporte de massa na macro/mesoporosidade, por um mecanismo de difusão molecular para o azoto e o oxigénio e por um mecanismo de difusão de Knudsen para a acetona, o acetato de etilo e o etanol.

Desenvolveu-se de seguida um modelo para descrever a dinâmica de adsorção/dessorção numa coluna de leito fixo e construiu-se uma instalação em que a dessorção pode ser realizada com redução de pressão e/ou elevação da temperatura. Foram obtidos resultados experimentais para misturas de azoto com um, dois e três COVs e estudou-se o efeito da fracção molar dos COVs na alimentação da pressão total e do caudal.

O estudo da separação com membranas iniciou-se pela determinação das permeabilidades monocomponente ao azoto, oxigénio, acetona, acetato de etilo e etanol. Desenvolveu-se então um modelo para simular a separação num módulo de fibras ocas. Os resultados foram comparados com os obtidos experimentalmente numa instalação adaptada para o efeito. Estudou-se a influência do caudal e composição da alimentação, pressão do lado de retido e pressão do lado do permeado.

Para estudar o sistema combinado de separação construiu-se uma instalação constituída por um módulo de fibras ocas seguido de uma coluna de adsorção operada com modulação da pressão e da temperatura. Realizaram-se várias experiências que permitiram testar o modelo desenvolvido para esse sistema de separação.

Por fim foi desenvolvido um simulador para um sistema constituído por um módulo de membranas, uma coluna de adsorção e uma unidade de compressão/condensação. São propostas duas configurações para esse sistema. Das simulações realizadas concluiu-se que o sistema membranas/adsorção é o mais eficiente quando as concentrações dos COVs na corrente a tratar são altas sendo o sistema adsorção/membranas o mais eficiente quando as concentrações são baixas. Também se verificou que a existência de COVs em quantidades residuais na corrente a tratar prejudica mais o desempenho do sistema membranas/adsorção.

Abstract

The objective of this work is to perform an experimental and theoretical study of the separation of three Volatile Organic Compounds (acetone, ethyl acetate and ethanol) from air, using a combined system of adsorption and membranes.

The work started with the experimental determination of equilibrium adsorption isotherms for each solute at several temperatures, on activated carbon from Chemviron Carbon. An experimental set-up, using the volumetric method, was built for this purpose. A persistent Low Pressure Hysteresis (LPH) was detected for acetone, ethanol and mainly ethyl acetate. However, after application of pressure and temperature cycles, the hysteresis disappears, and the system tends towards a "limiting adsorption isotherm". All isotherms, including those for nitrogen and oxygen, were fitted using the Langmuir equation.

The intraparticle mass transport on the activated carbon was studied afterwards. A novel method was developed for the determination of the kinetic parameters from experimental data (Simulated Frequency Method - SFM). This was applied to a model for determining effective diffusivities with ZLC (Zero Length Column) and an experimental set-up was adapted for obtaining experimental results. For all compounds, it was observed that mass transport in macro/mesopores is the limiting step, involving a molecular diffusion mechanism for nitrogen and oxygen and a Knudsen diffusion mechanism for acetone, ethyl acetate and ethanol.

Next, a model for describing the adsorption/desorption dynamics on a fixed bed column was developed. An experimental set-up was built, in which desorption can be performed by either reducing pressure or increasing temperature. Experimental results were obtained for mixtures of nitrogen with one, two or three VOCs. The effects of VOC's molar fraction in the feed, total pressure and flow rate were studied.

The study of membrane separation started with the determination of monocomponent permeabilities relative to nitrogen, oxygen, acetone, ethyl acetate and ethanol. A model was developed for simulating separation on a hollow fiber module. The model's results were compared to the data obtained experimentally on an apparatus built for this purpose. The effects of flow rate, feed composition and pressure on the retentate and permeate sides were studied.

In order to study the combined system, a new set-up was built, involving a hollow fiber module followed by an adsorption column operating under pressure and temperature modulation. Several experiments were performed, in order to test the model developed for this separation system.

Finally, a simulator was developed for a system composed of a membrane module, an adsorption column and a compression/condensation unit. Two configurations are suggested for this system. From the simulation it was concluded that the membrane/adsorption system is the most efficient when the VOC concentrations are high, and the adsorption/membranes combination is the best when the VOC concentrations are low. Also, the presence of residual amounts of VOCs on the stream to be treated affects mainly the performance of the membranes/adsorption system.