

Resumo

A separação propileno/propano é uma operação de alto consumo de energia, com mais de cem pratos teóricos de equilíbrio por destilação. O processo de separação por modulação da pressão "Vacuum Swing Adsorption" (VSA) com o uso de adsorventes altamente selectivos para a separação de n-parafinas das olefinas surge como um método alternativo à destilação tradicional. Com os adsorventes comerciais disponíveis, o propileno é o componente mais retido e o produto objectivo.

As isotérmicas de adsorção e a transferência de massa do propileno e do propano em zeólitos 13X CECA e 4A Rhône-Poulenc foram determinadas usando a microbalança e a técnica da coluna diferencial (ZLC), respectivamente. O zeólito 13X (CECA) mostrou possuir maior capacidade de adsorção e menor resistência à transferência de massa enquanto que o zeólito 4A (Rhône-Poulenc) apresentou uma maior selectividade para o propileno. As isotérmicas de equilíbrio experimentais foram ajustadas pelo modelo de Toth. Os estudos cinéticos indicam que o controlo por macroporos é dominante no zeólito 13X, enquanto que o controlo nos microporos é o mais importante na adsorção do propileno no zeólito 4A.

Um programa de simulação geral para processos de leito fixo e processos cíclicos de adsorção (PSA/VSA and TSA) foi desenvolvido. O programa chamado SAXS permite seleccionar um de vários modelos, consoante as combinações das equações de conservação seleccionadas: Modelo de Equilíbrio, Controlo por Macroporo ou Microporo (LDF model), o modelo Bidisperso (duplo LDF). A equação de Ergun é válida localmente. A operação da coluna pode ser isotérmica, adiabática ou não-isotérmica, não-adiabática.

Uma nova e versátil unidade de laboratório foi construída para fazer experiências PSA/VSA. A instalação permite trabalhar com misturas gasosas até três componentes (propileno, propano e azoto) e com misturas líquidas que possam ser vaporizadas dentro do forno da unidade antes de alimentar a coluna. A instalação pode trabalhar entre 0.1 a 5 bar de pressão e temperaturas entre 300 a 673 K, com fluxos de gás entre 0.1 e 9 SLPM. O análise das misturas é feita por cromatografia gasosa, estando o cromatógrafo acoplado à saída da coluna por meio de um sistema automático de recolha. A unidade experimental é controlada e operada através de uma interface gráfica por computador.

Baseado nos dados de equilíbrio e cinéticos dos componentes puros e simulações numéricas com SAXS, um novo processo de separação por modulação da pressão com produção em vácuo, constituído por cinco etapas foi desenhado e operado na unidade experimental para separar uma mistura equimolar de propileno/propano: I) Pressurização com alimentação, 60 s; II) Alimentação a alta pressão, 120 s; III) Purga de alta pressão com produto, 120 s; IV) Despressurização co-corrente, 60 s e V) Despressurização a vácuo em contra-corrente, 120 s onde o propileno enriquecido é produzido. No processo, a pressão parcial da mistura de C_3 é diluída com azoto, que é usado como gás inerte. A coluna é alimentada a 5 bar e 423 K com uma mistura equimolar de C_3 diluída a 50% com azoto e o produto é obtido a 0.1 bar. Com o zeólito 13X (CECA), propileno enriquecido a 98% (mol) em base sem inerte, com 3.2% de azoto, recuperação de 19% em base molar e produtividade

de 0.785 mol/kg.h foi obtido após 15 ciclos, quando o estado estacionário cíclico é alcançado. Com o mesmo ciclo VSA e o zeólito 4A (Rhône-Poulenc), uma pureza de 96.9% com 4.4% de azoto, recuperação de 25.7% com produtividade de 1.03 mol/kg.h foi obtida. Em geral, purezas superiores a 95%, com recuperações compreendidas entre 20-40% e produtividades entre 0.75-1.2 mol/kg.h foram obtidos com ambos os adsorventes usando a unidade de VSA. Ainda que a recuperação seja baixa, a pureza e produtividade obtidas fazem com que o novo processo de VSA seja atractivo para a separação do propileno/propano.

Abstract

The propylene/propane separation is an intensive energy consuming process which requires more than one hundred theoretical plates to be carried out by distillation. Vacuum swing adsorption process (VSA) using high selectivity adsorbents for separating nalkanes from olefins have been proposed as an alternative method to the traditional distillation. With the commercial adsorbents available, propylene is the most retained component and the target product.

Propylene and propane adsorption equilibrium isotherms and mass-transfer kinetics over 13X CECA and 4A Rhône-Poulenc zeolite pellets have been investigated using gravimetry and zero length column techniques, respectively. The 13X (CECA) zeolite showed a higher loading capacity and lower mass-transfer resistance while 4A (Rhône-Poulenc) zeolite showed the highest selectivity for propylene. The experimental adsorption equilibrium isotherms were adjusted with the Toth isotherm. Kinetic studies indicate that macropore diffusion controls the mass transfer inside 13X zeolite pellets while micropore diffusion controls the propylene adsorption on 4A zeolite pellets.

A general purpose package for simulation of fixed-bed and cyclic adsorption processes (PSA/VSA and TSA) has been developed. The package named SAXS allows various model options depending on combinations of conservation equations: Equilibrium model, Macropore or Micropore model (LDF model) and Bidisperse model (double LDF model). The fluid flow follows Ergun's equation locally and the operation of the column can be isothermal, adiabatic or non-isothermal, non-adiabatic.

A new versatile laboratory unit was built to carry out PSA/VSA experiments. The experimental set-up allows working with gas mixtures up to three components (propylene, propane and nitrogen) and with liquid feed mixtures that can be vaporized inside the furnace of the unit. The apparatus can operate between 0.1 to 5 bar of pressure and temperatures between 300 to 673 K, with gas feed fluxes between 0.1 to 9 SLPM. The analysis of the mixtures is carried out with a gas chromatograph on line with an automatic sampler. The unit is controlled and operated with a computer program interface.

Based on single equilibrium/kinetic experimental data and numerical simulations carried with SAXS, a new Vacuum Swing Adsorption process with five steps has been designed and implemented in the laboratory unit to split an equimolar mixture of propylene/propane: I) Pressurization with feed, 60 s; II) High pressure feed, 120 s; III) High pressure purge with product, 120 s; IV) Co-current blowdown, 60 s

and V) Counter-current vacuum blowdown, 120 s, where the enriched propylene product is withdrawn. In the process, the partial pressure of the C₃-mixture is controlled with nitrogen, which is used as inert gas. With an equimolar feed of C₃ diluted to 50% with nitrogen, the column is fed at 5 bar and 423 K and the product is obtained when the total pressure is lowered to 0.1 bar. Using 13X (CECA) zeolite, a propylene enriched stream of 98% mole relative to propylene/propane mixture, with 3.2% of nitrogen, a recovery of 19% (molar basis) and a productivity of 0.785 mol/kg.h was obtained, after 15 cycles when the cyclic steady state condition is achieved. Using the same VSA cycle and 4A Rhône-Poulenc zeolite, a purity of 96.9%, with 4.4% of nitrogen, a recovery of 25.7% with a productivity of 1.03 mol/kg.h was obtained. In general, purity over 95%, recoveries between 20-40% with productivity in the range of 0.75-1.2 mol/kg.h were obtained with both adsorbents using the VSA designed. Although the recovery obtained is low, the purity and productivity obtained makes the new VSA process attractive to perform the propylene/propane separation.