31

Adsorção com Modulação da Pressão

Aplicação à Separação do Oxigénio do Ar

Adélio Miguel Magalhães Mendes
Eng. Químico, U.P.

66(043) MEN/ADS
UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
Nº 19657-01
Data 10/12/93
N.U. 7535

043 D
M49a

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Maio de 1993

A lógica é incapaz de tratar conjuntos abertos, conjuntos que se incluem neles mesmos – "diz-me oh lógica, és capaz de demonstrar que há hipoteses que não podes demonstrar?".

A ciência assume a grandeza da religião quando suporta as suas teorias em postulados. Neles, tem a ciência o escape para o infinito. As teorias desenvolvem-se depois na camisa de forças que é a lógica, incapaz de tratar conjuntos abertos.

Agradecimentos: gostaria de agradecer ao prof. Carlos Costa pela sua competência e camaradagem na orientação da minha tese e ao prof. Alírio Rodrigues pela frutífera discussão da mesma.
À JNICT pelo suporte financeiro.
Ao meu irmão Fernando, que me trouxe dos EUA o computador com que desenvolvi o novo modelo, realizei parte das simulações e escrevi o presente trabalho.
À Dr. Ligia pelo seu empenho na obtenção de uma linha telefónica para modem e pela sua disponibilidade em ajudar nos meus trabalhos de simulação.
Ao prof. M.R.P.F.N. da Costa por me ter incentivado a fazer o doutoramento.
Aos profs. José Miguel Loureiro, José Carlos Lopes e Madalena Dias pelo seu apoio.
À Nidia, a colega de há 10 anos, amiga e companheira e ao Rui pela sua paciência.
Enfim, à minha família, amigos e colegas que de alguma forma contribuiram para que a realização deste trabalho fosse possivel.

Sumário

O presente trabalho trata do estudo teórico do transporte de massa duma mistura gasosa binária numa partícula porosa adsorvente, quando sujeita a uma perturbação periódica nas pressões parciais em condições isotérmicas, do desenvolvimento dum novo modelo de transporte – o modelo da Força Directriz Linear Modificado (LDFM) – e da sua introdução na modelização da Adsorção com Modulação da Pressão (AMP). O modelo de AMP desenvolvido usa o modelo LDFM na representação do transporte de massa no adsorvente, cujas previsões foram comparadas com os resultados obtidos dum programa experimental extensivo, usando a separação do oxigénio a partir do ar, através dum ciclo de Skarstrom e dum ciclo de Skarstrom com igualização; foram utilizados zeólitos 5A com duas origens diferentes e dois conjuntos de colunas: um par de colunas de diâmetro Ø=2.5 cm e outro par de diâmetro Ø=8.0 cm.

O modelo LDFM desenvolvido é uma simplificação matemática do "Dusty Gas Model" (DGM). O DGM considera o transporte de massa no adsorvente como sendo uma associação em série dos transportes por difusão molecular e de Knudsen ambos em paralelo com o transporte por escoamento viscoso. O modelo LDFM foi desenvolvido para produzir os mesmos fluxos molares que o DGM, à superficie do adsorvente, no estado estacionário cíclico. O erro quadrático médio, normalizado pela amplitude de variação do fluxo ao longo de um ciclo, para as simulações realizadas, é de 0.025. As simulações consideram perturbações em onda quadrada, sinusoidal, triangular, em dente de serra e poligonal; consideram ainda o transporte nas regiões de difusão de Knudsen controlante, de difusão molecular controlante e na região intermédia. Foram ainda feitas duas extensões ao modelo LDFM inicial, para incluir a difusão superficial e a resistência nos microporos.

O modelo de AMP desenvolvido assume escoamento pistão com dispersão axial no fluido interparticular, perda de carga axial nas colunas desprezável e transporte no adsorvente traduzido pelo modelo LDFM. Contém um único parâmetro de ajuste, a tortuosidade, usado universalmente em todas as simulações. Propriedades físicas como difusividades, permeabilidade, dispersão axial, etc., são obtidas por correlacções teóricas. Na modelização do sistema de AMP usando as colunas de menor diâmetro, assumem-se condições isotérmicas. Na modelização das colunas de maior diâmetro, adicionou-se ao modelo de AMP inicial, o balanço energético. Como hipóteses adicionais assume-se equilíbrio térmico instantâneo entre as fases sólida e fluida, transferência instantânea de calor na direcção radial e capacidade calorífica média da fase fluida independente da temperatura e da composição.

Da comparação dos resultados experimentais com os simulados, em termos da concentração média do produto e da recuperação, concluimos que o novo modelo prevê correctamente aqueles resultados para todas as condições. O modelo, embora responda de forma qualitativa correctamente, sob-avalia a excursão da temperatura nas colunas de maior diâmetro. A excursão média máxima da temperatura experimental é de aproximadamente 15 K.

Abstract

The present work includes a theoretical study of a binary gas mixture mass transport in a porous adsorbent particle when it is perturbed periodically under isothermic conditions. A new model – the Linear Driving Force Modified model (LDFM) – is developed for the mass transport and used in the modelization of Pressure Swing Adsorption (PSA). The new PSA model, using the LDFM model, is compared with an extensive experimental work on the oxygen separation from the air. The experimental PSA system uses the Skarstrom and the Skarstrom with equalization cycles, carried on in two couples of different columns: one with an internal diameter of Ø=2.5 cm and another with an internal diameter of Ø=8.0 cm.

The LDFM model is a mathematical simplification of the Dusty Gas Model (DGM). This model assumes the mass transport inside the adsorbent as a Knudsen and molecular diffusion series association in parallel with viscous flow. The LDFM model was developed to produce the same molar fluxes through the adsorbent surface as the DGM, after the cyclic steady state is reached. The average normalized square error for a cycle is 0.025; the model was tested for square, sinusoidal, triangular, saw tooth and polygonal wave perturbations. Two extensions of the original LDFM model to include surface diffusion and microparticle resistences are also presented.

The PSA model assumes plug flow with axial dispersion, negligible axial pressure drop and mass transport in the adsorbent by the LDFM model. It has only one adjustable parameter, the tortuosity, universally used for all the experiments. Physical proprieties such as diffusivities, permeability, axial dispersion, etc., were obtained using theoretical correlations. The narrow columns were assumed isothermal while the larger ones were non-isothermal and thus the model included an energy balance where it was assumed: thermal equilibrium between the solid and fluid phases and across the radial direction of the adsorbent and of the columns and gas phase average heat capacity independent of the temperature and composition.

After comparing the experimental and simulated results for the average product composition and recovery, we concluded that the new model predicted correctly these variables for all the experimental operation conditions. Although the model response is qualitatively correct it underestimates the temperature excursion during a cycle. The experimental maximum average temperature excursion is about 15 K.

Sommaire

Ce travail traite l'étude théorique du transport de matière d'un mélange gaseux binaire, au sien d'une particule poreuse adsorbante, quand elle est soumise à une pertubation périodique dans les pressions partielles dans des conditions isothermiques. Un nouveau modèle de transport a été développé – le modèle de la Force Directrice Linéaire Modifiée (LDFM) –, ainsi que son introduction dans la modelization de l'Adsorption avec Modulation de la Pression (AMP). Le modèle AMP développé utilise le modèle LDFM dans ce qui concerne la représentation du transport de matière au sein de l'adsorbante, dont les prévisions ont été comparées aux résultats obtenus au cours d'une extensive programme expérimentale où l'oxygène a été séparé de l'air en utilisant un cycle de Skarstrom et un cycle de Skarstrom avec égalisation. Zéolites 5A provenus de deux origines différentes, et deux ensembles de colonnes, un paire de 2.5 cm de diamètre et une autre paire de 8.0 cm de diamètre, ont été utilisés.

Le modèle LDFM développé est une simplification mathématique du "Dusty Gas Model" (DGM). Ce dernier considère le transport de matière chez l'adsorbante comme une association en série des transports par diffusion moléculaire et de Knudsen, et en parallèle avec le transport par écoulement visqueux. Le modèle LDFM a été développé pour produire les mêmes flux molaires que le DGM, à la surface de l'adsorbante, à l'état stationnaire cyclique. L'erreur quadratique moyenne, normalisée par l'amplitude de varation du flux au cours d'un cycle, dans les simulations réalisées est de 0.025. Ces simulations considèrent des pertubations en onde carrée, sinusoïdale, triangulaire, en scie et polygonale. Elles considèrent encore, le transport dans les régions de diffusion de Knudsen controlant, le transport de diffusion moléculaire controlant et dans la région intermédiaire. On a fait deux extensions au modèle initial pour inclure la diffusion superficielle et la résistence chez les micropores.

Le modèle AMP développé suppose écoulement piston avec dispersion axiale dans le fluide interparticulaire, méprisable perte de charge axiale dans les colonnes et transport au sein de l'adsorbant traduit par le modèle LDFM. Il contient un seul paramètre, la tortuosité, et un seul valeur numérique a été universellement utilisé dans toutes les simulations. Propriétés physiques telles que diffusivités, perméabilité, dispersion axiale, etc., ont été obtenues par des corrélations théoriques. On suppose des conditions isothermiques dans la modelization du système AMP, quand on utilise les colonnes de diamètre inférieur. Pour la modelization des colonnes de diamètre supérieur, le bilan energetique a été additionné au modèle AMP initial. Comme hypothèses additionnelles on suppose un équilibre thermique instantané entre les phases fluide et solide, un transfert instantané de la chaleur sur la direction radiale des colonnes et de l'adsorbent, et capacité calorifique moyenne de la phase fluide indépendante de la température et de la composition dans la phase fluide.

Vis-à-vis les résultats expérimentaux et simulés, dans les termes de la concentration moyenne du produit et de la récupération, on peut conclure que le nouveau modèle prévoit correctment ces résultats dans toutes les conditions. Le modèle, bien que répondant correctment de façon qualitative, sousvalorise l'amplitude de la variation de la température dans les colonnes de diamètre supérieur. L'amplitude maximum moyenne de la température expérimentale est, dans ce cas, d'environ 15 K.

Indice

I. Introdução 1
1. Descrição do processo 2
1.1 Ciclo de Skarstrom 2
1.2 Definição de alguns conceitos importantes 3
1.3 Caracterização dos processos de AMP 4
1.4 Conceitos para o aumento da eficiência da AMP 5
2. Exemplos de processos de AMP 10
3. Critérios para a escolha dum processo de AMP 13
4. Evolução da tecnologia da AMP 13
5. Importância da produção de oxigénio 15
6. Importância da produção do azoto 15
Nomenclatura 17
Bibliografia 18

II. Difusão e Adsorção Não-isobáricas em Adsorventes 21
1. Descrição do modelo base 26
2. Dedução das equações 29
3. Resolução numérica 35
4. Estudo do modelo base 35
4.1 Definição das regiões limite 36
4.1.1 Identificação das regiões limite. Equações de fluxo 36
4.1.2 Análise da resposta do adsorvente a degraus nas pressões parciais, nas regiões limite 39
4.1.2.1 Região difusão de Knudsen controlante 40
4.1.2.1 a) Perturbação do tipo 1 40
4.1.2.1 b) Perturbação do tipo 2 45
4.1.2.2 Região difusão molecular controlante 45
4.1.2.2 a) Perturbação do tipo 1 45
4.1.2.2 b) Perturbação do tipo 2 51
4.1.2.3 Região intermédia 51
4.1.3 Resumindo o ponto anterior 51
4.1.3.1 Região difusão de Knudsen controlante 53
4.1.3.2 Região difusão molecular controlante 54
4.2 Estudo da hipótese de isobaricidade 54
4.3 Estudo da hipótese de composição no sólido congelada 55
4.4 Comparação do modelo base com outros modelos de transporte mássico 57
4.4.1 Modelo força directriz linear 57
4.4.2 Modelo difusão nos poros 58
4.4.3 Modelo difusão nos poros modificado 58

5. Modelo força directriz linear modificado 60
5.1 Região difusão de Knudsen controlante 62
5.2 Região difusão molecular controlante 82
5.3 Região intermédia 95
5.4 Escoamento viscoso 101
5.5 Reunindo todas as peças do novo modelo 108
5.6 Quadro final das equações e dos parâmetros do novo modelo 116
5.7 Quantificação das diferenças entre o DGM e o modelo LDFM em termos de fluxos cumulativos 116
5.8 Extensões do modelo força directriz linear modificado 122
5.8.1 Difusão superficial 122
5.8.2 Resistência nos microporos 128
6. Conclusões 137
Nomenclatura 139
Bibliografia 144

III. Simulação da Adsorção em Leito Fixo com Modulação da Pressão Usando o Modelo Força Directriz Linear Modificado 147
1. Revisão da literatura sobre os modelos de AMP 147
1.1 As publicações 148
1.2 As equações 153
2. Modelos de adsorção com modulação da pressão 158
2.1 Modelos para operação isotérmica 158
2.1.1 Extensões 160
2.1.1.1 Difusão superficial 160
2.1.1.2 Resistência nos microporos 161
2.1.2 Condições iniciais e fronteira 162
2.1.2.1 Ciclo de Skarstrom 162
2.1.2.2 Ciclo de Skarstrom com igualização 163
2.2 Método numérico usado na resolução dos modelos da AMP 164
3. Discussão do modelo desenvolvido 167
3.1 A etapa de igualização 167
3.2 Importância da velocidade de pressurização e de despressurização na separação por AMP 170
3.3 Influência do escoamento viscoso intraparticular na separação 173
3.4 Pressão máxima. Sua influência na pureza do produto 175
3.5 Quando o atraso do modelo LDFM é não nulo 178
3.6 Simulações da AMP usando o modelo LDFM quando a difusão superficial ou a resistência nos microporos são significativas 183
3.6.1 Difusão superficial 183
3.6.2 Resistência nos microporos 183
4. Conclusões 184
Nomenclatura 188
Bibliografia 192

IV. Instalação Experimental 197
1. Introdução 197
2. Descrição do hardware da instalação 198
2.1 Descrição funcional da instalação 203
2.1.1 Ciclo de Skarstrom ou de 4 passos 204

2.2.2 Ciclo de Skarstrom com igualização parcial (6 passos) 205
2.2 Interface instrumentos/sistema de gestão 206
3. Programa de gestão 207
3.1 Durante a experiência 213
4. Notas sobre a instalação laboratorial 215
4.1 Oscilação dos caudais de purga e de produção e variação da pressão ao longo da etapa de produção 215
4.2 Atraso no tempo de resposta das concentrações 215
4.3 Humidade 216
4.4 Calibração do espectrómetro de massa 216
4.5 Volumes mortos e curto-circuitos 217
4.6 Transdutores de caudal mássico 218
4.7 Tempo de resposta dos transdutores de pressão e dos termopares 221
4.8 O pó do zeólito vindo das colunas 221
5. Operação da instalação 222
6. Características do equipamento usado 223
Nomenclatura 226
Bibliografia 227

V. Resultados Experimentais e sua Interpretação Teórica 229
1. Introdução 229
2. Dados físicos do adsorvente 229
2.1 Parâmetros físicos relativos ao transporte de massa 230
2.2 Caracterização do equilíbrio 234
2.3 Capacidade calorífica do adsorvente e da fase gasosa 237
3. Dados operatórios 238
3.1 Dimensões das colunas e sua capacidade calorífica 238
3.2 Porosidade do leito 238
3.3 Dispersão axial 239
3.4 Coeficiente global de transferência de calor na parede 240
3.5 Composição do ar atmosférico 244
4. Operação com as colunas de menor diâmetro 245
4.1 Ciclo de Skarstrom ou ciclo de 4 passos 249
4.1.1 Programa de experiências 249
4.1.2 Análise dos resultados 255
4.1.2.1 Influência do caudal de purga na composição média do produto 256
4.1.2.2 Influência da temperatura 256
4.1.2.3 Influência da calibração do espectrómetro de massa 257
4.1.2.4 Influência dos volumes mortos 257
4.1.2.5 Influência da pressão 259
4.1.2.6 Zeólitos 259
4.1.3 Influência das diferentes variáveis operatórias na pureza e na recuperação 261
4.1.3.1 Pressão da etapa de produção 261
4.1.3.2 Caudal de purga 261
4.1.3.3 Caudal de produção 262
4.1.3.4 Tempo necessário à pressurização 262
4.1.3.5 Tempo de produção 262
4.2 Ciclo de Skarstrom com igualização ou ciclo de 6 passos 266

4.2.1 Programa de experiências 266
4.2.2 Análise dos resultados 267
4.2.3 Comparação entre a pureza e a recuperação nos ciclos de 6 e 4 passos 271
4.2.4 Influência das diferentes variáveis operatórias na pureza e na recuperação 273
4.2.4.1 Pressão na etapa de produção 273
4.2.4.2 Caudal de purga 273
4.2.4.3 Caudal de produção 274
4.2.4.4 Tempo de produção 274
5. Operação com as colunas de maior diâmetro 274
5.1 Apresentação do modelo 277
5.1.1 Balanço mássico à fase fluida no espaço intersticial do leito fixo 277
5.1.2 Balanço energético à fase fluida no espaço intersticial do leito fixo 277
5.1.3 Balanço material à partícula 278
5.1.4 Isotérmica de Langmuir bicomponente 279
5.1.5 Condições aos limites 280
5.1.5.1 Ciclo de 4 passos 280
5.1.5.2 Ciclo de 6 passos 281
5.1.6 Método de resolução do modelo 281
5.2 Ciclo de Skarstrom ou de 4 passos 282
5.2.1 Programa de experiências 282
5.2.2 Análise dos resultados 282
5.3 Ciclo de Skarstrom com igualização ou de 6 passos 295
5.3.1 Programa de experiências 297
5.3.2 Análise dos resultados 297
6. Conclusões 304
Nomenclatura 309
Bibliografia 313

VI. Conclusões e Recomendações 315
1. Conclusões principais 315
2. Recomendações 319
Bibliografia 321

I. Introdução

Tradicionalmente as operações de adsorção são conduzidas num leito fixo operado ciclicamente ou pulsado. Estes modos operatórios têm alguns inconvenientes, nomeadamente:

i - a necessidade de usar vários leitos fixos em paralelo para simular uma operação contínua;

ii - a baixa taxa de utilização do sólido adsorvente, que acarreta custos operatórios e de investimento elevados;

iii - a necessidade de regeneração externa.

No sentido de evitar os inconvenientes referidos algumas novas tecnologias têm vindo a ser desenvolvidas nomeadamente a adsorção com modulação da pressão (AMP), ou em inglês "*pressure swing adsorption*" (PSA), no que diz respeito à purificação e separação de gases.

Neste processo, a manipulação de uma variável termodinâmica intensiva (pressão) em fase com inversões no sentido do escoamento permitem obter numa única etapa um efeito de separação e concentração simultâneos. A AMP constitui já uma alternativa industrial aos processos de destilação criogénica, pois permite obter elevadas purezas com consumos energéticos modestos e em instalações relativamente miniaturizadas. Algumas das aplicações importantes situam-se na separação de constituintes do ar, separação de misturas orgânicas, purificação do hidrogénio, do metano e do hélio e na produção de gases raros.

Embora este processo tenha sido descoberto em 1942 por Khale na Alemanha [Espitalier-Noel, 1988], vindo apenas a ser retomado nos finais dos anos 50 por Skarstrom nos EUA e por Guerin de Montgarenil e Domine em França [Tondeur e Wankat, 1985], como alternativa à regeneração térmica, só recentemente conheceu um grande desenvolvimento. Isto deve-se em larga medida aos melhoramentos tecnológicos na área dos adsorventes (p.e. zeólitos), eléctricos e electrónicos (válvulas de resposta rápida, microprocessadores) que possibilitam maiores eficiência e fiabilidade de operação.

Do ponto de vista teórico a purificação de gases, remoção de um constituinte em muito baixa concentração de uma corrente gasosa, está relativamente bem estudada. O mesmo não se pode dizer da separação de gases (caso do ar). Aqui a interacção entre os vários constituintes da mistura (competição para os locais de adsorção no adsorvente), os gradientes de pressão nas partículas e no leito fixo não têm sido considerados. No entanto, pensa-se que estes factores podem desempenhar um papel importante na explicação das observações experimentais e consequentemente na construção de modelos com capacidade preditiva.

A separação dos constituintes do ar, nomeadamente a produção de oxigénio por AMP, tem aplicações comerciais importantes, como por exemplo no tratamento biológico de águas residuais, alimentação de geradores de ozono, fornecimento de oxigénio a rios e reservatórios (quintas piscícolas), cozimento de metais não ferrosos, indústria do papel, aplicações médicas (ambulâncias, hospitais de campanha, salas de cirurgia, incubadoras), processos de oxidação química e em processos de fermentação. Outras aplicações de larga escala surgem nos altos fornos, soldadura e no enriquecimento de atmosferas para melhorar a eficiência da queima.

1. Descrição do processo

Os processos de AMP baseiam-se na adsorção selectiva de um ou mais componentes da mistura gasosa a separar, no sólido adsorvente. Esta adsorção selectiva pode ter origem nas isotérmicas – separação de equilíbrio –, na cinética do transporte de massa no adsorvente – separação cinética –, ou em efeitos estéricos – separação estérica.

A tecnologia dos processos de AMP envolve a existência de um ou mais leitos, alternando entre etapas de produção e regeneração, levadas a efeito por variação da pressão.

1.1 Ciclo de Skarstrom

Skarstrom foi o autor da primeira patente de AMP nos EUA (1958), juntamente com Guerin-Domine em França (1957) [Yang, 1987]. Skarstrom propôs a utilização de um sistema constituido por duas colunas – leitos – seguindo a seguinte sequência de passos (figuras 1.1 e 1.2):

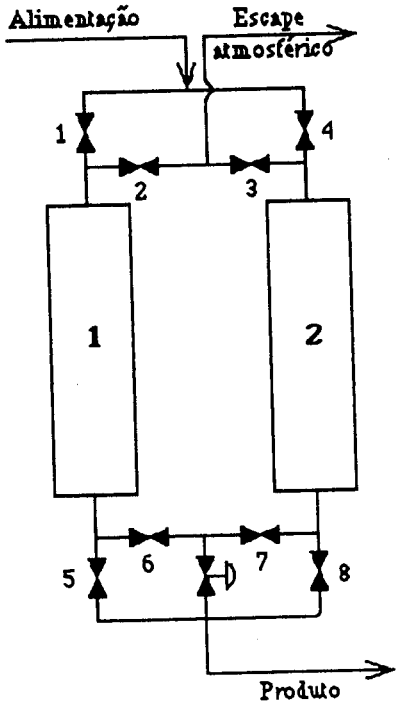


Figura 1.1 - Esquema do sistema usado por Skarstrom para AMP

i - Pressurização – a mistura gasosa é admitida na coluna 1 e é levada até à pressão de trabalho P_A, permanecendo o outro extremo da coluna fechado (válvula 1 aberta);

ii - Produção – atingida a pressão de trabalho, é aberta a válvula da outra extremidade da coluna (válvula 5) e a mistura passa agora através desta. O componente mais pesado é selectivamente adsorvido na fase sólida, sendo o produto o componente mais leve. Imediatamente antes do componente mais pesado atingir o fundo da coluna ("breakthrough"), este passo é interrompido e inicia-se a despressurização;

iii - Despressurização – a regeneração do leito começa aqui. Fecha-se a válvula da produção (válvula 5) e o gás sai, em contracorrente, pela extremidade da coluna por onde se fazia a alimentação. A pressão total passa de P_A para P_D, ou seja, da pressão de trabalho para a pressão ambiente (válvula 2 aberta). O gás que sai agora vem enriquecido no componente mais pesado;

iv - Purga – o ciclo de regeneração da coluna inclui ainda um passo de purga. No sistema de AMP proposto por Skarstrom as duas colunas operam desfazadas de 180°. Assim quando a coluna 1 está na etapa de purga a coluna 2 esté na etapa de produção, permitindo a utilização de parte da produção da coluna 2 para fazer a purga da coluna 1 (válvulas 2 e 6 abertas), como podemos ver na figura 1.2.

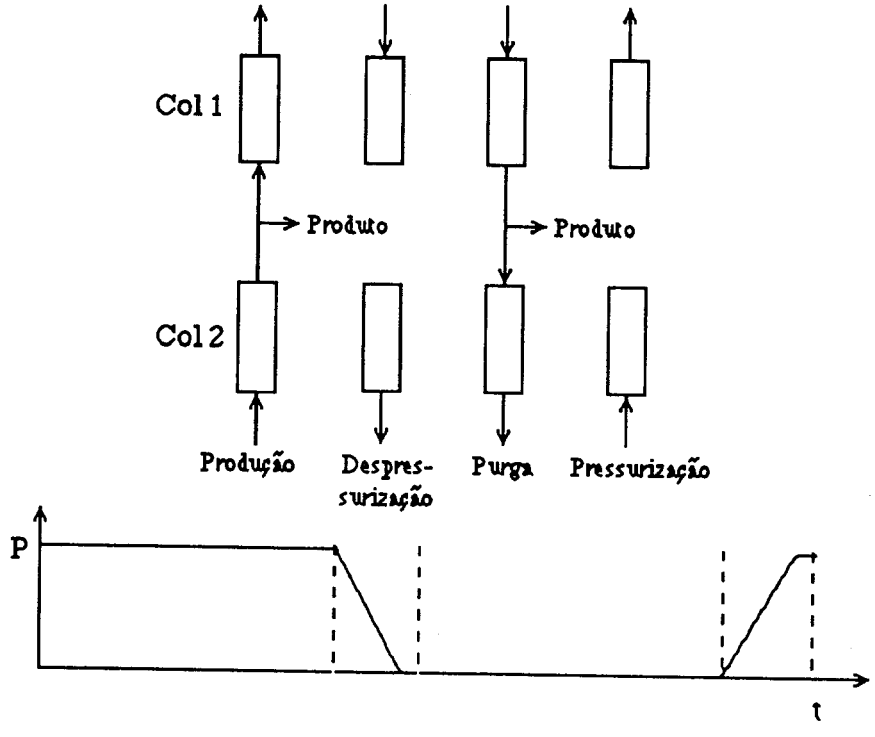


Figura 1.2 - Esquema de um ciclo de AMP usado por Skarstrom

Antes de continuarmos vamos introduzir alguns conceitos importantes na caracterização da eficiência de uma unidade de AMP e dos próprios processos de AMP:

1.2 Definição de alguns conceitos importantes

Define-se pureza média do produto num processo de AMP pela seguinte razão, avaliada durante a etapa de produção:

$$\bar{y}_i = \frac{\int_{\text{Prod.}} y_i F dt}{\int_{\text{Prod.}} F dt} \tag{1.1}$$

onde $\bar{y}_i$ é a fracção molar média e y_i a fracção molar do produto (espécie i) durante a etapa de produção e F o caudal molar.

A variável que nos processos de AMP nos dá a razão entre quantidade de produto produzido e alimentado, chama-se recuperação. Em processos onde o produto tem valor comercial elevado, a recuperação é um importante indicador da quantidade deste que se está a perder. Em geral a recuperação prende-se com a eficiência do processo para uma dada pureza de produto. De facto, a recuperação de dois procesos de AMP, só é comparável para uma mesma pureza média, uma vez que a recuperação baixa com o aumento desta. Recuperação e pureza estão assim interligadas.

Durante a purga, o gás que deixa a unidade vem enriquecido nos componentes que não são produto. O grau de enriquecimento é definido como a razão entre a quantidade destes componentes na corrente enriquecida e a quantidade alimentada.

Dois sistemas de AMP, produzindo a uma mesma pureza média e recuperação, podem ainda ter eficiências de separação diferentes. As etapas não produtivas não são caracterizadas por aquelas variáveis. Assim, por exemplo, se dois sistemas usando o ciclo de Skarstrom tem um tempo de pressurização/despressurização diferente, um maior que o outro, a produtividade deles vai ser diferente, ou seja, a quantidade de produto produzida por unidade de tempo. Produtividade e pureza caracterizam a eficiência da separação. A eficiência mecânica é caracterizada pela energia consumida por quantidade de produto produzido, para uma dada pureza. Finalmente, a eficiência do adsorvente é caracterizada pela produção específica, ou seja, pela quantidade de produto produzido por unidade de adsorvente usado.

1.3 Caracterização dos processos de AMP

A caracterizadação dos processos de AMP pode ser feita recorrendo a dois conceitos :

1 - Composição da alimentação. Chama-se *separação* quando 10% ou mais em peso da mistura é adsorvida, chamando-se *purificação* na situação contrária [Keller, 1983]. Esta distinção é importante para a decisão do tipo de ciclo a adoptar [Keller, 1983].

2 - Mecanismo de separação. A separação por adsorção é baseada num de três mecanismos: separação de equilíbrio, cinética e estérica. A separação baseada nas diferenças entre isotérmicas de adsorção é de longe a mais habitual. Um exemplo é a separação do oxigénio do ar, no zeólito 5A, onde o azoto é cerca de 3 vezes mais adsorvido que o oxigénio.

A separação cinética baseia-se nas diferenças de velocidade de transporte das moleculas, dentro do adsorvente. É usada na separação do azoto do ar usando *carbon molecular sieves* . Aqui, diferenças entre os diâmetros cinéticos das moleculas de oxigénio e azoto fazem com que aquele difunda mais rapidamente no adsorvente.

A separação baseada na forma das moléculas - separação estérica - usa a propriedade que os zeólitos têm de terem poros de forma e tamanho extremamente regulares. Só moleculas com uma determinada forma e tamanho são adsorvidas. Alguns exemplos de separações baseadas neste fenómeno são apresentadas por Yang [1987].

As duas maiores aplicações da separação estérica são a secagem com o zeólito 3A e a separação entre n-parafinas e iso-parafinas e hidrocarbonetos cíclicos com o zeólito 5A [Yang, 1987].

1.4 Conceitos para o aumento da eficiência da AMP

A tecnologia de Skarstrom não é a mais eficiente. Ao procedermos a uma separação de uma mistura gasosa, temos de considerar as perdas do componente leve durante as etapas de purga e despressurização (recuperação), a produtividade, a purificação atingida, os gastos energéticos na compressão e a produção específica. Devemos tentar maximizar a recuperação e produtividade, minimizar os gastos energéticos e de adsorvente para uma dada pureza final do produto.

A titulo de exemplo, a recuperação para a produção de oxigénio a 48% a partir do ar, utilizando a tecnologia de Skarstrom, com uma pressão de adsorção de 5.1 atm e de dessorção ambiente, é de 28%. Entretanto, este valor cai rapidamente para valores inferiores a 10% quando estamos interessados em concentrar o oxigénio a 90% [Sircar, 1988].

As palavras chave da eficiência num processo de AMP são assim:

i - Recuperação,
ii - Produtividade,
iii - Pureza,
iv - Produção específica,
v - Energia consumida

Faz-se notar que, nos custos de operação, a energia eléctrica para o compressor representa uma fatia de 40-50% [Basta et al., 1988].

Se analisarmos esta tecnologia vemos que as perdas do componente mais leve tem origem durante as etapas de despressurização e de purga. No fim da etapa de adsorção, a coluna está essencialmente saturada. Entretanto, quantidades significativas do componente leve existem como gás intra e interparticular e mesmo adsorvido juntamente com o componente pesado. Este gás será parcialmente perdido durante a despressurização. Durante a purga, serão também perdidas grandes quantidades do componente mais leve.

Uma maior recuperação implica ainda um enriquecimento maior: o componente mais pesado deixa a coluna com menor quantidade de componente leve, ou seja, mais puro.

O outro aspecto a considerar é o próprio adsorvente. Também aqui a tecnologia tem avançado muito, sendo hoje possivel escolher o melhor adsorvente para uma dada separação, a partir de uma vasta gama disponivel no mercado.

São vários os autores que se debruçaram sobre estes problemas: Sircar [1988], Yang [1987] e Baron [1990], entre outros. Iremos analisar as suas ideias, para um aumento do desempenho das unidades de AMP.

A. Conceitos para uma diminuição das perdas do componente leve durante a despressurização

i - Pressurização com o produto rico no componente mais leve

Uma grande parte dos processos de AMP opera com uma quantidade considerável de componentes pesados, ficando parte destes no leito depois da etapa de purga, junto ao topo da coluna (ref. figura 1.1). Uma pressurização com a alimentação em cocorrente empurra-os para a saida da coluna, provocando um "breakthrough" adiantado. A pressurização da coluna feita em contracorrente com produto enriquecido no componente mais leve, pelo contrário, empurra estes compostos para a zona da alimentação, reduzindo assim a perda relativa de componente leve.

ii - Igualização da pressão

Uma forma de aproveitar o gás leve presente nos espaços intra e interparticulares no fim da etapa de produção, é transferi-lo para uma outra coluna, a uma pressão mais baixa. Uma despressurização controlada, permite recolher o gás e evitar a dessorção dos componentes pesados.

iii - Segundo corte

Depois da etapa normal de produção e antes das etapas de despressurização e purga, liga-se a saida da coluna à alimentação duma outra, que esteja pronta a iniciar a etapa de produção (mas que ainda o não tenha feito). Esta etapa, conhecida como segundo corte, aproveita a última fase da produção, já menos rica no produto leve mas mais rica que a alimentação.

iv - Purificação e recuperação do gás existente na porosidade do leito antes da despressurização (despressurização em cocorrente)

Uma outra forma de aproveitar o gás leve presente na porosidade do leito e das partículas é terminar a etapa de produção um pouco antes de toda a coluna ficar saturada. Nesta altura provoca-se uma pequena diminuição da pressão. O gás leve presente nos poros expande-se e sai da coluna. A extremidade desta, que continua activa, permite a purificação do gás emergente – despressurização cocorrente.

Entretanto, esta recuperação perde em selectividade, uma vez que estamos a trabalhar a pressões mais baixas.

v - Deslocamento do gás mais leve, existente nos poros e co-adsorvido, por um gás rico no componente pesado

No fim da etapa de adsorção faz-se entrar uma corrente de gás rica nos componentes pesados. Esta corrente vai deslocar o componente mais leve existente, quer na porosidade intraparticular, quer co-adsorvido, evitando assim a sua perda durante a despressurização.

B. Conceitos para uma diminuição das perdas do componente leve durante a purga

i - Purga mínima

As perdas de componente leve, durante a etapa de purga, podem ser reduzidas fazendo uma purga incompleta. Uma purga mínima é, no entanto, necessária para assegurar a pureza final do produto.

Embora se consiga desta forma reduzir as perdas de componente leve, estamos também a diminuir a capacidade da coluna, ou seja, a aumentar os custos energéticos.

ii - Dessorção por evacuação

Podemos eliminar a etapa de purga utilizando apenas a redução da pressão para dessorver o componente mais pesado. Entretanto, para que se consiga atingir uma dessorção

suficientemente completa é necessário geralmente a redução da pressão a valores sub-atmosféricos. Consegue-se assim a supressão desta etapa mas à custa de consumos energéticos e de investimento inicial acrescidos.

iii - Purga a pressão sub-atmosférica

Uma outra solução, menos radical que a anterior, de diminuição das perdas do componente leve durante a purga, é fazê-la a pressões sub-atmosféricas. Isto permite não só que a esta pressão haja na coluna menos componentes pesados adsorvidos como, e uma vez que a a quantidade de gás necessário à purga até uma dada extensão é proporcional à sua pressão [Sircar, 1988], utilizando o mesmo volume de gás rico no componente leve, gastar menos quantidade visto ele se encontrar espandido.

iv - Uso de um gás estranho na purga

Fazendo a purga com um gás estranho, mais leve que o componente mais pesado da mistura, evita a perda de gás leve durante esta etapa. Entretanto, este gás vai contaminar não só o gás efluente da purga como também a própria coluna, levando a que o produto seja também contaminado.

v - Operação do sistema de AMP a uma temperatura elevada

Quando os componentes mais pesados da mistura são fortemente adsorvidos pelo adsorvente, é necessário uma grande quantidade de gás leve para dessorvê-lo durante a etapa de purga. Uma forma de diminuir esta perda extra de gás leve é manter todo o sistema a uma temperatura elevada. Isto fará com que os gases pesados não se fixem tão fortemente. É claro que este aumento de temperatura tem também consequências negativas: menor capacidade de adsorção, menor selectividade na adsorção. Entretanto, um compromisso poderá ser encontrado.

C. Considerações sobre o adsorvente

É evidente que no centro do processo de AMP se encontra o adsorvente. É o adsorvente que dita as propriedades fundamentais nos processos de adsorção tais como selectividade, capacidade, cinética e calores de adsorção dos componentes da mistura, porosidade do leito, condições de operação (pressão e temperatura) das diferentes etapas dum ciclo, etc. São também estas características que vão condicionar a escolha da melhor tecnologia. Por outro lado pode ser o adsorvente a ser condicionado - síntese dum novo tipo - pela tecnologia de AMP existente.

Mais de um tipo de adsorvente pode ser usado num ciclo simples de AMP, existindo já no mercado uma vasta gama de adsorventes, o que facilita a escolha.

Um adsorvente ideal para a separação por AMP baseada no equilíbrio, deverá apresentar as seguintes caracteristicas [Baron, 1990]:

i - alta capacidade / selectividade;

ii - difusão rápida;

iii - isotérmicas próximas de isotérmicas lineares;

iv - alta resistência / estabilidade;

v - custo moderado.

A influência do tipo de isotérmica no desempenho da AMP foi estudada por diversos autores [Suh e Wankat, 1989], [Kayser e Knaebel, 1989] e [Lu et al., 1988]. Todos concluem

que o afastamento da linearidade prejudica o desempenho da AMP. Embora um estudo profundo ainda não tenha sido feito ([Kayser e Knaebel, 1989]) a utilização da VAMP (Adsorção com Modulação da Pressão usando Vácuo), onde a pressão mínima está abaixo da atmosférica, ajuda a aumentar o desempenho de uma unidade de AMP, por fazer deslocar a zona de trabalho nas isotérmicas, para regiões onde estas se aproximam mais da linearidade. No caso de estarmos a trabalhar com isotérmicas não-lineares, devemos ter em mente que existe uma razão de pressões (razão entre a pressão máxima e mínima no ciclo de AMP) para a qual o desempenho da unidade é máximo, como referido pelos autores acima citados, ao contrário do que sucede para isotérmicas lineares em que há um aumento monótono do desempenho com a razão de pressões.

D. Obviando os estragos da excursão de temperatura sentida ou longo do ciclo

Uma unidade de AMP tem o melhor desempenho para condições isotérmicas [Yang, 1987]. Uma vez que o fenómeno de adsorção é exotérmico e o de dessorção endotérmico, geram-se perfis de temperatura dentro dos leitos (podendo atingir os 50°C de amplitude e mais), especialmente se largos, operando em condições quase adiabáticas. O aumento da temperatura prejudica as etapas de adsorção, por fazer diminuir a capacidade de adsorção do adsorvente. Por outro lado, a diminuição da temperatura durante as etapas de regeneração dificulta a dessorção dos componentes mais pesados, por aumentar a capacidade de adsorção do adsorvente. Várias soluções comerciais foram apontadas com vista a obviar esta dificuldade:

- uso de ciclo curtos – em unidades com mais de dois leitos, é difícil de implementar esta ideia. Entretanto, para unidades pequenas esta pode ser a solução ideal [Yang, 1987];
- uso de partículas de grande capacidade calorífica – estas funcionariam como condensadores de calor. O seu uso não prejudica a separação, mas aumenta o tamanho do leito [Yang, 1987];
- uso de aquecimento na região onde a temperatura é mais baixa – os perfis de temperatura desenhados no leito, têm normalmente um ponto *frio*. Se esta zona do leito for aquecida, a regeneração torna-se mais eficiente [Yang, 1987];
- aquecimento da(s) corrente(s) de purga – desta forma é possivel uma dessorção mais fácil.

Estas ideias podem ser implementadas individualmente ou em grupo, mas sempre dependendo de cada situação concreta.

E. Conceitos para a produção de dois produtos por AMP

i - Alimentação binária

Tradicionalmente os processos de AMP eram desenhados para produzir apenas um produto – o componente mais leve. Este é produzido durante a etapa de adsorção. No entanto, se no fim da etapa de adsorção, e a pressão elevada, fizermos uma purga com o componente mais pesado no sentido de deslocar o componente mais leve existente nos poros e co-adsorvido, ficamos com a coluna saturada no componente mais pesado. Na etapa seguinte de despressurização, o efluente será essencialmente formado pelo componente pesado.

Existe um sistema baseado neste conceito, patenteado pela Air Products and Chemicals [Sircar, 1988], para a separação entre o oxigénio e o azoto do ar. A recuperação atingida por

este sistema é superior a 50%, para purezas da corrente de azoto de 99.9% e da de oxigénio de 95%.

ii - Alimentação multicomponente

Se a alimentação for multicomponente, poderemos obter *n* produtos puros, da mesma forma que em i, utilizando para o efeito *n* sistemas de colunas de adsorção em série. No primeiro é produzido o componente mais pesado (durante a dessorção), no segundo o componente mais pesado seguinte, e assim sucessivamente.

F. Conceitos para a obtenção do produto durante a dessorção

Nos processos de AMP tradicionais o produto é obtido durante a etapa de adsorção. Cada vez mais, no entanto, o produto é obtido durante a etapa de despressurização [Richter et al., 1985].

Existem basicamente duas técnicas. A primeira é usada para o enriquecimento do produto, a outra é usada para a obtenção dum produto de alta pureza.

i - Enriquecimento do produto

A etapa de adsorção é interrompida quando a onda de concentração, do componente mais pesado, atinge a zona intermédia da coluna. Nesta altura é feita uma primeira despressurização em cocorrente até a onda de concentração antingir o fundo daquela. Durante esta etapa, parte do componente leve da mistura gasosa existente nas porosidades e zonas mortas do leito e o dessorvido, é deslocado para a saida da coluna, não havendo praticamente perdas do componente pesado. Seguidamente é feita uma segunda despressurização até à pressão de dessorção. É durante esta etapa que o produto é obtido. A purga é feita pelo componente leve da mistura em contracorrente. Este desloca para a saida da coluna o componente pesado ainda existente, que é recolhido enquanto a sua concentração estiver acima dum dado valor.

Esta técnica permite obter recuperações da ordem dos 99%, aumentando a concentração do produto para o dobro, no caso do enriquecimento do metano proveniente do tratamento de lixos [Richter et al., 1985].

ii - Obtenção dum produto de elevada pureza

A técnica utilizada nesta situação é a descrita no ponto ***E.*** i.

No final da etapa de adsorção a coluna é purgada com uma corrente enriquecida no componente mais pesado, no sentido de deslocar o componente mais leve existente nos poros e co-adsorvido. No final desta etapa, a coluna fica saturada no componente pesado. Segue-se uma etapa de despressurização, onde o produto é retirado. Este é formado essencialmente pelo componente pesado.

Esta técnica permite obter purezas do produto final muito elevadas (95,5% em volume), para recuperações também muito elevadas [Vaporciyan, 1987].

G. Adsorção com modulação rápida da pressão (AMRP)

Uma nova técnica de AMP surgiu no inicio da década de 80. Ela envolve mudanças rápidas na direcção do escoamento, numa coluna cujo enchimento é de granulometria mais baixa (42-60 mesh) que a usada nos sistemas convencionais. O tempo de cada ciclo é de apenas alguns segundos (menos de 20) [Yang, 1987]. O facto de o enchimento ter uma granulometria mais baixa, aliado a ciclos rápidos, resulta no desenvolvimento de perfis de pressão ao longo da coluna. É tirando proveito destes perfis de pressão que, simulam um ciclo tradicional de AMP, que se consegue separar o componente leve da mistura.

As vantagens do AMRP sobre o AMP são, uma maior simplicidade na tecnologia usada aliada a uma produtividade superior.

2. Exemplos de processos de AMP

Iremos analisar de seguida duas tecnologias diferentes usadas na produção de oxigénio e azoto a partir do ar, que combinam vários dos conceitos anteriormente descritos.

A. Produção de uma corrente gasosa enriquecida em oxigénio

Este processo está patenteado pela Union Carbide Corporation. Utiliza um zeólito como adsorvente e um ciclo de 6 etapas (U.S. Patent 3 636 679, 1972).

A figura 1.3 apresenta o esquema deste sistema de AMP. Este é constituido por 3 colunas, o que permite a obtenção de um produto de forma mais contínua que o ciclo de Skarstrom. Usando um zeólito 5A e operando entre 3 e 1 atmosferas, este processo permite obter um produto com 90% de oxigénio e uma recuperação de 38%. A concentração do gás dessorvido é de 85,7% em azoto.

a) Pressurização: a pressurização da coluna é feita desde a pressão ambiente até a uma pressão intermédia, por introdução simultânea de ar e oxigénio enriquecido, pela base e pelo topo da coluna, respectivamente.

b) Adsorção e pressurização: a pressurização final da coluna é feita pela introdução de ar pela base desta. O topo da coluna permanece fechado.

c) Despressurização cocorrente I: atingida a pressão final a entrada de ar é suspensa e o produto passa a ser retirado pelo topo da coluna. Parte desta corrente, enriquecida em oxigénio, é de imediato (enquanto está a uma pressão elevada) conduzida para a pressurização da coluna que está na etapa a). A outra parte é retirada como produto (operação simultânea). A despressurização é feita até a uma pressão intermédia.

d) Despressurização cocorrente II: durante esta etapa a pressão é reduzida a um nivel inferior ao anterior, se bem que superior à pressão ambiente. O oxigénio produzido será, parte usado na purga da coluna que está na etapa f), parte retirado como produto.

f) Purga em contracorrente: a purga da coluna é feita com a corrente enriquecida em oxigénio proveniente da etapa d), em contracorrente e à pressão ambiente.

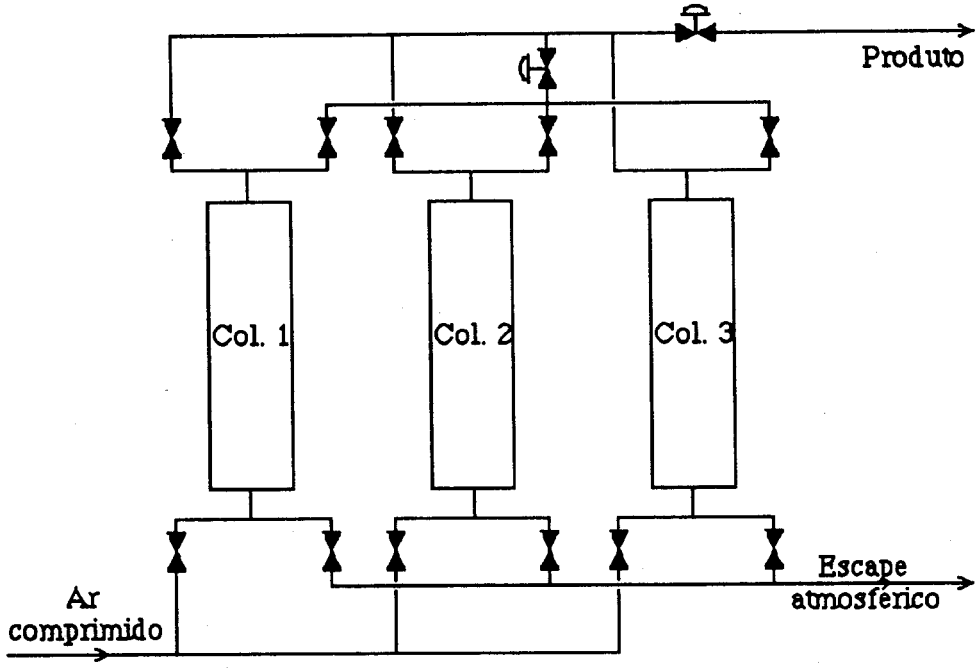


Figura 1.3 - Processo da Union Carbide para a produção de O_2 por AMP

B. Produção simultânea de uma corrente de gás enriquecida em oxigénio e outra enriquecida em azoto

Este processo está patenteado pela Air Products and Chemicals. Utiliza um zeólito como adsorvente e é o único processo comercial a produzir simultaneamente oxigénio e azoto. Opera entre a pressão atmosférica (ou próximo) e uma pressão subatmosférica (U.S. Patent 4 013 429, 1977).

Na figura 1.4 podemos ver um esquema do processo. É constituido por dois pares de colunas, uma de pré-tratamento da corrente de entrada, outra de separação, associadas em série. A coluna de pré-tratamento serve para retirar o dióxido de carbono e a água da corrente de ar. O ciclo do processo é constituido pelas etapas seguintes:

a) Adsorção: nesta etapa o ar é alimentado aos dois pares de colunas a uma pressão próxima da atmosférica. A corrente de gás produzida, rica em oxigénio, é em parte conduzida para um tanque a pressão constante, que servirá posteriormente para a etapa de pressurização d), parte é retirada como produto. Esta etapa desenvolve-se até que o nivel de azoto no produto atinja um valor máximo pré-estabelecido.

b) Purga em cocorrente: a purga é feita em cocorrente à pressão ambiente com uma corrente rica em azoto. No final da etapa a coluna encontra-se saturada em azoto. O efluente tem uma composição idêntica à do ar. O efluente é reciclado directamente para a coluna principal, uma vez livre de vapor de água e de dióxido de carbono.

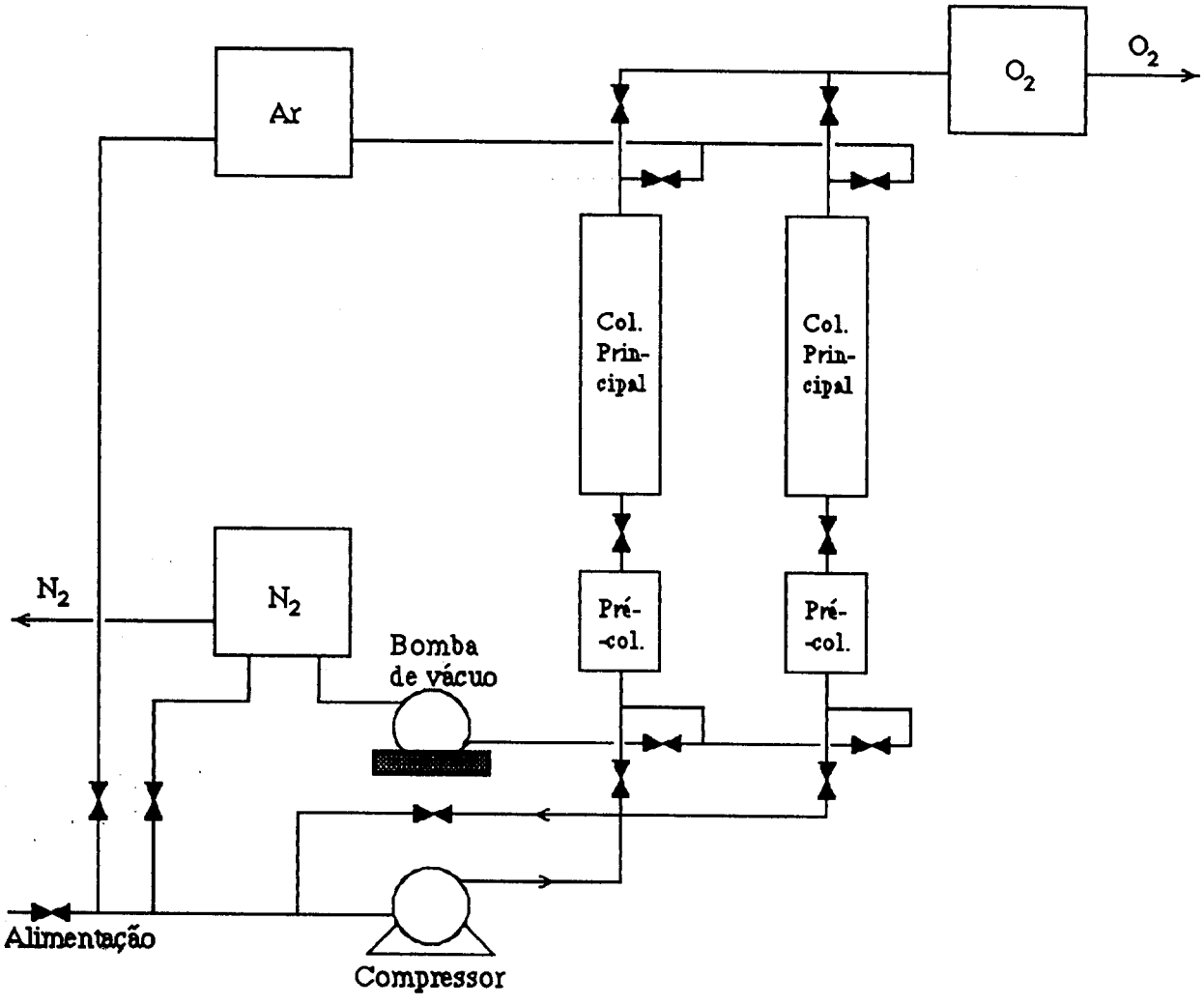


Figura 1.4 - Processo da Air Products para a produção simultânea de azoto e oxigénio por AMP.

c) Dessorção: as colunas são evacuadas em contracorrente produzindo uma corrente rica em azoto, que também contém toda a água e dióxido de carbono dessorvido das colunas de pré--tratamento. Parte desta corrente é armazenada num tanque a pressão constante, para mais tarde ser utilizada em parte na etapa de purga b) e também retirada como produto. A evacuação continua até que a pressão atinja um dado valor pré-fixado. Nesta altura a ligação entre coluna principal e coluna de pré-tratamente é fechada, continuando a evacuação das colunas de pré-tratamento. O efluente desta última evacuação faz ainda parte da corrente rica em azoto.

d) Pressurização: enquanto as colunas de pré-tratamento continuam a ser evacuadas, as colunas principais são pressurizadas até à pressão de alimentação, com o oxigénio armazenado durante a etapa de adsorção a), em contracorrente.

No final, também as colunas de pré-tratamento são pressurizadas até à pressão de alimentação, via colunas principais, uma vez que as válvulas de ligação entre as duas colunas são abertas. A etapa seguinte é a etapa de adsorção a).

Este processo, usando modernite como adsorvente e operando entre 1,05 atmosféras (pressão de alimentação) e 50-55 torr (pressão de dessorção das colunas principais) e 25-30 torr (pressão de dessorção das colunas de pré-tratamento), tem uma recuperação de oxigénio e azoto

superior a 50%, quando produz uma corrente com 95% em oxigénio e outra com 99.9% em azoto. É de notar que a recuperação aumenta rápidamente, se as nossas exigências quanto à concentração das correntes enriquecidas, não forem tão drásticas.

3. Critérios para a escolha dum processo de AMP

A destilação continua a dominar a industria química e petroquímica, sendo provável que esta situação continue [Yang, 1987]. A destilação é geralmente caracterizada pela capacidade de produzir produtos de alta pureza e pela sua simplicidade. Entretanto, é um processo que consome enormes quantidades de energia. É principalmente através desta dificuldade que a adsorção se vem infiltrando, como processo alternativo.

Keller (1983) propôs a seguinte lista de critérios qualitativos, a usar na selecção de um processo de adsorção / destilação, para a separação de uma dada mistura gasosa:

1 - A volatilidade relativa entre os compostos chave a serem separados está compreendida entre 1.2 e 1.5, ou é ainda menor. Exemplo disto é a separação de isómeros, onde o factor de separação por adsorção pode ser praticamente infinito;

2 - Quando o produto a separar se encontra diluido numa alimentação com pequeno valor comercial. Nestas circunstâncias um elevado refluxo é necesssário num processo de destilação, resultando em grandes custos energéticos;

3 - Quando os dois grupos de compostos a serem separados têm pontos de ebulição sobrepostos. Serão necessárias várias colunas de destilação para uma tal separação. Esta separação poderá, no entanto, ser fácilmente obtida por adsorção se as espécies químicas intervenientes apresentarem química ou geometria moleculares diferentes, ou seja, um factor de separação elevado;

4 - Quando são necessárias temperaturas muito baixas e pressões muito elevadas para a liquefação;

5 - Quando existem factores favoraveis à adsorção. O custo maior dum processo de AMP é a energia dispendida no compressor. Se a alimentação está disponivel a uma pressão elevada, os custos de separação vêm significativamente reduzidos. A quantidade de gás a separar bem como a sua pureza, são também factores de decisão. Os custos da separação por adsorção são geralmente mais baixos que os correspondentes por destilação para pequenos e médios caudais e quando uma muito alta pureza não é necessária.

Como exemplo da viabilidade económica da AMP quando comparada com a separação criogénica, o oxigénio e o azoto são mais competitivos quando produzidos por AMP em quantidades inferiores a 30 toneladas por dia [Yang, 1987]. Entretanto, unidades equipadas com membranas vêm, desde 1985, a infiltrar-se no mercado do azoto. Estas unidades são especialmente competitivas para menores purezas e produções [Haggin, 1989].

4. Evolução da tecnologia da AMP

Nas duas décadas passadas, especialmente depois da crise energética dos anos 70, assistimos a um crescimento enorme no mercado da separação por AMP [Haggin, 1989] e [Basta et al., 1988]. Uma unidade de AMP típica, está preparada para produzir em contínuo, usando 3 ou 4 leitos. Contêm toda uma série de conceitos para melhorar a recuperação e diminuir o consumo energético, usando os mais sofisticados adsorventes, normalmente

modificações dos tradicionais. Yang [1987] apresenta uma tabela das separações mais importantes realizadas por AMP.

Como exemplo deste crescimento, o azoto produzido a nivel mundial com origem em processos de separação não criogénicos, é já 10-15%, sendo o seu crescimento nos EUA de 4.5% [Haggin, 1989]. Ainda nos E.U.A., os vendedores de oxigénio e azoto esperam que os processos não-criogénicos tomem conta de 30-40% do mercado, na próxima década [Shelley, 1991]. O mercado do oxigénio e do azoto tem vindo a crescer com o aumento de novos utilizadores. Os processos não criogénicos estão a tornar viáveis aplicações anteriormente não rentáveis.

As membranas marcam o seu aparecimento em 1985, na produção de azoto. Em 1989 a empresa DOW introduz o GENERON II capaz de produzir azoto a 99.9%, com uma eficiência de 22% [Haggin, 1989]. A separação por membranas tem evoluido muito rapidamente, mas também tem sido esse o ritmo da AMP. No estado actual as membranas ocupam o mercado das purezas e das quantidades mais baixas [Ruthven, 1990], ficando a AMP a ocupar a fatia intermédia, encimada pelos processos criogénicos, cuja eficiência energética se acredita poder melhorar em pelo menos 10% [Haggin, 1989].

Na AMP, um grande esforço tem vindo a ser desenvolvido na obtenção de novos adsorventes, mais selectivos e capazes de uma maior adsorção.

Fusões de tecnologias são de esperar nos próximos anos. A associação das membranas e da AMP é vista como capaz de aumentar a produção de uma unidade de AMP para purezas tão ou mais elevadas.

Na Tabela 1.1 apresentamos um quadro sinóptico dos principais passos na evolução comercial da AMP.

Tabela 1.1 - Quadro sinóptico da evolução da AMP

1942 - Khale regista a primeira patente descrevendo um processo de AMP§
1959 - Peneiros moleculares
1960 - Ciclos de Skarstrom
1961 - Produção do solvente n-parafina
1964 - Recuperação da n-parafina do querosene
1966 - Comercialização de sistemas de AMP para produção de H_2
1970 - Comercialização de sistemas de AMP para produção de O_2
1975 - Concentração de O_2 para fins médicos
1976 - Produção de N_2 usando CMS
1977 - Comercialização de grandes sistemas de AMP para produção de H_2
1980 - AMRP - Adsorção por Modulação Rápida da Pressão
1983 - Produção de N_2 usando o zeólito 4A
1985 - Separação de N_2 por membranas‡
1989 - VAMP - Adsorção com Molulação da Pressão usando Vácuo‡

Fonte: [Richter,1985]

§Fonte: [Espitalier-Noel, 1988]

‡Fonte: [Haggin, 1989]

As futuras tecnologias terão de apresentar capacidades tais como:

i - Produzir dois produtos industrialmente interessantes

ii - Menor consumo de adsorvente

iii - Recuperações mais elevadas

iv - Menores consumos energéticos

A AMP começa também a entrar em campos onde não existe ainda concorrência. O aumento de rendimento de reações químicas com constantes de equilíbrio pouco favoráveis, pode ser obtido pela separação, ainda dentro do reactor, dos produtos de reacção. Esta separação pode ser levada a cabo por um processo de AMP [Vaporciyan, 1987].

5. Importância da produção de oxigénio

Tradicionalmente produzia-se oxigénio por destilação criogénica do ar. Desta forma podia-se obter oxigénio e azoto. Esta é ainda a forma mais económica de produzir estes gases quando em grandes quantidade (mais de 1000 m^3/h). Entretanto, muitas das novas aplicações do oxigénio não só não requerem alta pureza como também não consomem caudais tão elevados. Assim, para essas aplicações o oxigénio produzido por AMP mostra-se vantajoso. Na verdade, a produtividade de uma instalação de AMP aumenta substancialmente com a diminuição da pureza exigida. Algumas das aplicações em que o processo de AMP se mostra vantajoso relativamente ao processo criogénico são as seguintes:

1. Tratamento biológico dos efluentes aquosos municipais e industriais
2. Alimentação de geradores de ozono
3. Oxigenação de rios e reservatórios
4. Cozimento de metais não ferrosos
5. Indústria do papel (onde substitui o Cl_2 no branqueamento eliminando assim o agente poluidor dioxina)
6. Aplicações médicas
7. Processos de oxidação química
8. Combustão (além de aumentar o rendimento da combustão, o oxigénio desloca o azoto do gás de combustão, reduzindo a formação dos óxidos de azoto)

9 - Quintas piscícolas

10 - Equipamento respiratório

A AMP é ainda vantajosa em todos os processos que possam melhorar a sua eficiência por alimentação de ar enriquecido em oxigénio.

6. Importância da produção do azoto

O mercado do azoto tem aumentado nos EUA 4.5% ao ano, enquanto o mercado da produção de azoto no local tem aumentado 6.4%, estimando-se que 10-15% do mercado pertença à produção não criogénica [Haggin, 1989]. As aplicações do azoto são inúmeras, talvez mais vastas que as do oxigénio:

1. Processamento de alimentos ou sua conservação
2. Inertização de atmosferas para tratamento térmico de metais
3. Purga de tanques com inflamáveis
4. Uso laboratorial
5. Inertização

6. Uso nos depósitos de combustivel de aviões comerciais, como gás não comburente, com possibilidade de injecção nos reactores em caso de acidente†
7. Eliminação de compostos orgânicos de uma solução por borbulhamento de azoto

O melhor desempenho duma unidade de AMP para produção de azoto a 99.5% ou menos, situa-se entre os 50 e 850 m^3/hr [Basta et al.,1988]. Para estas produções, além de uma vantagem económica, uma unidade de AMP permite autonomia relativamente a uma fonte tradicional.

Muitas vezes utilizamos azoto criogénico de pureza 99.99%+, não sendo esta necessária. O custo deste azoto ronda os US $7-10 por 100 m^3 (PTN), enquanto o azoto produzido por AMP com pureza 99.5% ronda os $2.8 [Basta et al., 1988]. Em termos de mercado nacional poderemos traduzir por aproximadamente 180$00 a 260$00/m^3, uma vez o m^3 de azoto criogénico a 99.995% estar a custar 650$00 (azoto R do ArLíquido). Assim, se 99.5% de pureza for suficiente para as aplicações que temos em vista, a economia trazida pela AMP é enorme. Exemplo disso é a pureza do azoto para gás de inertização, que se cifra nos 95-96% [Shelley, 1991]. Em todo o caso uma unidade de AMP pode produzir um grande gama de purezas.

† Sugestão do autor em conversa com oficial da força aérea portuguesa, sobre acidentes com aviões comerciais.

Nomenclatura

F	- caudal molar	(mol/s)
P_A	- pressão de produção num processo de AMP	(Pa)
P_D	- pressão de purga num processo de AMP	(Pa)
y_i	- fracção molar de i na fase gasosa	
$\overline{y}_i$	- fracção molar média de i na fase gasosa	

Bibliografia

- Baron, G., "Pressure Swing Adsorption: Latest Developments, Economic Aspects and Modelling", in Gas Separation Technology, pp 137, editado por E. Vansant e R. Dewolts, Elsevier Science Publishers (1990)
- Basta, N., H. Short, E. Johnson e S. Ushio, "Pressure-Swing Adsorption Picks up Steam", Chem. Eng, Sep. 26, 26 (1988)
- Cassidy, R. e E. Holmes, "Twenty-Five Years of Progress in 'Adiabatic' Adsorption Processes", AIChE Symp. Ser., **80**, 68 (1984)
- Haggin, J., "New Nitrogen Technology Spurring Joint Ventures", C&EN, Sep. 25, 43 (1989)
- Kayser, J. e K. Knaebel, "Pressure Swing Adsorption: Development of an Equilibrium Theory for Binary Gas Mixtures with Nonlinear Isotherms", Chem. Eng. Sci., **44**, 1 (1989)
- Keller, G. II, "Gas-Adsorption Processes: State of Art" in Industrial Gas Separations, pp 145, editado por T. Whyte, Jr., C.M.Yon e E.H.Wagener, ACS Symp. Ser., **223** (1983)
- Knoblauch, K., "Pressure-Swing Adsorption: Geared for Small-Volume Users", Chem. Eng., Nov. 6, 87 (1978)
- Kumar, R. e J. Sloun, "Purification by Adsorption Separation", Chem. Eng. Prog., Jan., 34 (1989)
- Lee, H. e D. Stahl, "Oxygen Rich Gas from Air by Presuure Swing Adsorption Process", AIChE Symp Series, **69**, 1 (1973)
- Lu, X., D. Rothstein, R. Madey e J. Huang, "Pressure Swing Adsorption for a System with a Langmuir Isotherm", Sep. Sci. & Tech., **23** (4&5), 281 (1988)
- Espitalier-Noel, P., "Waste Recycle Pressure Swing Adsorption to Enrich Oxygen from Air", Tese de doutoramento apresentada na Universidade de Surrey, Inglaterra (1988)
- Pritchard, C. e G. Simpson, "Design of an Oxygen Concentrator Using the Rapid Pressure-Swing Adsorption Principle", Chem. Eng. Res. Des., **64**, 467 (1986)
- Ray, M., "The Separation and Purification of Gases Using Solid Adsorbents", Sep. Sci. & Tech., **18**, 95 (1983)
- Richter, E., K. Harder, K. Knoblauch e H. Jüntgen, "New Developments in Pressure-Swing Adsorption", Ger. Chem. Eng., **8**, 203, (1985)
- Ruthven, D., "Diffusion Controlled Gas Separation", in Gas Separation & Technology, pp 2, editado por E. Vansant e R. Dewolfs, Elsevier Science Publishers (1990)
- Samdani, G., "Hydrocarbon Gas Processing", Chem. Eng., Sep., 41 (1991)

- Schröter, H. e H. Jüntgen, "Gas Separation by Pressure Swing Adsorption Using Carbon Molecular Sieve", in Adsorption: Science and Technology, pp 269, editado por A. Rogrigues, M. LeVan e D. Tondeur, NATO ASI Ser., **158** (1989)
- Shelley, S., "Out of Thin Air", Chem. Eng., Jun, 30 (1991)
- Sircar, S., "Pressure Swing Adsorption Technology", in Adsorption: Science and Technology, pp 269, editado por A. Rogrigues, M. LeVan e D. Tondeur, NATO ASI Ser., **158** (1989)
- Smolarek, J. e M. Campbell, "Advanced PSA Oxygen Production", in Gas Separation Technology, pp 281, editado por E. Vansant e R. Dewolts, Elsevier Science Publishers (1990)
- Suh, S. e P. Wankat, "Pressure Swing Adsorption Process for Binary Gas Separation with Langmuir Isotherms", Chem. Eng. Sci., **44**, 2407 (1989)
- Suzuki, M., "State of Art in PSA in Japan", AIChE Symp. Ser., **84**, 119 (1985)
- Tondeur, D. e P. Wankat, "Gas Purification by Pressure Swing Adsorption", Sep. & Pur. Meth., **14**, 157, (1985)
- Vaporciyan, G., "Periodic Separating Reactors: Pressure Swing Adsorption with Reaction", Tese de Doutoramento, Universidade do Michigan (1987)
- Vo, T., N. Wagner e R. Carrubba, "Novel Pressure Swing Adsorption Process for the Separation of Oxygen and Nitrogen from Air", in Gas Separation Technology, pp 319 , editado por E. Vansant e R. Dewolts, Elsevier Science Publishers (1990)
- Yang, R., "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths (1987)

II. Difusão e Adsorção Não-isobáricas em Adsorventes

A simulação da AMP merece, desde há algum tempo atrás, renovada atenção. O desenvolvimento de modelos matemáticos, capazes de descreverem o comportamento dinâmico dum sistema de AMP em todos os seus passos, envolve a resolução de um sistema de equações diferenciais às derivadas parciais. O ressurgimento do interesse pela simulação da AMP, cuja invenção data dos finais dos anos 50, parece ligada ao facto de só recentemente estarem disponiveis meios – métodos numéricos e "hardware" – capazes de resolverem os modelos matemáticos e existir uma grande pressão para a optimização e o comando de instalações cada vez mais complexas.

Duas orientações têm sido seguidas no estabelecimento dos modelos. Se o transporte de massa intraparticular é relativamente rápido, podemos assumir que existe sempre um equilíbrio local entre o soluto na fase adsorvida e na fase gasosa – modelo de equilíbrio. Existem alguns trabalhos significativos deste tipo de abordagem [Fernandez e Kenney, 1983; Knaebel e Hill, 1983 e 1985; Underwood, 1985]. Se a resistência ao transporte de massa intraparticular não poder ser ignorada – caso dos *carbon molecular sieve* (CMS) –, ou se estivermos interessados num modelo mais geral, essa resistência deverá ser incluida. Modelos cinéticos, que levam em conta uma resistência finita ao transporte de massa, foram apresentados por diversos autores [Shin e Knaebel, 1987 e 1988 e Kapoor e Yang, 1989]. Por simplicidade, quase todos os modelos cinéticos se baseiam na força directriz linear, como forma de representar a resistência ao transporte de massa, independentemente da natureza física dessa resistência. A importância dos modelos cinéticos prende-se com uma nova classe de processos de AMP, baseados na adsorção selectiva cinética [Buzanowski e Yang, 1989], nomeadamente importante na separação do azoto do ar, quer fazendo uso do zeólito 4A ou dum CMS.

Em 1947 Glueckauf e Coates propuseram o modelo da força directriz linear, onde o coeficiente de transferência de massa vem relacionado com a constante de tempo de difusão, como uma simplificação do modelo da difusão intraparticular:

$$k = \frac{\Omega D^e}{r_o^2} \tag{2.1}$$

onde D^e é o coeficiente de difusão efectiva, r_o o raio da partícula e Ω o parâmetro do modelo.

O modelo assume a forma seguinte:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q_b - \bar{q}) \tag{2.2}$$

onde $\bar{q}$ é a concentração média do soluto na fase adsorvida, q_b a concentração molar do soluto na fase adsorvida em equilíbrio com o gás à superfície da partícula e t o tempo. Glueckauf [1955] propôs o valor de 15 para Ω.

Este modelo, embora não reproduza o modelo de difusão que pretende substituir, pelo menos é de muito mais fácil resolução. O modelo de difusão na massa (ou difusão homogénea) pode ser representado por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D^e}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r}\right) \tag{2.3}$$

E embora o modelo da força directriz linear tenha sido inicialmente escrito para a difusão na massa, ele pode ser facilmente estendido para difusão nos poros:

$$\varepsilon_p \frac{\partial \overline{C}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = k(C_b - \overline{C}) \tag{2.4}$$

e

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D^e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r}\right) \tag{2.5}$$

onde $\overline{C}$ é a concentração média na fase gasosa, C a concentração na fase gasosa nos poros, C_b a concentração do gás à superfície da partícula e ε_p a porosidade do adsorvente. Para isotérmicas lineares, os modelos de difusão na massa e nos poros são formalmente equivalentes.

Liaw et al. [1979] mostraram que o modelo da força directriz linear na resposta a um degrau na concentração, no caso de difusão na massa ou de isotérmicas lineares, era equivalente a assumirem-se perfis parabólicos de concentração dentro do adsorvente. Glueckauf [1955] mostrou ainda que o modelo da força directriz linear, como simplificação do modelo de difusão e ainda resposta a um degrau na concentração, era válido para $\theta_v \equiv D^e t / r_o^2 > 0.1$. Vários autores tentaram então estender a validade da aproximação para valores mais pequenos de θ_v; uma vez que a dificuldade do modelo de Glueckauf se situa nos momentos iniciais da resposta à perturbação. Do e Rice [1986] sugeriram a utilização de um polinómio de ordem quatro, na aproximação dos perfis de concentração. Do desenvolvimento consequente do modelo, concluiram vir a sua validade estendida para $\theta_v > 0.015$. Do e Mayfield [1987] fizeram baixar este limite para $\theta_v > 0.003$, usando a expressão:

$$\frac{q}{q_b} = a_o + a_n \left(\frac{r}{r_o}\right)^n \tag{2.6}$$

onde a_o e a_n são parâmetros do modelo e n uma função complexa de q/q_b. Esta equação leva a uma aproximação do tipo força directriz quadrática, que se assemelha à equação de Vermeulen [Do e Mayfield, 1987]. Tomida e McCoy [1987] consideraram uma aproximação polinomial dos perfis de concentração. Demonstraram que os perfis eram tanto melhor aproximados quanto mais elevada a ordem do polinómio considerada. Mostraram ainda que a aproximação polinomial dos perfis de concentração simplificava a inversão da transformada de Laplace do modelo. Crank [1975] propôs a expressão:

$$\frac{\overline{q}}{q_b} = 6\left(\frac{D^e t}{\pi r_o^2}\right)^{1/2} - 3\left(\frac{D^e t}{r_o^2}\right) \tag{2.7}$$

válida para $\theta_v < 0.1$, ou seja, para tempos curtos. Faz-se notar que todos os desenvolvimentos anteriores foram feitos ou com base em isotérmicas lineares ou na aproximação do modelo de difusão na massa, e sempre resposta a perturbações não cíclicas e usualmente em degrau, com o adsorvente inicialmente a concentração constante. Buzanowski e Yang [1991b], estendem a aplicabilidade da expressão anterior para perturbações em onda quadrada, em vez da perturbação em degrau para que foi inicialmente desenvolvida, usando um factor de correcção

γ, que concluiram não ter uma dependência forte do tempo, dentro dum ciclo, ou do período dos ciclos, para $\theta_c \equiv D^e t_c / r_o^2 \leq 0.1$, sendo t_c o semi-período do processo:

$$\frac{\bar{q}}{q_b} = \gamma\left[6\left(\frac{D^e t}{\pi r_o^2}\right)^{1/2} - 3\left(\frac{D^e t}{r_o^2}\right)\right] \tag{2.8}$$

sendo $\gamma = 0.8$.

Entretanto este tipo de aproximação sofre das dificuldades já apresentadas por Buzanowski e Yang [1989] a propósito da equação (2.7): não é uma expressão universalmente válida para qualquer período. Estes autores apresentam uma extensão ao modelo da força directriz linear. Trata-se de uma aproximação cúbica dos perfis de concentração, para perturbação em onda quadrada, para um modelo de difusão na massa, contendo um parâmetro de ajuste:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = 15\left(q_b - \bar{q}\right) + 1.5 r_o^3 A_3 \tag{2.9}$$

sendo A_3 o referido parâmetro. Este parâmetro é uma função do tempo. Por comparação com o modelo desenvolvido por Nakoa e Suzuki [1983] e tendo em atenção os trabalhos de Raghavan et al. [1986], Buzanowski e Yang propuseram a seguinte expressão para o seu parâmetro:

$$A_3 = \frac{10}{r_o}\left(q_b - \bar{q}\right).\left(\frac{K}{15} - 1\right) \tag{2.10}$$

onde K seria o parâmetro Ω do modelo da força directriz linear apresentado por Nakoa e Suzuki [1983]. É ainda de salientar a semelhança entre este modelo e o de Nakoa e Suzuki. Mais tarde Buzanowski e Yang [1991a] apresentam uma nova aproximação para o parâmetro A_3, obtida da comparação da equação de difusão na massa – equação (2.3) – e da equação anterior, para perturbação em onda quadrada e $0.001 < \theta_c < 0.1$:

$$A_3(\theta, \theta_c) = a + b f(\theta) + c\left[f(\theta)\right]^2 \tag{2.11}$$

onde a, b e c são funções complexas de θ_c e $f(\theta) = \ln(\theta)$. Esta correcção deverá pois crescer monotonamente com θ, tendo um valor infinito para $\theta = 0$, assumindo $b \neq c$. Os autores reclamam a validade do modelo para quaisquer valores do período de ciclo, na previsão do transporte de massa para/do adsorvente e a sua utilidade na previsão dos perfis de concentração dentro da partícula. É nossa opinião que um estudo mais cuidado deverá ser feito antes de se afirmar o quer que seja sobre este modelo.

Kim [1989] apresenta uma nova aproximação dos modelos de difusão, para isotérmicas lineares:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = 10.5 \frac{\varepsilon_p D^e}{r_o^2\left[\varepsilon_p + \left(1 - \varepsilon_p\right) k^H\right]}\left(C_b - \bar{C}\right) + 0.3\frac{\partial C_b}{\partial t} \tag{2.12}$$

sendo k^H a constante de Henry da isotérmica.

O autor reclama a validade deste modelo mesmo para períodos de perturbação pequenos, não especificando entretanto o tipo de perturbação, apresentando um exemplo para perturbação sinusoidal. Entretanto este modelo não é válido para perturbações em onda quadrada ou quasi-quadrada – rampas de subida/descida não verticais. Mesmo para perturbações em onda sinusoidal o modelo apresenta desempenhos sucessivamente mais fracos, para tempos de perturbação mais baixos. Lai e Tan [1991] estenderam este modelo para isotérmicas de Langmuir monocomponente.

Yao e Tien [1992] utilizaram o método da colocação ortogonal e dos mínimos quadrados, para determinarem os coeficientes duma aproximação do quarto grau, dos perfis de concentração dentro da partícula. Propuseram este modelo para aproximação dos modelos de difusão na massa – equação (2.3) – e difusão nos poros – equação (2.5) –, para isotérmicas lineares e de Langmuir monocomponente. Reclamam que este novo modo de cálculo dos coeficientes da aproximação de quarta ordem, produz melhores resultados no cálculo dos perfis de concentração dentro da partícula e dos fluxos mássicos, quando comparado com o processo anteriormente proposto por Do e Rice [1986], embora mais complexo. Isto leva a pensar que melhor seria resolver numericamente o modelo original, utilizando o método de colocação ortogonal.

Nakoa e Suzuki [1983], seguindo um caminho diferente dos autores anteriores, decidiram aproximar o modelo de difusão na massa pelo modelo da força directriz linear, substituindo o $\Omega = 15$ inicial por $\Omega = f(\theta_c)$. Estes autores obtiveram uma correlação gráfica de Ω função de θ_c, para uma perturbação em onda quadrada, tal que as quantidades adsorvidas e dessorvidas por ciclo, obtidas numericamente para o modelo de difusão na partícula e o da força directriz linear se correspondessem, no estado estacionário cíclico. Reclamam que este modelo produz bons resultados para o estado estacionário cíclico, não sendo tão bons durante o estado transiente. Convém no entanto referir que só as quantidades adsorvidas e dessorvidas por **ciclo** e não as quantidades instantâneas transportadas são ajustadas ao modelo de difusão; estas quantidades instantâneas – fluxo mássico – podem diferir significativamente [Nakoa e Suzuki, 1983]. Mais recentemente, Alpay e Scott [1992] propuseram a expressão,

$$k = \frac{5.14}{\sqrt{\theta_c}} \tag{2.13}$$

para o coeficiente de transferência de massa do modelo da força directriz linear. Estes autores procederam de forma idêntica a Nakoa e Suzuki, mas utilizaram uma expansão em série de Fourier do modelo de difusão na massa, em vez da resolução numérica deste, e aplicaram a teoria da penetração. O modelo acima é válido para $\theta_c \leq 0.1$ e é a representação analítica da correlação apresentada por Nakoa e Suzuki [1983], para aqueles períodos. Giorgio Carta [1993] retoma o problema e resolve o modelo da difusão na massa através das transformadas de Laplace. Nada de novo é introduzido relativamente a Alpay e Scott [1992] para além do processo de resolução do modelo base, continuando a perturbação considerada a ser apenas em onda quadrada. Carta conclui que para períodos pequenos, os resultados obtidos convergem assimptoticamente para a equação (2.13) de Alpay e Scott ou para os resultados numéricos de Nakoa e Suzuki, sendo para períodos maiores a expansão em série de Fourier de Alpay e Scott e os resultados numéricos de Buzanowski e Yang [1991a] a concordarem com os resultados deste autor.

Raghavan et al. [1986] resolveram um modelo completo de AMP para purificação e ciclos pequenos. Na descrição da transferência de massa no adsorvente usaram o modelo de difusão na massa – equação (2.3) – e a correcção ao modelo da força directriz linear proposto

por Nakoa e Suzuki [1983]. Aqueles autores concluiram que a correlação para o parâmetro Ω apresentada por Nakoa e Suzuki, deixava de ser válida quando usada na modelização da AMP e propuseram o valor geral de $\Omega = 40$, utilizável para ciclos pequenos. Shin e Knaebel [1987] sugeriram que um trabalho mais cuidado deveria ser levado a cabo, no sentido de obter uma compreensão clara da constante Ω e, consequentemente, da aplicabilidade do modelo da força directriz linear.

É objectivo do presente estudo compreender melhor os fenómenos de transporte de massa duma mistura gasosa binária num adsorvente, resposta a uma perturbação. São utilizadas ferramentas mais poderosas que os modelos de difusão na massa ou nos poros, bem como são usadas isotérmicas de Langmuir bicomponente.

Para modelo base foi escolhido o *"dusty gas model"* – DGM – [Jackson, 1977] que inclui, na descrição do transporte de massa em meios porosos, as difusões de Knudsen e molecular e o escoamento viscoso, e tem provado a sua utilidade. Jackson [1977] afirma ser este o "modelo mais simples capaz de representar o transporte de massa na região intermédia entre os extremos do regime de Knudsen e da difusão molecular, paralelamente com escoamento viscoso, dentro dum adsorvente". Gloor et al. [1987] dizem ser desejavel a substituição dos modelos de difusão na partícula pelo DGM.

Há já algum tempo vem sendo estudado o transporte mássico em partículas porosas adsorventes. Nakano et al. [1982] mostraram experimentalmente que a pressão total dentro do sólido adsorvente podia variar significativamente durante um ciclo de adsorção e dessorção de uma mistura gasosa binária. Mais tarde, Nakano et al. [1986] utilizaram com sucesso o DGM para descrever a variação da pressão total na face oposta de uma pastilha de carvão activado e de um CMS modificado, inicialmente em em equilíbrio com um gás A puro a uma dada pressão, quando é contactada com uma corrente de B puro à mesma pressão. Asaeda e Watanabe [1981] tinham usado, com êxito, o mesmo modelo no caso das pastilhas usadas serem não adsorventes.

O DGM tem, no entanto, uma dificuldade de base: não consegue descrever bem o transporte mássico em meios heteroporosos. Como veremos mais adiante, o modelo é desenvolvido tomando como hipótese de base a homoporosidade. Chen et al. [1979] e Klavettes et al. [1982] entre outros, propuseram a utilização de factores de correcção capazes de descreverem a heteroporosidade do meio. Em muitas situações o modelo original é, no entanto, capaz de reproduzir com exactidão a realidade, além de que as correcções tornam o modelo complexo e de difícil manipulação.

A adopção de isotérmicas de Langmuir bicomponente neste trabalho prende-se com a sua simplicidade e a sua eficácia [Yang, 1987]. As isotérmicas de Langmuir têm, além do mais, uma certa base teórica, não sendo apenas equações de ajuste.

Numa segunda fase, procurou-se simplificar o DGM no seu aspecto matemático, já que o objectivo final é a construção de um modelo preditivo para a descrição dos processos de AMP: seria irrealista usar o DGM na sua complexidade na simulação destes processos.

Foram tentadas diversas vias. Uma vez que a mistura a transportar foi assumida como gasosa binária, o DGM produz duas equações às derivadas parciais dependentes, ligadas pela pressão total. A hipótese de isobaricidade foi estudada, no sentido de obter um desacoplamento das equações. A resolução numérica de duas equações independentes é muito mais rápida que a do sistema ligado correspondente. Foi tentada uma aproximação do tipo da desenvolvida por Nakoa e Suzuki [1983], agora adaptada a uma mistura binária, a isotérmicas de Langmuir bicomponente e perturbações periódicas de diferentes tipos. Foram ainda introduzidas a difusão

superficial e a resistência à transferência de massa nos microporos. Finalmente tentou-se a resolução do modelo original através do método semi-analítico; o método perturbativo.

1. Descrição do modelo base

O DGM surgiu da dificuldade encontrada em obter uma representação teórica da difusão de um gás num meio poroso, quando o comprimento do caminho livre médio de uma molécula desse gás, é comparável ao diâmetro dos poros.

Maxwell [Jackson, 1977] sugeriu uma forma de ultrapassar as dificuldades encontradas. A ideia é apresentada de forma sucinta pelo próprio Maxwell: "Nós podemos supor que a acção do material poroso é similar à de um número de partículas fixas no espaço obstruindo o movimento das partículas do sistema".

Assim, o sistema será constituido por n espécies gasosas, pertencentes à mistura em difusão, mais uma outra espécie – $(n+1)$ ésima – fantasma, constituida por moléculas maciças, fixas por forças não especificadas. A este sistema, é agora possivel aplicar a teoria cinética de Chapman-Enskog. A interacção entre as moléculas da mistura gasosa e as moléculas fantasma, ou poeira, simula a interacção entre aquelas e a matriz sólida do meio poroso. Aqui já não se põe mais o problema da variação do fluxo e da composição ao longo da secção do poro, uma vez que as moléculas fantasma se encontram dispersas no gás, a uma escala molecular. Era precisamente esta variação, agora ultrapassada, que dificultava a simulação da difusão de um gás num meio poroso, quando o comprimento do livre percurso médio de uma molécula desse gás fosse comparável ao diâmetro dos poros.

Entretanto, este modelo não contém nenhum análogo à porosidade do meio. Uma vez que na sua representação não existem canais de tamanho finito ocupados só por gás e onde, sobre as paredes destes poros, se possa dar adsorção, as equações deduzidas não contêm quaisquer termos correspondentes ao escoamento viscoso ou à difusão superficial. Estes termos deverão ser adicionados à posteriori e de forma empírica, embora possam existir alguns argumentos teóricos que justifiquem a sua combinação aditiva na formação do fluxo total.

O ponto de partida para o desenvolvimento do modelo, são as equações de difusão de uma mistura gasosa, na presença de gradientes de pressão e composição†, e sob a influência de forças externas [Jackson, 1977]. Temos assim:

$$-\sum_{j\neq i}^{n}\frac{x_j\underline{N}_i - x_i\underline{N}_j}{D_{ij}} = \frac{P}{\Re T}\operatorname{grad} x_i + \left(\frac{x_j - w_i}{\Re T}\right)\operatorname{grad} P - \frac{1}{\Re T}\left[C_i\underline{F}_i - w_i\sum_{j}^{n}C_j\underline{F}_j\right] \qquad (2.14)$$

sendo $\underline{N}_i$ o vector fluxo molar da espécie i, P a pressão total, p_i a pressão parcial de i, x_i a fracção molar, w_i a fracção mássica, C a concentração total, C_i a concentração molar de i e $\underline{F}_i$ o vector força externa (ex.: força da gravidade) actuando por mole de i. D_{ij} é o coeficiente de difusão, $\Re$ a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta.

Para se obter as equações que descrevem o DGM, a equação (2.14) deverá ser aplicada a uma pseudo-mistura de $(n+1)$ espécies, sendo a $(n+1)$ ésima espécie a poeira. Temos ainda que impor que:

a) a concentração da poeira, C_{n+1}, deverá se uniforme,

b) a poeira não deverá movimentar-se, ou seja $\underline{N}_{n+1}=0$,

† Os gradientes térmicos têm apenas uma infuência menor na difusão, perdendo todo o interesse para o sistema em estudo.

c) $M_{n+1} \rightarrow \infty$, onde M_n é a massa molecular da espécie n, ou seja a poeira é composta por moléculas pesadas, e

d) a lei dos gases perfeitos é válida.

Para que b) se verifique, deverá exercer-se uma força externa $\underline{F}_{n+1}$ sobre as moléculas de poeira. Fisicamente isto representa a força, qualquer que ela seja, que impede os poros se movimentarem sob os gradientes de pressão. Não existe qualquer força externa actuando sobre as espécies gasosas, ou seja $\underline{F}_i=0$ para $r=1,...,n$.

É importante referir que a pressão, a concentração total, a fracção molar e a fracção mássica, que aparecem na equação (2.14), se referem às $(n+1)$ espécies. Faremos a distinção entre as propriedades referente à espécie $(n+1)$ escrevendo P', C', x_i' e w_i', das propriedades referentes unicamente às (n) espécies, P, C, x_r, e w_n. Entretanto, não há distinção para a concentração molar C_n, para a pressão parcial p_n e para os vectores de fluxo molar $\underline{N}_n$, mas já há para o coeficiente de difusão D_{ij}' da pseudo-mistura.

Resolvendo a equação (2.14) para as n primeiras espécies e transformando as variáveis com plica, nas correspondentes sem plica (únicas com significado físico) e definindo

$$D_{ij}^e = \frac{C'\mathrm{D}_{ij}'}{C} \qquad \text{e} \qquad \mathrm{D}_i^e = \frac{\mathrm{D}_{i,n+1}'}{x_{n+1}'} \tag{2.15}$$

obtemos:

$$-\sum_{j\neq i}^{n} \frac{x_j\underline{N}_i - x_i\underline{N}_j}{D_{ij}^e} - \frac{\underline{N}_i}{\mathrm{D}_i^e} = \frac{1}{\Re T}\mathrm{grad}\, p_i \tag{2.16}$$

onde D_{ij}^e é coeficiente de difusão binária efectiva de i e j, e D_i^e o coeficiente de difusão de Knudsen efectivo de i.

Esta é a equação de cálculo do fluxo molar, associada ao DGM. Como foi dito anteriormente, esta expressão apenas prediz a contribuição difusiva do vector fluxo molar. O fluxo total é a soma do fluxo difusivo $\underline{N}_i^g$, viscoso $\underline{N}_i^v$, e superficial $\underline{N}_i^s$,

$$\underline{N}_i = \underline{N}_i^g + \underline{N}_i^v + \underline{N}_i^s \tag{2.17}$$

com,

$$-\sum_{j\neq i}^{n} \frac{x_j\underline{N}_i^g - x_i\underline{N}_j^g}{D_{ij}^e} - \frac{\underline{N}_i^g}{\mathrm{D}_i^e} = \frac{1}{\Re T}\mathrm{grad}\, p_i \tag{2.18}$$

$$\underline{N}_i^v = -\frac{x_i B_o P}{\mu \Re T}\mathrm{grad}\, P \tag{2.19}$$

$$\underline{N}_i^s = -D_{s_i}^e \rho \mathrm{grad}\, q_i \tag{2.20}$$

onde B_o é a permeabilidade do meio, μ a viscosidade do fluido, ρ a massa específica da partícula porosa e $D_{s_i}^e$ o coeficiente de difusão efectiva superficial de i. Sendo a equação (2.19) a equação de Darcy. A contribuição da difusão superficial para o fluxo total, é para já omitida.

Ela poderá ser sempre introduzida mais tarde no modelo, uma vez que esta se combina aditivamente com o fluxo difusivo – equação (2.17).

No caso de escoamento unidireccional, na direcção r, as equações anteriores vêm simplificadas:

$$-\sum_{j\neq i}^{n}\frac{x_j N_i^g - x_i N_j^g}{D_{ij}^e} - \frac{N_i^g}{D_i^e} = -\frac{1}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r} \tag{2.21}$$

$$N_i^v = -\frac{x_i B_o P}{\mu \Re T}\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.22}$$

$$N_i^s = -D_{s_i}^e \rho \frac{\partial q_i}{\partial r} \tag{2.23}$$

Embora as equações (2.15) não forneçam qualquer base física para estimar as difusividades *efectivas*, podemos esperar, por comparação com expressão idêntica à equação (2.18), desenvolvida com argumentos simples de transferência de quantidade de movimento [Jackson, 1977], que os coeficientes de difusão sejam estimados pelas expressões seguintes:

$$D_i^e = K_o\sqrt{\frac{8\Re T}{\pi M_i}}\,, \qquad \text{com} \quad K_o = \frac{2\varepsilon_p r_{poro}}{3\tau_t} \tag{2.24}$$

$$D_{ij}^e = K_1 D_{ij}\,, \qquad \text{com} \quad K_1 = \frac{\varepsilon_p}{\tau_t} \tag{2.25}$$

onde M_i é a massa molecular de i, ε_p a porosidade do meio, r_{poro} o raio médio dos poros e τ_t a tortuosidade. K_o depende da porosidade do meio, da distribuição do tamanho dos poros e da sua geometria e K_1 depende da porosidade do meio e da geometria dos poros.

No caso dum tubo simples, de secção circular, por comparação da lei de Darcy com a lei de Poiseuille, obtemos a expressão seguinte para a permeabilidade:

$$B_o = \frac{r_{poro}^2}{8} \tag{2.26}$$

assim podemos esperar que num meio poroso a sua permeabilidade seja proporcional ao quadrado do raio médio dos poros. O factor B_o dependerá ainda da porosidade do meio, da distribuição do tamanho dos poros e da sua geometria:

$$B_o = \frac{\varepsilon_p r_{poro}^2}{8\tau_t} \tag{2.27}$$

O modelo que acabamos de descrever considera três mecanismos de transporte de massa: difusão molecular, difusão de Knudsen e escoamento viscoso. Estes mecanismos associam-se do modo seguinte:

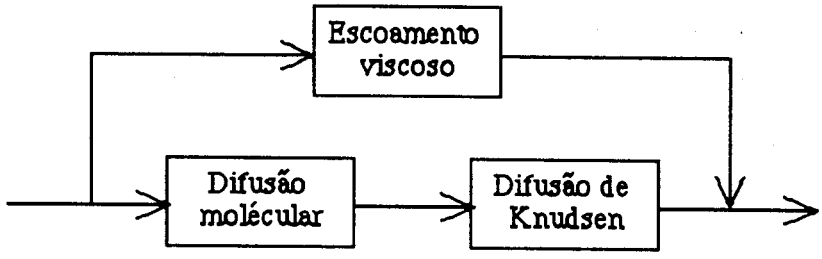


Figura 2.1 - Associação dos diferentes mecanismos de transporte de massa no DGM.

ou seja, o escoamento viscoso associa-se em paralelo com o fluxo difusivo, que é uma associação em série da difusão molecular e da difusão de Knudsen.

2. Dedução das equações

Difusão não-isobárica em partículas porosas esféricas, com adsorção não linear. Caso particular de um sistema de dois solutos.

O modelo que vamos desenvolver baseia-se na hipótese de que a partícula porosa adsorvente é constituida por macro/mesoporos e microporos.

Nos macro/mesoporos o transporte molar é feito de acordo com o DGM, enquanto que nos microporos ou na superfície dos poros se dá a adsorção segundo uma isotérmica de Langmuir bicomponente, sem restrições difusionais.

Esta hipótese só aparentemente entra em contradição com a hipótese de "partícula adsorvente isotrópica e homoporosa". Para efeitos de transporte mássico, a partícula continua a ser isotrópica e homoporosa, uma vez que este só se faz nos macroporos e não nos microporos, onde é assumido não haver restrições cinéticas.

Consideramos ainda ser a difusão térmica desprezável para efeitos de transporte molar [Jackson, 1977] bem assim como a difusão superficial.

Um parâmetro importante no escoamento viscoso é a viscosidade. A variação da viscosidade com a composição da mistura gasosa binária pode ser traduzida pela expressão [Bird et al., 1960]:

$$\mu = \frac{p_A \mu_A \sqrt{M_A} + p_B \mu_B \sqrt{M_B}}{p_A \sqrt{M_A} + p_B \sqrt{M_B}} \tag{2.28}$$

onde p_i é a pressão parcial de i, μ_i a sua viscosidade e M_i a massa molecular.

Entretanto, vamos assumir que a viscosidade é constante e igual à média aritmética das viscosidades dos componentes puros. Isto vai-nos permitir uma simplificação importante nas equações do modelo.

As hipóteses de partida do nosso modelo são assim as seguintes:

- Transporte mássico segundo o DGM
- Isotérmicas de Langmuir bicomponente
- Difusão superficial e resistência nos microporos desprezáveis
- Viscosidade constante e igual à média dos componentes puros

- Sistema isotérmico
- Partículas esféricas
- Gases perfeitos
- Sistema binário
- Partículas isotrópicas e homoporosas

Balanço material

$$\frac{2}{r}N_i + \frac{\partial N_i}{\partial r} + \text{acumulação}_i = 0 \tag{2.29}$$

Acumulação

$$\text{acumulação}_i = \frac{\varepsilon_p}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial t} + \rho\frac{\partial q_i}{\partial t} \tag{2.30}$$

Isotérmicas

$$q_i = f(p_i) \tag{2.31}$$

Fluxo total

$$N_i = N_i^v + N_i^s \tag{2.32}$$

onde q_i é a concentração molar do soluto i na fase adsorvida.

Adicionando agora a expressão do escoamento viscoso – equação (2.22) – com a do fluxo difusivo gasoso – equação (2.21) –, segundo a direcção radial, obtemos o fluxo total para a espécie i [Jackson, 1977]:

$$N_i = -\frac{P}{\Re T}\frac{1/\mathrm{D}_j^e}{\left\{\frac{1}{\mathrm{D}_i^e\mathrm{D}_j^e} + \frac{1}{D_{ji}^e}\frac{x_i}{\mathrm{D}_i^e} + \frac{1}{D_{ij}^e}\frac{x_j}{\mathrm{D}_j^e}\right\}}\frac{\partial x_i}{\partial r} - \frac{x_i}{\Re T}\left[\frac{1/\mathrm{D}_j^e + 1/D_{ij}^e}{\left\{\frac{1}{\mathrm{D}_i^e\mathrm{D}_j^e} + \frac{1}{D_{ji}^e}\frac{x_i}{\mathrm{D}_i^e} + \frac{1}{D_{ij}^e}\frac{x_j}{\mathrm{D}_j^e}\right\}} + \frac{B_0 P}{\mu_M}\right]\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.33}$$

onde μ_M é a viscosidade média dos componentes A e B.

Sendo a difusividade molecular inversamente proporcional à pressão total, podemos escrever:

$$D_{ij}^o = D_{ij}^e P \tag{2.34}$$

onde D_{ij}^o é independente da pressão.

Para gases a pressões moderadas a viscosidade é quase independente da pressão total. Assim faremos $\frac{\partial \mu_M}{\partial r} = 0$.

Substituindo agora na equação (2.29) as equações (2.30), (2.33) e (2.34), vem:

$$\left[\frac{1/\mathrm{D}_j^e + p_i/D_{ji}^o}{\left\{\frac{1}{\mathrm{D}_i^e\mathrm{D}_j^e} + \frac{1}{D_{ji}^o}\frac{p_i}{\mathrm{D}_i^e} + \frac{1}{D_{ij}^o}\frac{p_j}{\mathrm{D}_j^e}\right\}} + \frac{B_o p_i}{\mu_M}\right]\left(\frac{\partial^2 p_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial p_i}{\partial r}\right) + \left[\frac{p_i/D_{ij}^o}{\left\{\frac{1}{\mathrm{D}_i^e\mathrm{D}_j^e} + \frac{1}{D_{ji}^o}\frac{p_i}{\mathrm{D}_i^e} + \frac{1}{D_{ij}^o}\frac{p_j}{\mathrm{D}_j^e}\right\}} + \frac{B_o p_i}{\mu_M}\right]\left(\frac{\partial^2 p_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial p_j}{\partial r}\right) +$$

$$+\left[\frac{\left(p_j + \frac{D_{ij}^o}{\mathrm{D}_i^e} - \frac{D_{ij}^{o^2}}{D_{ji}^o\mathrm{D}_i^e}\right)\left(\frac{\partial p_i}{\partial r}\right)^2 - p_i\left(\frac{\partial p_j}{\partial r}\right)^2 + \left(p_j - p_i + \frac{D_{ji}^o}{\mathrm{D}_i^e} - \frac{D_{ij}^o}{\mathrm{D}_i^e}\right)\left(\frac{\partial p_i}{\partial r}\frac{\partial p_j}{\partial r}\right)}{D_{ij}^{o^2}\mathrm{D}_j^e\left\{\frac{1}{\mathrm{D}_i^e\mathrm{D}_j^e} + \frac{1}{D_{ji}^o}\frac{p_i}{\mathrm{D}_i^e} + \frac{1}{D_{ij}^o}\frac{p_j}{\mathrm{D}_j^e}\right\}^2} + \frac{B_o}{\mu_M}\frac{\partial p_i}{\partial r}\left(\frac{\partial p_i}{\partial r} + \frac{\partial p_j}{\partial r}\right)\right] = \varepsilon_p\frac{\partial p_i}{\partial t} + \rho\Re T\frac{\partial q_i}{\partial t} \qquad (2.35)$$

sendo $i, j \in \{A, B\}$.

Adimensionalizando e substituindo as variáveis auxiliares:

$$p_i^* = p_i/P_{ad}\,; \qquad r^* = r/r_o\,; \qquad q_i^* = q_i/q_o\,; \quad q_o = \varepsilon_p P_{ad}/\rho\Re T\,; \qquad \theta = t/\tau$$

$$\tau_{g_A} = \frac{P_{ad}r_o^2}{D_{AB}^o}; \qquad \tau_{g_B} = \frac{P_{ad}r_o^2}{D_{BA}^o}; \qquad \tau_{k_A} = \frac{r_o^2}{\mathrm{D}_A^e}; \qquad \tau_{k_B} = \frac{r_o^2}{\mathrm{D}_B^e}\,; \qquad \tau_\mu = \frac{r_o^2\mu_M}{B_o P_{ad}}\,; \qquad \tau = \varepsilon_p\tau_{g_B}$$

$$R_{gk} = \frac{\tau_{g_B}}{\tau_{k_B}}; \qquad R_{gg} = \frac{\tau_{g_A}}{\tau_{g_B}}; \qquad R_{kk} = \frac{\tau_{k_A}}{\tau_{k_B}}; \qquad R_{g\mu} = \frac{\tau_{g_B}}{\tau_\mu}$$

onde P_{ad} é a pressão de adimensionalização e r_o o raio do adsorvente. p_i^*, r^* e q_i^* são as variáveis adimensionalizadas da pressão, raio e concentração da espécie adsorvida. θ é o tempo adimensional. τ_{g_i}, τ_{k_i} e τ_μ são as constantes de tempo da difusão molecular, de Knudsen e escoamento viscoso. τ é a constante de tempo do sistema. R_{gk} é a razão entre as contantes de tempo difusão molecular e de Knudsen e $R_{g\mu}$ a razão entre a constante de tempo difusão molecular e a de escoamento viscoso para o componente B, R_{kk} a razão entre as constantes de tempo de difusão de Knudsen de A e B e R_{gg} a razão entre as constantes de tempo de difusão molecular de A e B (aqui igual a 1), vem:

$$\left[\frac{1+R_{gk}R_{gg}p_A^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}p_B^*\right\}}+R_{g\mu}p_A^*\right]\left(\frac{\partial^2 p_A^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)+\left[\frac{R_{gk}R_{gg}p_A^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}p_B^*\right\}}+R_{g\mu}p_A^*\right]\left(\frac{\partial^2 p_B^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)+$$

$$+\left[\frac{R_{gg}^2R_{gk}\left[\left(\frac{R_{kk}}{R_{gg}R_{gk}}+p_B^*-\frac{R_{kk}}{R_{gg}^2R_{gk}}\right)\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)^2-p_A^*\left(\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)^2+\left(p_B^*-p_A^*+\frac{R_{kk}}{R_{gg}R_{gk}}-\frac{1}{R_{gg}R_{gk}}\right)\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right]}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}p_B^*\right\}^2}+R_{g\mu}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}+\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right]=\frac{\partial p_A^*}{\partial\theta}+\frac{\partial q_A^*}{\partial\theta} \tag{2.36}$$

$$\left[\frac{R_{kk}+R_{gk}p_B^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}p_B^*\right\}}+R_{g\mu}p_B^*\right]\left(\frac{\partial^2 p_B^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)+\left[\frac{R_{gk}p_B^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}p_B^*\right\}}+R_{g\mu}p_B^*\right]\left(\frac{\partial^2 p_A^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)+$$

$$+\left[\frac{R_{kk}R_{gk}\left[p_B^*\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)^2-\left(\frac{1}{R_{gk}}+p_A^*-\frac{R_{gg}}{R_{gk}}\right)\left(\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)^2+\left(p_B^*-p_A^*+\frac{R_{kk}}{R_{gk}}-\frac{1}{R_{gk}}\right)\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right]}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}p_B^*\right\}^2}+R_{g\mu}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}+\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right]=\frac{\partial p_B^*}{\partial\theta}+\frac{\partial q_B^*}{\partial\theta} \tag{2.37}$$

Particularizando para o caso de isotérmicas de Langmuir bicomponente,

$$q_i=Q_i\frac{k_i^Lp_i}{1+k_A^Lp_A+k_B^Lp_B} \tag{2.38}$$

ou adimensionalizando -

$$q_i^* = \frac{R_i^Q p_i^*}{1 + R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*} \tag{2.39}$$

com,

$$R_i^Q = \rho \Re T Q_i k_i^L / \varepsilon_p \tag{2.40}$$

$$R_i^k = k_i^L P_{ad} \tag{2.41}$$

sendo,

Q_i - parâmetro da isotérmica de Langmuir para o soluto i

k_i^L - constante da isotérmica de Langmuir

as equações (2.36) e (2.37) vêm:

$$\left[\frac{1 + R_{gk} R_{gg} p_A^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}} + R_{kk} p_A^* + R_{gg} p_B^*\right\}} + R_{g\mu} p_A^*\right]\left(\frac{\partial^2 p_A^*}{\partial r^{*2}} + \frac{2}{r^*}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right) + \left[\frac{R_{gk} R_{gg} p_A^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}} + R_{kk} p_A^* + R_{gg} p_B^*\right\}} + R_{g\mu} p_A^*\right]\left(\frac{\partial^2 p_B^*}{\partial r^{*2}} + \frac{2}{r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right) +$$

$$+\left[\frac{R_{gg}^2 R_{gk}\left[\left(\frac{R_{kk}}{R_{gg}R_{gk}} + p_B^* - \frac{R_{kk}}{R_{gg}^2 R_{gk}}\right)\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)^2 - p_A^*\left(\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)^2 + \left(p_B^* - p_A^* + \frac{R_{kk}}{R_{gg}R_{gk}} - \frac{1}{R_{gg}R_{gk}}\right)\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right]}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}} + R_{kk} p_A^* + R_{gg} p_B^*\right\}^2} + R_{g\mu}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*} + \frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right] = \tag{2.42}$$

$$= \frac{\partial p_A^*}{\partial \theta} + \frac{R_A^Q}{\left\{1 + R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*\right\}^2}\left[\left(1 + R_B^k p_B^*\right)\frac{\partial p_A^*}{\partial \theta} - \left(R_B^k p_A^*\right)\frac{\partial p_B^*}{\partial \theta}\right]$$

$$\left[\frac{R_{kk}+R_{gk}p_B^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}p_B^*\right\}}+R_{g\mu}p_B^*\right]\left(\frac{\partial^2 p_B^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)+\left[\frac{R_{gk}p_B^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}p_B^*\right\}}+R_{g\mu}p_B^*\right]\left(\frac{\partial^2 p_A^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)+$$

$$+\left[\frac{R_{kk}R_{gk}\left[p_B^*\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)^2-\left(\frac{1}{R_{gk}}+p_A^*-\frac{R_{gg}}{R_{gk}}\right)\left(\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)^2+\left(p_B^*-p_A^*+\frac{R_{kk}}{R_{gk}}-\frac{1}{R_{gk}}\right)\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right]}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}p_B^*\right\}^2}+R_{g\mu}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}+\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right]= \tag{2.43}$$

$$=\frac{\partial p_B^*}{\partial\theta}+\frac{R_B^Q}{\left\{1+R_A^k p_A^*+R_B^k p_B^*\right\}^2}\left[\left(1+R_A^k p_A^*\right)\frac{\partial p_B^*}{\partial\theta}-\left(R_A^k p_B^*\right)\frac{\partial p_A^*}{\partial\theta}\right]$$

Chamando $\boldsymbol{A}$ e $\boldsymbol{B}$ aos primeiros membros de (2.42) e (2.43), podemos agora explicitar este sistema de equações em ordem às derivadas temporais de p_A^* e p_B^*:

$$\frac{\partial p_A^*}{\partial\theta}=\frac{\boldsymbol{A}b_A+\boldsymbol{B}a_B}{a_Ab_A-a_Bb_B} \tag{2.44}$$

$$\frac{\partial p_B^*}{\partial\theta}=\frac{\boldsymbol{A}b_B+\boldsymbol{B}a_A}{a_Ab_A-a_Bb_B} \tag{2.45}$$

com,

$$a_i=1+\frac{R_i^Q\left(1+R_j^k p_j^*\right)}{\left\{1+R_i^k p_i^*+R_j^k p_j^*\right\}^2}\quad\wedge\quad i,j\in\{A,B\}$$

$$b_i=\frac{R_i^Q\left(R_j^k p_i^*\right)}{\left\{1+R_i^k p_i^*+R_j^k p_j^*\right\}^2}\quad\wedge\quad i,j\in\{A,B\}$$

Condições iniciais e fronteira:

$$r^* = 0 \qquad \frac{\partial p_i^*}{\partial r^*} = 0$$

$$r^* = 1 \qquad p_i^* = p_{i_{in}}^*(\theta)$$
$$\theta = 0 \qquad p_i^* = p_{i_0}^*(r^*)$$

3. Resolução numérica

O sistema de equações às derivadas parciais que constitui o DGM é de segunda ordem, não linear e não homogéneo. Na sua resolução utilizou-se o *package* FORSIM VI [Carver et al., 1979]. Este usa o método diferenças finitas na discretização espacial, associado aos integradores no tempo Runge-Kutta, Adams e Gear. As diferenças finitas podem ser centradas em $2n+1$ pontos ou não centradas com dois pontos para a frente ou para trás.

Antes de se ter partido para as simulações, com vista a um conhecimento aprofundado do modelo, o programa desenvolvido foi testado por comparação com resultados publicados. Nakano et al. [1986], no estudo do fenómeno não-isobárico da difusão de uma mistura gasosa binária numa partícula porosa adsorvente, usaram o DGM. As curvas de pressão parcial em função do tempo, registadas numa das extremidades do adsorvente, publicadas, foram comparadas com as por nós obtidas. A sua similaridade permitiu-nos concluir que estavamos a resolver correctamente as equações do modelo.

Um aspecto importante do *software* utilizado é a escolha correcta das opções do método de integração. Foi seleccionado discretização espacial em diferenças finitas centradas em 3 pontos quando na resolução do modelo onde o fluxo dominante é o difusivo, e 5 pontos quando o escoamento viscoso é importante. Verificou-se ser para a maioria das simulações suficiente 31 pontos de discretização. Entretanto, foram quase sempre usados 41, tendo usado 51 pontos para condições em que a resolução se tornava mais dificil. O controlo do erro foi feito admitindo diferenças até ao quarto algarismo significativo dos fluxos cumulativos, quando se passa de n para $n+10$ pontos de discretização.

O integrador temporal usado foi a Gear.

4. Estudo do modelo base

Após a apresentação do DGM, vamos agora estudar o seu comportamento na descrição do transporte de solutos, numa partícula de adsorvente, quando sujeita a degraus nas pressões parciais de A e B – os dois componentes da mistura. O objectivo é ganhar sensibilidade ao modelo com vista à sua posterior simplificação para as diferentes regiões limite identificadas. Pretende-se ainda saber em que condições há formação de perfis de sobre/subpressão total dentro da partícula e estabelecer as condições em que os modelos mais simples apresentados na literatura, são válidos.

4.1 Definição das regiões limite

Como foi dito, o DGM representa uma associação em série da difusão de Knudsen e molecular e uma associação em paralelo entre os fluxos difusivo e viscoso. As regiões em que cada um destes mecanismos controla a transferência de massa, vão ser estabelecidas a partir das relacções diâmetro dos poros/pressão da mistura.

4.1.1 Identificação das regiões limite. Equações de fluxo

Se o diâmetro dos poros for inferior ao percurso livre médio das moleculas de gás, o mecanismo de difusão controlante é a difusão de Knudsen. Caso contrário, o mecanismo de difusão controlante é a difusão molecular.

A difusividade efectiva de Knudsen – D_i^e – é independente da pressão e proporcional ao diâmetro dos poros – equação (2.24) –, enquanto a difusividade efectiva molecular – D_{ij}^e – é inversamente proporcional à pressão total e independente do diâmetro dos poros – equação (2.25). Assim, quando o diâmetro dos poros e/ou a pressão forem suficientemente pequenos, $D_i^e << D_{ij}^e$ e estamos numa região controlada pela difusão de Knudsen.

Atendendo a esta desigualdade, a equação de fluxo molar do modelo – equação (2.33) – vem simplificada, para esta região:

$$N_i = -\frac{D_i^e}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r} - \frac{p_i}{\Re T}\frac{B_0}{\mu_M}\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.46}$$

Sendo a difusividade de Knudsen directamente proporcional ao diâmetro dos poros e independente da pressão, podemos escrever,

$$D_i^e = d_p D_i^o \tag{2.47}$$

onde d_p é o diâmetro dos poros e D_i^o é independente destes. Da mesma forma, a permeabilidade B_o é proporcional ao quadrado do diâmetro dos poros e independente da pressão – equação (2.27). Podemos assim escrever,

$$B_o = d_p^2 B_o^o \tag{2.48}$$

Para a situação limite do produto $d_p P$ suficientemente pequeno, atendendo a que,

$$\frac{x_i P B_o}{\mu_M}\frac{1}{D_i^e} = d_p P\left[\frac{x_i B_o^o}{\mu_M}\frac{1}{D_i^o}\right] \tag{2.49}$$

e sendo o factor entre parêntesis rectos do segundo membro da equação (2.49) independente do diâmetro dos poros e/ou da pressão, podemos escrever,

$$\frac{B_0 p_i}{\mu_M} << D_i^e \tag{2.50}$$

já que para gases a pressões moderadas a viscosidade é quase independente da pressão.

Concluimos assim que na região de difusão de Knudsen controlante, a importância do escoamento viscoso será normalmente baixa (ou seja, para dP/dp_i^* não muito grande).

No outro extremo, para diâmetro dos poros suficientemente grande e/ou pressão elevada, $D_i^e >> D_{ij}^e$ e estamos na região controlada pela difusão molecular.

Atendendo às equações (2.34) e (2.47), podemos escrever:

$$\frac{D_i^e D_j^e\left(\frac{x_i}{D_i^e}+\frac{x_j}{D_j^e}\right)}{D_{ij}^e} = d_p P\left[\frac{D_i^o D_j^o\left(\frac{x_i}{D_i^o}+\frac{x_j}{D_j^o}\right)}{D_{ij}^o}\right] \tag{2.51}$$

Uma vez que a expressão dentro de parêntesis rectos da equação (2.51) é independente da pressão e do diâmetro, para valores do produto $d_p P$ suficientemente elevados, temos:

$$\frac{D_i^e D_j^e}{D_{ij}^e}\left(\frac{x_i}{D_i^e}+\frac{x_j}{D_j^e}\right) >> 1 \tag{2.52}$$

Do mesmo modo, atendendo às equações (2.47) e (2.48), podemos escrever:

$$\frac{B_o P}{\mu_M}\left(\frac{x_i}{D_i^e}+\frac{x_j}{D_j^e}\right) = d_p P\left[\frac{B_o^o}{\mu_M}\left(\frac{x_i}{D_i^o}+\frac{x_j}{D_j^o}\right)\right] \tag{2.53}$$

Para gases a pressões moderadas, a viscosidade é quase independente da pressão. Assim, a expressão entre parêntesis rectos na equação (2.53), é independente do diâmetro dos poros e da pressão. Para valores do produto $d_p P$ suficientemente elevados, temos:

$$\frac{B_o P}{\mu_M} >> \frac{1}{\left(\frac{x_i}{D_i^e}+\frac{x_j}{D_j^e}\right)} \tag{2.54}$$

Se multiplicarmos numerador e o denominador da equação (2.33) por $D_i^e D_j^e$ obtemos:

$$N_i = -\frac{P}{\Re T}\frac{D_i^e}{\left[1+\frac{D_i^e D_j^e}{D_{ij}^e}\left(\frac{x_i}{D_i^e}+\frac{x_j}{D_j^e}\right)\right]}\frac{\partial x_i}{\partial r} - \frac{x_i}{\Re T}\left[\frac{D_j^e + D_i^e D_j^e / D_{ij}^e}{\left[1+\frac{D_i^e D_j^e}{D_{ij}^e}\left(\frac{x_i}{D_i^e}+\frac{x_j}{D_j^e}\right)\right]}+\frac{B_o P}{\mu_M}\right]\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.55}$$

Usando agora o resultado obtido na equação (2.52), vem:

$$N_i = -\frac{P}{\Re T}\frac{D_{ij}^e}{D_j^e\left(\frac{x_i}{D_i^e}+\frac{x_j}{D_j^e}\right)}\frac{\partial x_i}{\partial r} - \frac{x_i}{\Re T}\left[\frac{D_j^e + D_{ij}^e}{D_j^e\left(\frac{x_i}{D_i^e}+\frac{x_j}{D_j^e}\right)} + \frac{B_o P}{\mu_M}\right]\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.56}$$

Sabendo ainda que $D_i^e >> D_{ij}^e$ e usando o resultado da equação (2.54):

$$N_i = -\frac{P}{\Re T}\frac{D_{ij}^e}{D_j^e\left(\frac{x_i}{D_i^e}+\frac{x_j}{D_j^e}\right)}\frac{\partial x_i}{\partial r} - \frac{x_i}{\Re T}\frac{B_o P}{\mu_M}\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.57}$$

Como $\frac{D_i^e}{D_j^e} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}$, podemos ainda eliminar a aparente dependência do fluxo na difusividade de Knudsen:

$$N_i = -\frac{P}{\Re T}\frac{D_{ij}^e}{x_i\sqrt{\frac{M_i}{M_j}} + x_j}\frac{\partial x_i}{\partial r} - \frac{x_i}{\Re T}\frac{B_o P}{\mu_M}\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.58}$$

Rearranjando esta equação em termos de pressões parciais, temos,

$$N_i = -\frac{P}{\Re T}\frac{D_{ij}^e}{p_i\sqrt{\frac{M_i}{M_j}} + p_j}\frac{\partial p_i}{\partial r} - \frac{x_i}{\Re T}\frac{B_o P}{\mu_M}\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.59}$$

Esta é a equação do fluxo molar para a região limite, difusão molecular controlante. Nesta região o escoamento viscoso é importante, sendo apenas desprezável se a força directriz, pressão total, também o for. É de notar, nesta região, a dependência do escoamento viscoso, da pressão e das massas moleculares de A e B.

Na região intermédia entre estes dois extremos, não é geralmente possivel simplificar o modelo. Existe porém um caso particular em que uma simplificação importante é possivel. Para $D_i^e \approx D_{ij}^e$, tendo A e B aproximadamente a mesma massa molecular, e assim a mesma difusividade de Knudsen, a equação do fluxo molar vem:

$$N_i = -\frac{P}{\Re T}\frac{1}{\left\{\frac{1}{D^e}+\frac{1}{D_{ij}^e}\right\}}\frac{\partial x_i}{\partial r} - \frac{x_i}{\Re T}\left[\frac{1+D^e/D_{ij}^e}{\left\{\frac{1}{D^e}+\frac{1}{D_{ij}^e}\right\}} + \frac{B_o P}{\mu_M}\right]\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.60}$$

sendo D^e a difusividade de Knudsen de A ou B. Ou, em termos de pressões parciais,

$$N_i = -\frac{1}{\Re T}\frac{1}{\left\{\frac{1}{D^e}+\frac{1}{D_{ij}^e}\right\}}\frac{\partial p_i}{\partial r} - \frac{p_i}{P\,\Re T}\left[\frac{D^e/D_{ij}^e}{\left\{\frac{1}{D^e}+\frac{1}{D_{ij}^e}\right\}} + \frac{B_o P}{\mu_M}\right]\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.61}$$

Chamando agora D_t^e, difusividade efectiva:

$$\frac{1}{D_t^e} = \frac{1}{D^e} + \frac{1}{D_{ij}^e} \tag{2.62}$$

a equação (2.60) vem finalmente:

$$N_i = -\frac{D_t^e}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r} - \frac{p_i}{P\,\Re T}\left[D_t^e + \frac{B_o P}{\mu_M}\right]\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.63}$$

já que, por hipótese, $D^e \approx D_{ij}^e$.

Se a relação (2.54) se verificar, ou seja,

$$\frac{B_0 P}{\mu_M} >> D^e \tag{2.64}$$

a equação de fluxo (2.60) ainda vem mais simplificada:

$$N_i = -\frac{D_t^e}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r} - \frac{1}{\Re T}\frac{B_o p_i}{\mu_M}\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.65}$$

Esta equação é ainda formalmente equivalente à equação (2.46).

4.1.2 Análise da resposta do adsorvente a degraus nas pressões parciais, nas regiões limite

Vão ser utilizadas duas perturbações diferentes, na análise do comportamento do adsorvente, nas diferentes regiões limite. Estas podem ser descritas do modo seguinte:

1 - Inicialmente a partícula de adsorvente está em equilíbrio com A a uma dada pressão. No momento t=0, A é substituido instantaneamente por B à mesma pressão, à superfície da partícula. Nestas circunstâncias, A tende a difundir-se para o exterior, donde é continuamente removido, e B para o interior – perturbação na composição.

2 - Inicialmente a partícula de adsorvente está em equilíbrio com uma dada mistura de A e B. No momento t=0, a pressão total da mistura à superfície da partícula, sofre um degrau, mas a composição mantém-se constante. Ambos os componentes da mistura iniciam uma entrada ou saida do adsorvente – perturbação na pressão total.

Investigar-se-ão em particular, as condições em que se dá a formação de perfis de sub/sobrepressão dentro da partícula, e de que forma este fenómeno influencia o transporte de

massa. Este estudo será necessário na avalição das condições em que é possivel desligar as equações do sistema que representa o modelo – equações (2.42) e (2.43) – é possivel.

4.1.2.1 Região difusão de Knudsen controlante

4.1.2.1 a) Perturbação do tipo 1

Para que haja formação de perfis de sobre/subpressão dentro da partícula, é necessário que a uma variação na pressão parcial de A ($-\Delta P_A$) corresponda uma variação na pressão parcial de B (ΔP_B) diferente em valor absoluto, durante a resposta do sistema à perturbação imposta.

Existem três mecanismos através dos quais os perfis de sobre/subpressão dentro da partícula são formados:

i - Quando as difusividades de Knudsen de A e B são diferentes, sendo iguais as isotérmicas. Isto corresponde aos fluxos mássicos de A e B serem diferentes (vide equação (2.46)).

ii - Quando as isotérmicas de A e B são diferentes, sendo as difusividades iguais.

iii - Combinações destes dois mecanismos (exceptua-se uma única combinação em que o efeito da diferença das difusividades é cancelado pelo efeito da diferença das isotérmicas).

Os perfis de sobre/subpressão são a força directriz do escoamento viscoso. Assim, sempre que este seja importante, tenderá a destruir os perfis que eventualmente iniciem a sua formação. As equações de fluxo molar do modelo são (adimensionalização da equação (2.46)):

$$N_A^* = -\frac{R_{gk}}{R_{kk}}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*} - R_{g\mu} p_A^* \frac{\partial P^*}{\partial r^*} \tag{2.66}$$

$$N_B^* = -R_{gk}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*} - R_{g\mu} p_B^* \frac{\partial P^*}{\partial r^*} \tag{2.67}$$

com,

$$N_i^* = \frac{N_i}{N_0} \qquad \text{e} \qquad N_0 = \frac{r_0}{\Re T}\frac{P_{ad}}{\tau_g}$$

Normalmente, na região de Knudsen limitante, o escoamento viscoso tende a ser desprezável face ao difusivo ($R_{gk} >> R_{g\mu}$). Verificou-se empiricamente que para $R_{gk} \geq 10 R_{g\mu}$ o escoamento viscoso não perturba a formação dos perfis de sobre/subpressão. A partir deste ponto os perfis começam a ser amortecidos, tanto mais quanto maior o valor do escoamento viscoso relativamente ao difusivo.

Vamos continuar este estudo com o auxílio de figuras, resposta do sistema às pertubações impostas. Estas podem ser de três tipos:

a) - Fluxo cumulativo adimensional, $\aleph_i^* = \int_0^\theta N_i^* \mathrm{d}\theta$, em função do tempo adimensional, θ;

b) - Pressão total adimensional média, $\overline{P}^* = 3\int_0^1 P^* r^{*2} \mathrm{d}r^*$, em função do tempo adimensional, θ;

c) - Quantidade adsorvida média, $\overline{q_i}^* = 3\int_0^1 q_i^* r^{*2} \mathrm{d}r^*$, em função do tempo adimensional, θ.

As figuras 2.2 a 2.4 ilustram a formação dos perfis de sobre/subpressão.

Na figura 2.2.a, no caso 1 os componentes A e B têm as mesmas propriedades físicas, não havendo formação de qualquer perfil de sobre/subpressão, sendo assim a pressão total média constante ao longo da resposta à perturbação; os fluxos cumulativos relativos aos dois componentes são simétricos (figura 2.2.b). O sistema 2 difere do sistema 1 pelo facto do componente A ter uma difusividade de Knudsen dupla da de B ($R_{kk} = 0.5$). Este facto tem como consequência que A sai mais rapidamente no adsorvente que B entra (figura 2.2.b), originando este facto a formação de perfis de sobpressão, figura 2.2.a. O componente B tem a mesma difusifidade de Knudsen nos casos 1 e 2, o que leva a que o fluxo cumulativo correspondente função do tempo, seja idêntico para os dois casos.

Nas figuras 2.3 e 2.4 os perfis de sobre/subpressão têm origem nas diferenças entre as isotérmicas de A e B. Na figura 2.3 existe a formação de perfis de sobrepressão enquanto na figura 2.4 há formação de perfis de subpressão.

Para que os sistemas 1 e 2 sejam comparáveis, apresentando isotérmicas diferentes para A e B, é necessário que para ambos a quantidade final de massa transportada (quando o equilíbrio é atingido) seja a mesma, ou seja:

$$\frac{R_i^Q p^*_{i_{inicial}}}{1 + R_A^k p^*_{A_{inicial}} + R_B^k p^*_{B_{inicial}}|_{sist1}} = \frac{R_i^Q p^*_{i_{inicial}}}{1 + R_A^k p^*_{A_{inicial}} + R_B^k p^*_{B_{inicial}}|_{sist2}} \tag{2.68}$$

$$\frac{R_i^Q p^*_{i_{final}}}{1 + R_A^k p^*_{A_{final}} + R_B^k p^*_{B_{final}}|_{sist1}} = \frac{R_i^Q p^*_{i_{final}}}{1 + R_A^k p^*_{A_{final}} + R_B^k p^*_{B_{final}}|_{sist2}} \tag{2.69}$$

Os sistemas relativos às figuras 2.3 e 2.4 são comparáveis no sentido em que obdecem às equações (2.68) e (2.69).

No sistema representado na figura 2.3, o transporte de massa (saida de A, entrada de B) é mais rápido para o sistema 2 que para o sistema 1. No sistema representado na figura 2.4, o transporte de massa é mais rápido para o sistema 2 do que para o sistema 1. Então o que influencia a rapidez do transporte mássico? E os niveis de sobre/subpressão?

O transporte molar difusivo está directamente ligado ao gradiente da pressão parcial (equações (2.66) e (2.67)). É no início da resposta do sistema ao degrau na composição que este gradiente é maior. Existirão fluxos molares mais elevados, se as isotérmicas forem tais que, a variação de q_i^* resposta a uma dada variação nas pressões parciais, seja maior no início da resposta à pertubação que depois. Dito por outras palavras, o transporte mássico será tanto mais rápido quanto maior a quantidade de massa transportada no início da resposta à perturbação, e este facto depende da isotérmica. Voltemos às figuras 2.3 e 2.4. A isotérmica de A é a mesma para os dois sistemas, só a de B é diferente. Mais, do sistema 1 para o sistema 2 foi aumentado o valor de R_B^k, para ambas as figuras; (o valor de R_B^Q vem aumentado mas apenas o necessário para verificar as equações (2.68) e (2.69)) isto significa que mal a pressão parcial de B (inicialmente igual a zero) começa a aumentar, o denominador das equações das isotérmicas, equação (2.38), aumenta mais rapidamente para o sistema 2 do que para o sistema 1. Dá-se assim uma maior dessorção de A e uma menor adsorção de B. Entretanto R_B^Q também é maior, proporcionando uma maior adsorção de B. O resultado final é mais claro com a ajuda da figura 2.3.b onde se representa a quantidade adsorvida/dessorvida média no início da resposta para os dois sistemas. Na verdade, o sistema 2 possui sempre uma resposta inicial mais rápida que o sistema 1.

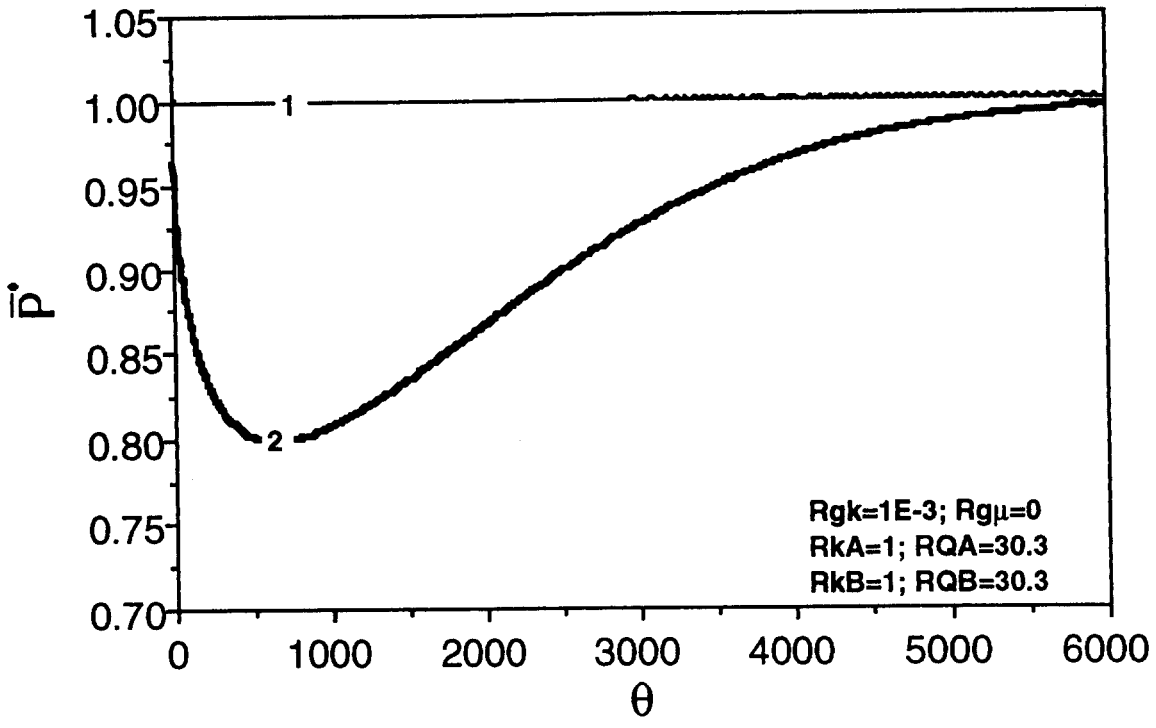


Figura 2.2.a - Pressão total adimensional média para $R_{kk} = 1$ (1) e $R_{kk} = 0.5$ (2) em função do tempo. Sistema com formação de perfis de subpressão com origem nas diferenças entre as difusividades de Knudsen de A e B.

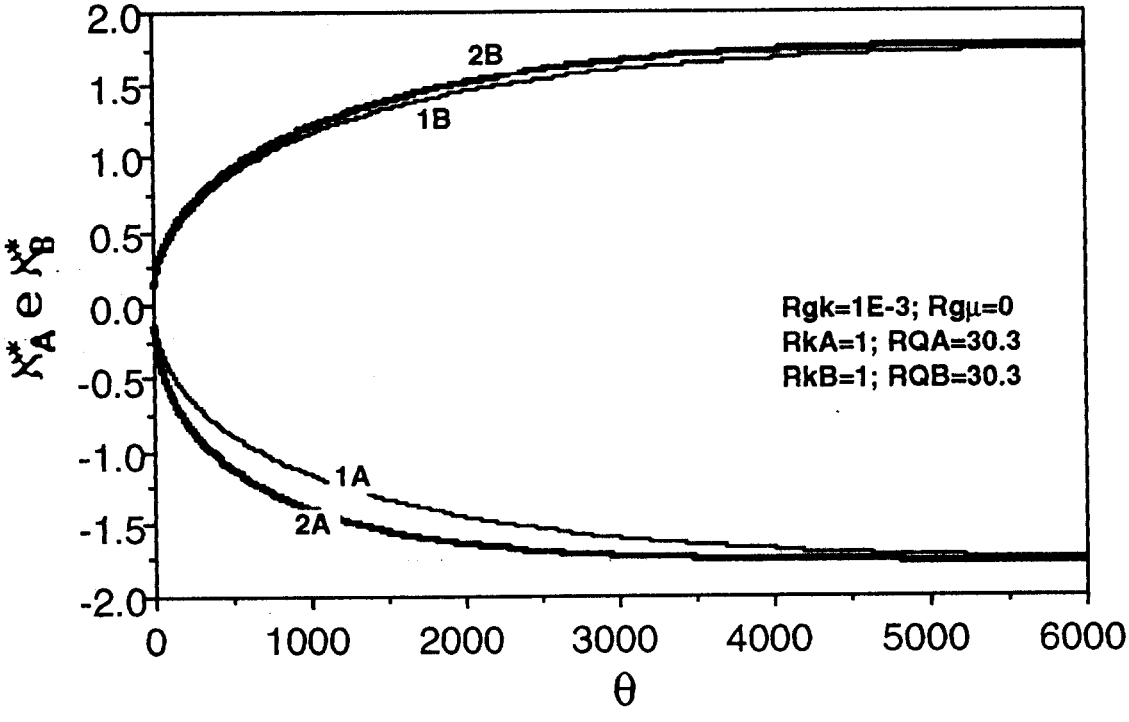


Figura 2.2.b - Fluxo cumulativo de A e B, para $R_{kk} = 1$ (1) e $R_{kk} = 0.5$ (2) em função do tempo. Sistema com formação de perfis de subpressão com origem na diferença entre as difusividades de Knudsen de A e B.

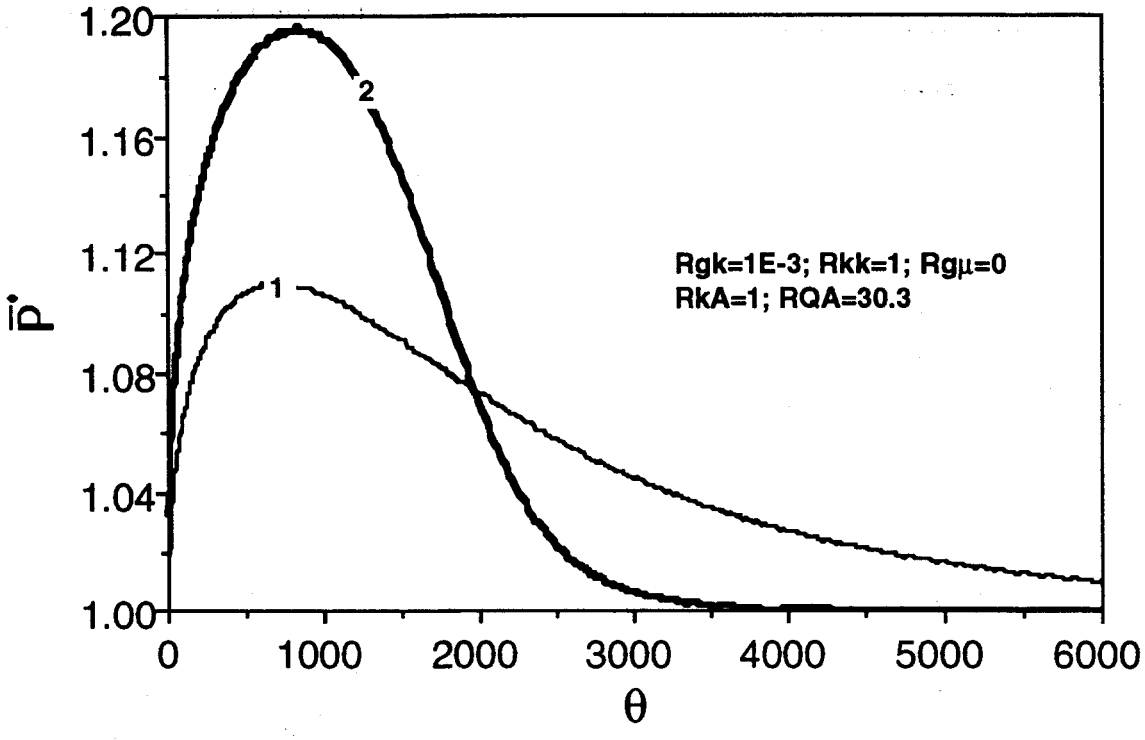


Figura 2.3.a - Pressão total adimensional média em função do tempo, para $R_B^k = 0.5$, $R_B^Q = 15.2$ (1) e $R_B^k = 10$, $R_B^Q = 111.1$ (2). Sistema com formação de perfis de sobrepressão com origem nas diferenças entre as isotérmicas de A e B.

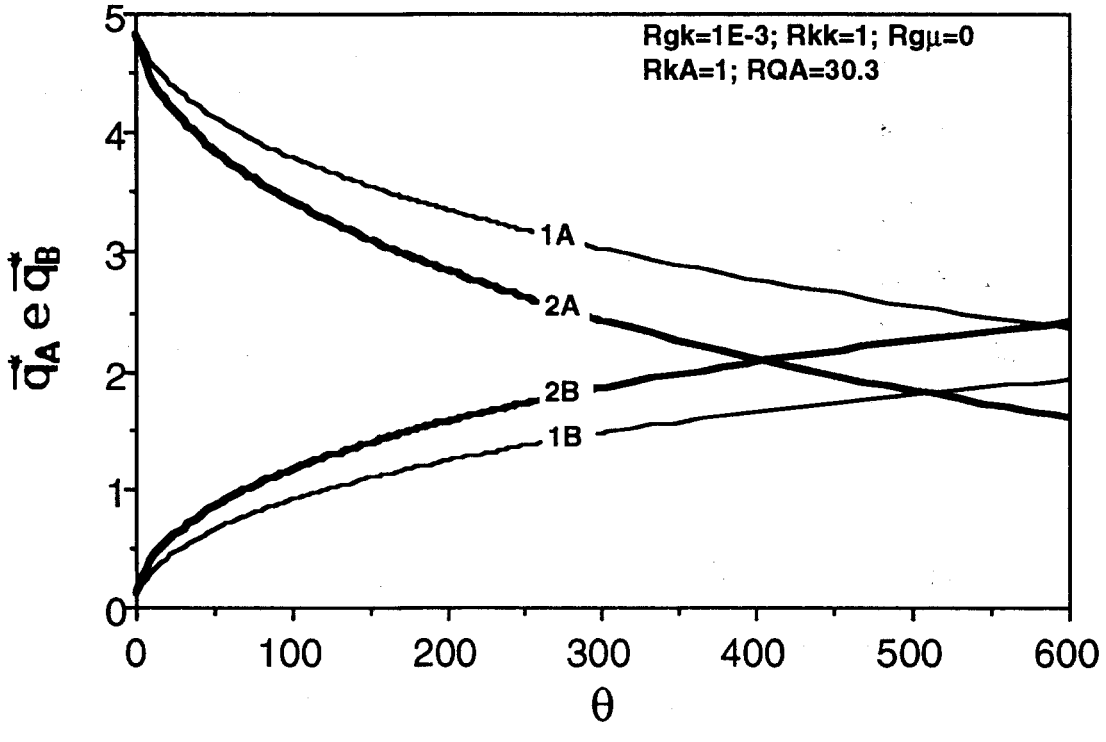


Figura 2.3.b - Quantidade adsorvida média em função do tempo, para $R_B^k = 0.5$, $R_B^Q = 15.2$ (1) e $R_B^k = 10$, $R_B^Q = 111.1$ (2). Sistema com formação de perfis de sobrepressão com origem nas diferenças entre as isotérmicas de A e B.

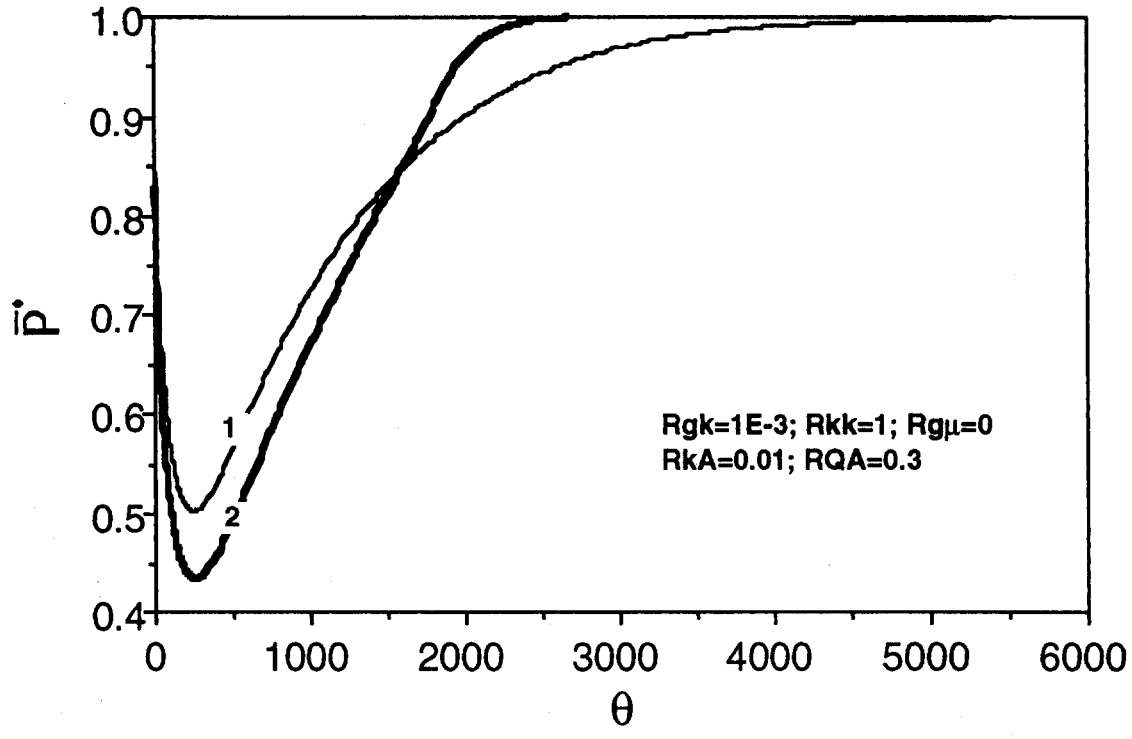


Figura 2.4 - Pressão total adimensional média em função do tempo, para $R_B^k = 0.5$, $R_B^Q = 15.2$ (1) e $R_B^k = 10$, $R_B^Q = 111.1$ (2). Sistema com formação de perfis de subpressão com origem nas diferenças entre as isotérmicas de A e B.

Os perfis de sobre/subpressão com origem nas isotérmicas, ocorrem sempre que, no início da resposta à perturbação, a quantidade adsorvida/dessorvida, para uma dada variação nas pressões parciais, seja diferente para A e B: o fluxo difusivo deverá transportar diferentemente A e B, para o que, a força directriz gradiente da pressão parcial, terá de se ajustar e conjuntamente as pressões parciais no interior da partícula. Na figura 2.3, é a maior dessorção inicial de A que faz subir a pressão do sistema 1 relativamente ao sistema 2, figura 2.3.b. Esta sobrepressão tem origem no facto da quantidade de A dessorvida ser maior do que a de B adsorvida (figura 2.3.a). Na figura 2.4, a quantidade de A dessorvida é muito pequena relativamente à de B adsorvida. O aumento da subpressão do sistema 1 relativamente ao sistema 2, tem origem na maior quantidade de B adsorvida durante o início da resposta do sistema.

Conclui-se, pois, que os perfis de sobre/subpressão não implicam um aumento ou diminuição nos fluxos mássicos iniciais. Eles são sua consequência e não sua causa.

Há duas questões importantes que poderemos colocar agora:

• O aumento de $R_{g\mu}$ (razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e de escoamento viscoso) relativamente a R_{gk} (razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e de Knudsen) traduz-se ou não num aumento do fluxo molar?

• De que forma os perfis de sobre/subpressão influenciam o transporte mássico?

O escoamento viscoso baseia-se no gradiente da pressão total. Se o sistema for tal que origine a formação de perfis de sobre/subpressão elevados dentro da partícula, o aumento do escoamento viscoso vai destruir esses perfis e alterar os fluxos de A e B. Com o auxílio das figuras 2.5 a 2.8, vamos tentar compreender a sua influência.

Na figura 2.5 é apresentado um sistema com perfis moderados de sobrepressão, com origem nas diferenças entre as isotérmicas de A e B, para um valor crescente do escoamento viscoso. Para este sistema, a influência do aumento do escoamento viscoso sobre o escoamento total é muito pequena.

Aumentando suficientemente a sobrepressão, chegamos à figura 2.6.a. A sobrepressão é originada quando uma pequena quantidade de B entra na partícula, fazendo com que uma grande quantidade de A seja dessorvida. O escoamento viscoso, proporcional ao gradiente de pressão total, transporta A e B para o exterior da partícula, nas proporções existentes (vide equações (2.66) e (2.67)). Em consequência disto, o fluxo de B baixa e o de A aumenta (figura 2.6.b e 2.6.c). Entretanto, devido ao facto de o gradiente da pressão parcial de B aumentar e o de A diminuir, o fluxo difusivo correspondente aumenta e diminui. O resultado final é dificil de prever. Normalmente o fluxo global de A aumenta e o de B diminui.

Na figura 2.7, os perfis de subpressão têm origem nas difusividades de A e B: A tem um coeficiente de difusividade que é o dobro de B e $R_{kk} = 0.5$. O facto de A se difundir para o exterior da partícula mais rapidamente que B para o interior, vai originar uma subpressão dentro desta. O transporte viscoso vai, tirando partido desta subpressão, transportar essencialmente B do exterior para o interior da partícula (transporta A e B na proporção existente). Globalmente, regista-se um aumento do fluxo de B, sendo o fluxo de A apenas ligeiramente prejudicado. Na figura 2.8, $R_{kk} = 2.0$ e estamos perante a situação simétrica.

Se o sistema não der origem a perfis de sobre/subpressão, o escoamento viscoso não terá qualquer efeito sobre o transporte mássico, uma vez ser a sua força directriz nula.

Entretanto, devido ao facto de na região de difusão de Knudsen limitante o escoamento viscoso ser sempre pouco influente, a sua influência no transporte mássico será restrita.

4.1.2.1 b) Perturbação do tipo 2

Quando o adsorvente é submetido a um degrau na pressão total, a importância do escoamento viscoso pode ser despertada por um gradiente na pressão total agora muito elevado. Assim, se o escoamento viscoso for elevado, ele vai transportar A e B nas proporções actuais até à pressão total final. Ajustes na pressão parcial, devido por exemplo a A ser mais adsorvido do que B, terão de ser conduzidos pelo fluxo difusivo. Como consequência, um escoamento viscoso importante não quer dizer que o equilíbrio se atinja rapidamente. Por vezes o tempo é o mesmo, bastando para isso A e B terem isotérmicas suficientemente diferentes. A importância do escoamento viscoso é no entanto limitada nesta região.

4.1.2.2 Região difusão molecular controlante

4.1.2.2 a) Perturbação do tipo 1

Na região de difusão molecular controlante a equação de fluxo do modelo reduz-se à equação (2.59). Se adimensionalizarmos esta equação obtemos:

$$N_A^* = -\frac{1}{p_A^* R_{kk} + p_B^*}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*} - R_{g\mu} p_A^* \frac{\partial P^*}{\partial r^*} \qquad (2.70)$$

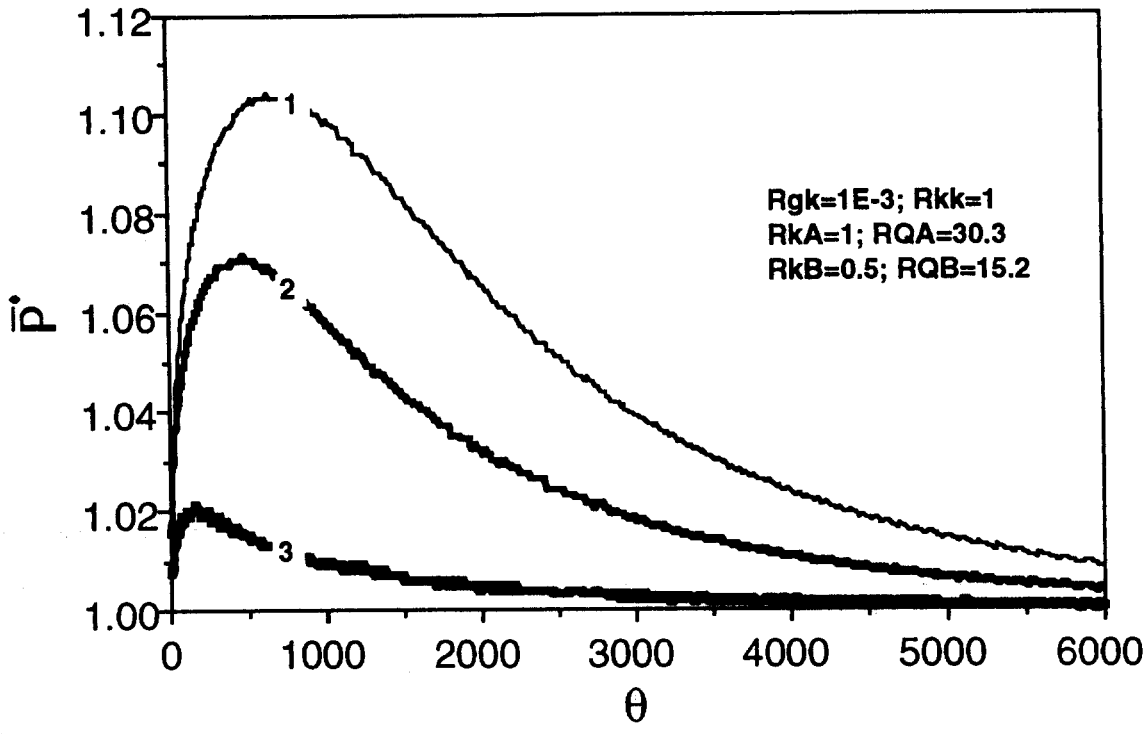


Figura 2.5 - Pressão total adimensional média em função do tempo, para $R_{g\mu} = 10^{-4}$ (1), $R_{g\mu} = 10^{-3}$ (2) e $R_{g\mu} = 10^{-2}$ (3). Influência do valor do escoamento viscoso no transporte global, para perfis de sobrepressão com origem nas isotérmicas.

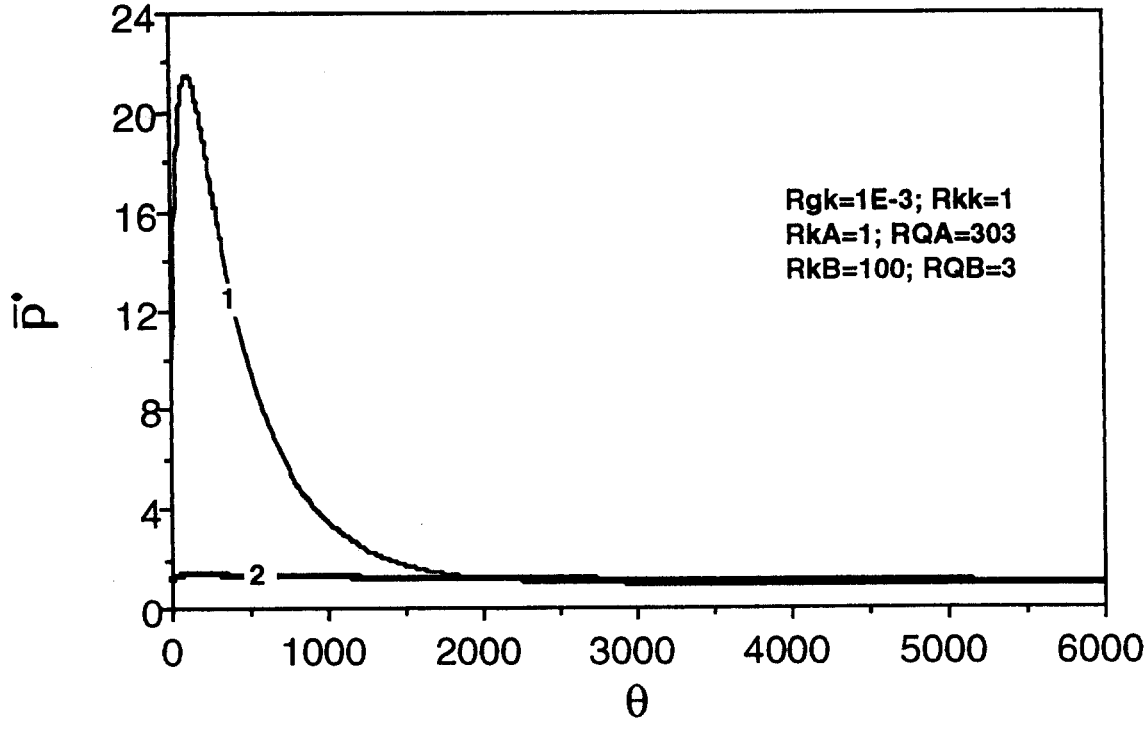


Figura 2.6.a - Pressão total adimensional média em função do tempo, para $R_{g\mu} = 0$ (1) e $R_{g\mu} = 10^{-2}$ (2). Influência da magnitude do escoamento viscoso no transporte global, para perfis de sobrepressão com origem nas isotérmicas.

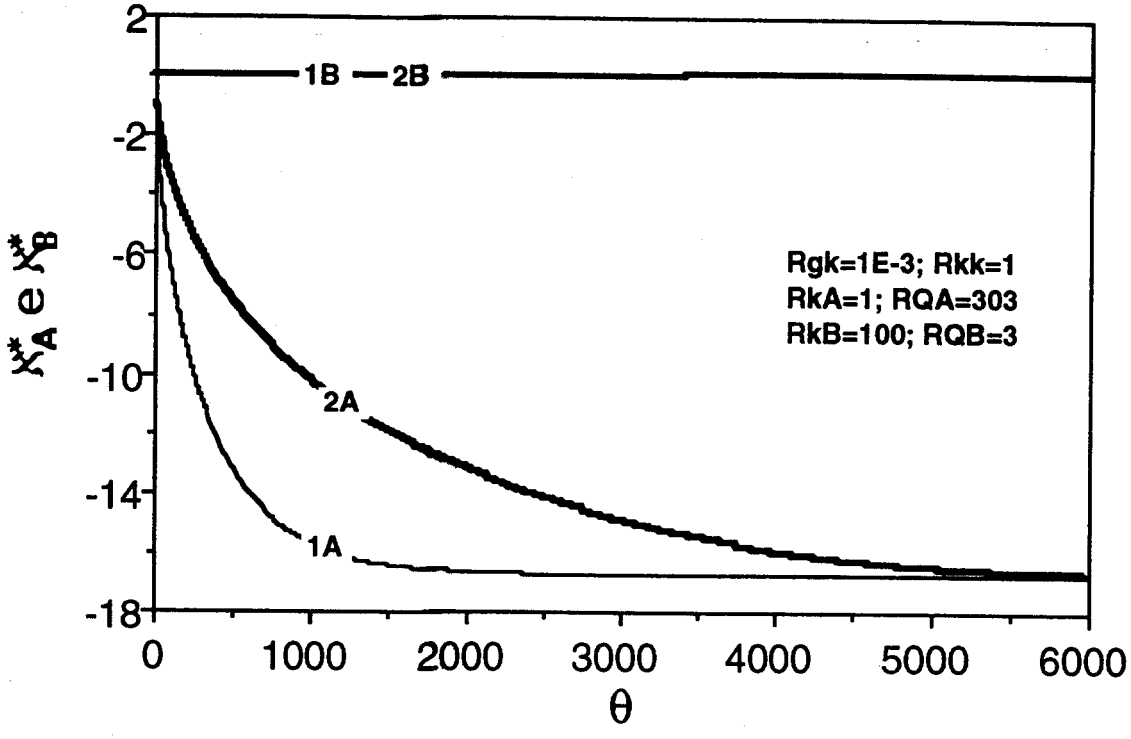


Figura 2.6.b - Fluxo cumulativo de A e B em função do tempo, para $R_{g\mu} = 0$ (1) e $R_{g\mu} = 10^{-2}$ (2). Influência da magnitude do escoamento viscoso no transporte global, para perfis de sobrepressão com origem nas isotérmicas.

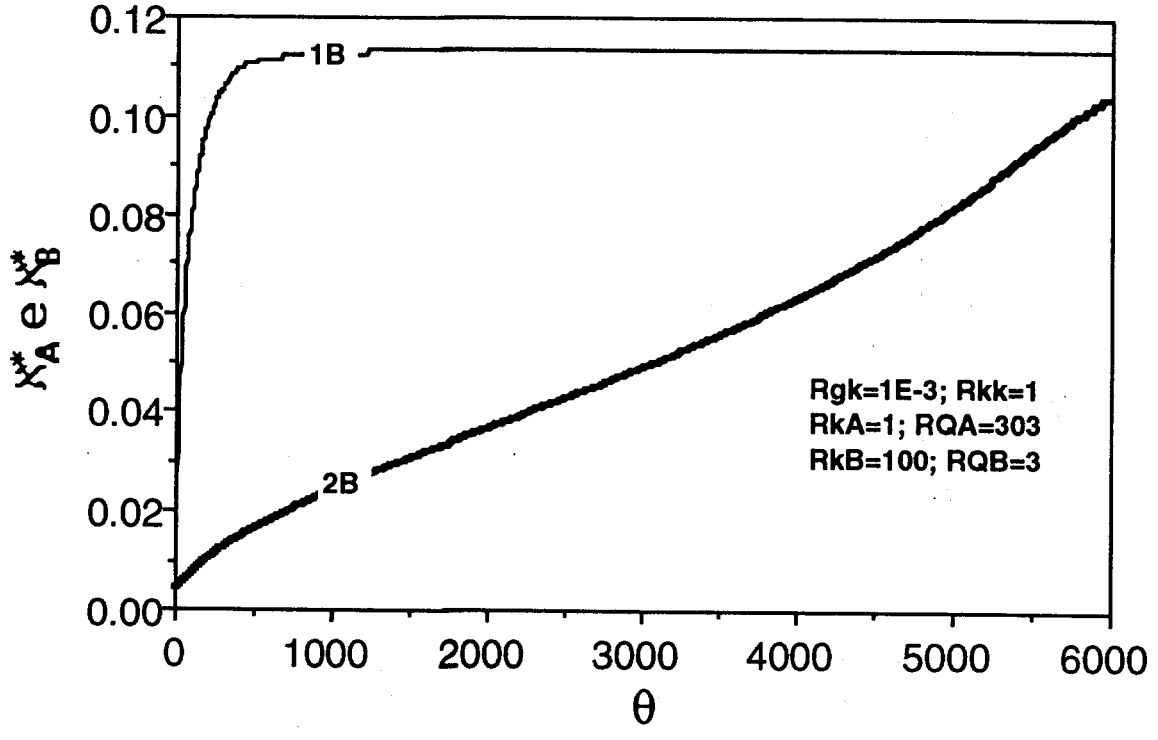


Figura 2.6.c - Pormenor da figura 2.6.a.

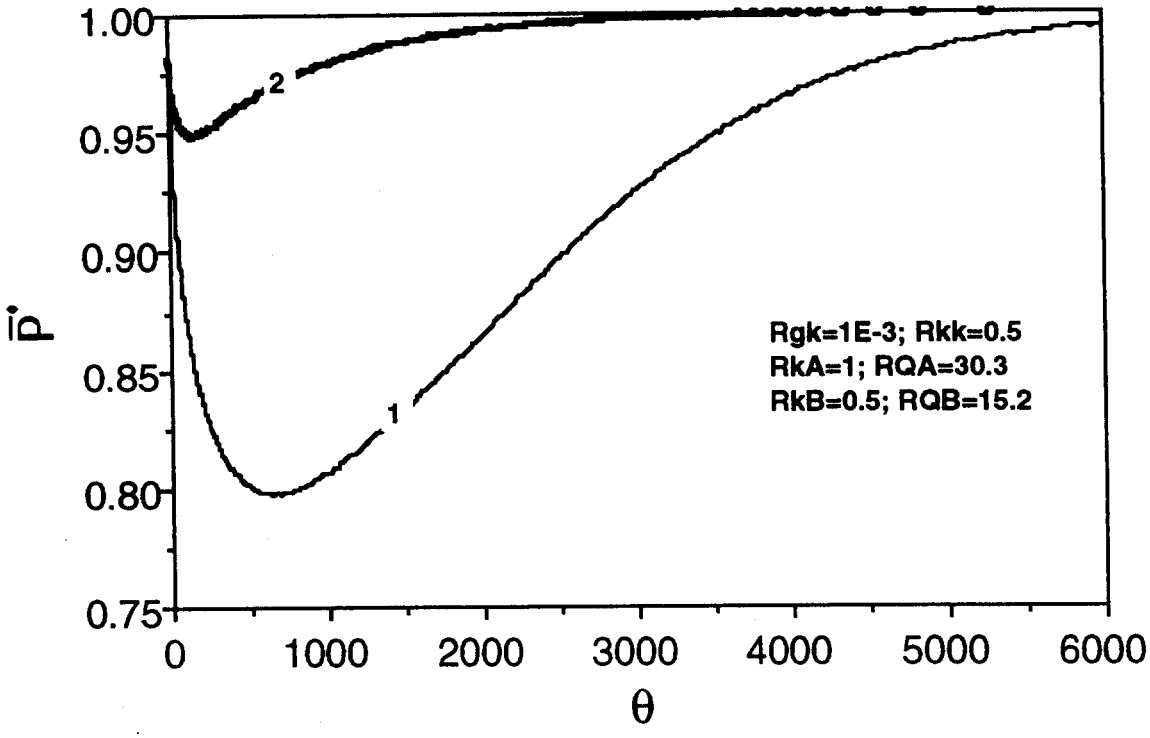


Figura 2.7 - Pressão total adimensional média em função do tempo, para $R_{g\mu} = 0$ (1) e $R_{g\mu} = 10^{-2}$ (2). Influência do valor do escoamento viscoso no transporte global, para perfis de subpressão com origem nas diferenças de difusividade de Knudsen de A e B.

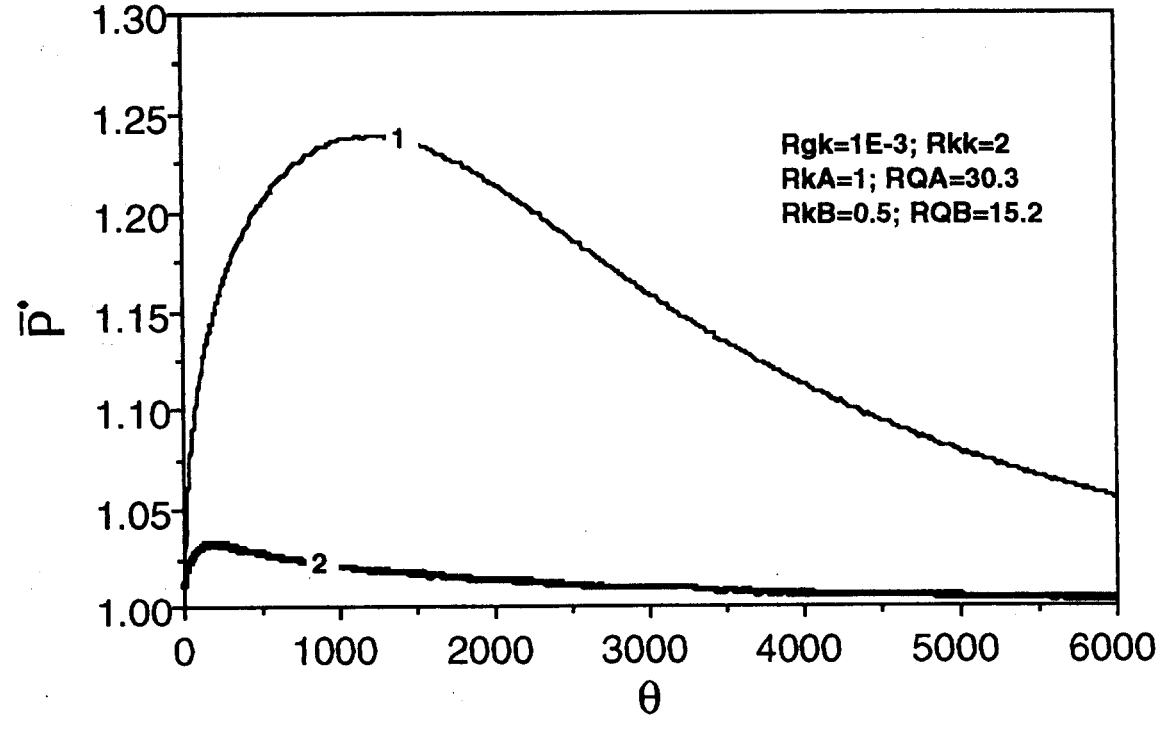


Figura 2.8 - Pressão total adimensional média em função do tempo, para $R_{g\mu} = 0$ (1) e $R_{g\mu} = 10^{-2}$ (2). Influência da magnitude do escoamento viscoso no transporte global, para perfis de sobrepressão com origem nas diferenças das difusividades de Knudsen de A e B.

$$N_B^* = -\frac{R_{kk}}{p_A^* R_{kk} + p_B^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*} - R_{s\mu} p_B^* \frac{\partial P^*}{\partial r^*} \tag{2.71}$$

onde,

$$R_{kk} = \frac{\tau_{k_A}}{\tau_{k_B}} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \tag{2.72}$$

Para $M_A \approx M_B$, este sistema é formalmente equivalente ao sistema representado pelas equações (2.66) e (2.67), para a região difusão de Knudsen controlante: $R_{kk} = 1$ e $p_i^* + p_j^* = P^* \approx \text{const}$, uma vez que o escoamento viscoso é importante nesta região.

Mas mesmo para $R_{kk} \neq 1$ verifica-se ser $N_{i|M_A=M_B} \approx N_{i|M_A \neq M_B}$ durante a resposta do sistema à perturbação, ao contrário do que sucedia na região de difusão de Knudsen controlante. Nesta região uma diferença nas difusividades de Knudsen reflectia-se na formação de perfis de sobre/subpressão e alterações mais ou menos importantes nos fluxos (figura 2.2); aqui a sua influência é mínima. Na figura 2.9, onde as isotérmicas são as mesmas usadas na figura 2.5, M_A é 4 vezes maior, 4 vezes menor e igual a M_B: $R_{kk} = 2$, $R_{kk} = 0.5$ e $R_{kk} = 1$. Os fluxos cumulativos para as três situações aproximam-se muito e os perfis de sobre/subpressão formados são muito baixos.

É o escoamento viscoso que aqui tem um papel importante. Ele elimina os gradientes de pressão total, conservando assim a pressão aproximadamente constante e para $R_{kk} \neq 1$, corrige o efeito da variação do coeficiente do gradiente da pressão parcial: se, por hipótese, $R_{kk} > 1$ então no início da resposta do sistema o coeficiente do gradiente da pressão parcial de A, nas equações de fluxo (eqs. (2.70) e (2.71)), vai ser menor do que o correspondente para $R_{kk} = 1$, tendendo para este à medida que o tempo passa. O coeficiente do gradiente da pressão parcial de B, percorre um caminho simétrico. Para um maior fluxo difusivo inicial de A, o sistema responde diminuindo a pressão parcial de A, e por consequência, a pressão total. Ora, nesta região o escoamento viscoso exerce um efeito tampão sobre a pressão total e assim o efeito de $R_{kk} \neq 1$ vem amortecido.

Já vimos que massas moleculares iguais ou diferentes para A e B, têm uma influência mínima nos respectivos fluxos globais. As diferenças nas isotérmicas têm um papel mais significativo. Tal como anteriormente, se passarmos dum sistema 1 para um sistema 2 onde, por exemplo, B tem uma isotérmica tal que a maior parte da adsorção se dá no início da resposta à perturbação, sendo as quantidades adsorvidas/dessorvidas finais iguais, os fluxos produzidos pelo sistema 2 serão maiores: é no início que os gradientes de pressão são maiores, e estes é que são a força directriz.

Na figura 2.10 a isotérmica de A é a mesma para os dois sistemas, sendo a de B diferente. Do sistema 1 para o sistema 2, foi aumentado o valor de R_B^k (o valor de R_B^Q vem aumentado para estar de acordo com as equações (2.68) e (2.69)), o que significa que mal a pressão parcial de B (inicialmente igual a zero) começa a aumentar, o denominador das equações das isotérmicas (equação (2.39)) aumenta mais rapidamente para o sistema 2 que para o sistema 1. Dá-se assim uma mais "rápida" dessorção de A e uma mais "lenta" adsorção de B. Entretanto, R_B^Q também é maior, proporcionando uma maior adsorção de B. O resultado final é mais claro com a ajuda da figura 2.10 onde se representa a quantidade adsorvida/dessorvida média no início da resposta para os dois sistemas. Na verdade, o sistema 2 possui sempre uma resposta inicial mais rápida que o sistema 1 e assim os fluxos de A e B são maiores no início.

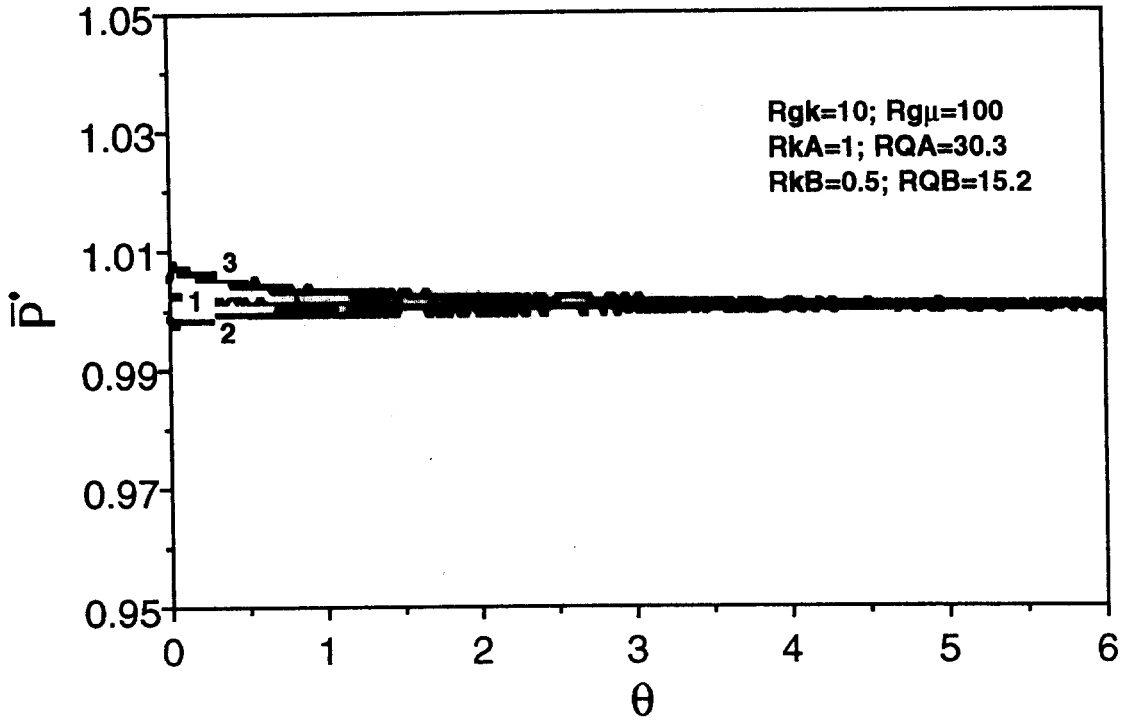


Figura 2.9 - Pressão total adimensional média em função do tempo, para $R_{kk} = 1$ (1), $R_{kk} = 0.5$ (2) e $R_{kk} = 2$ (3). Influência do grupo adimensional R_{kk} sobre o fluxo cumulativo de A e B.

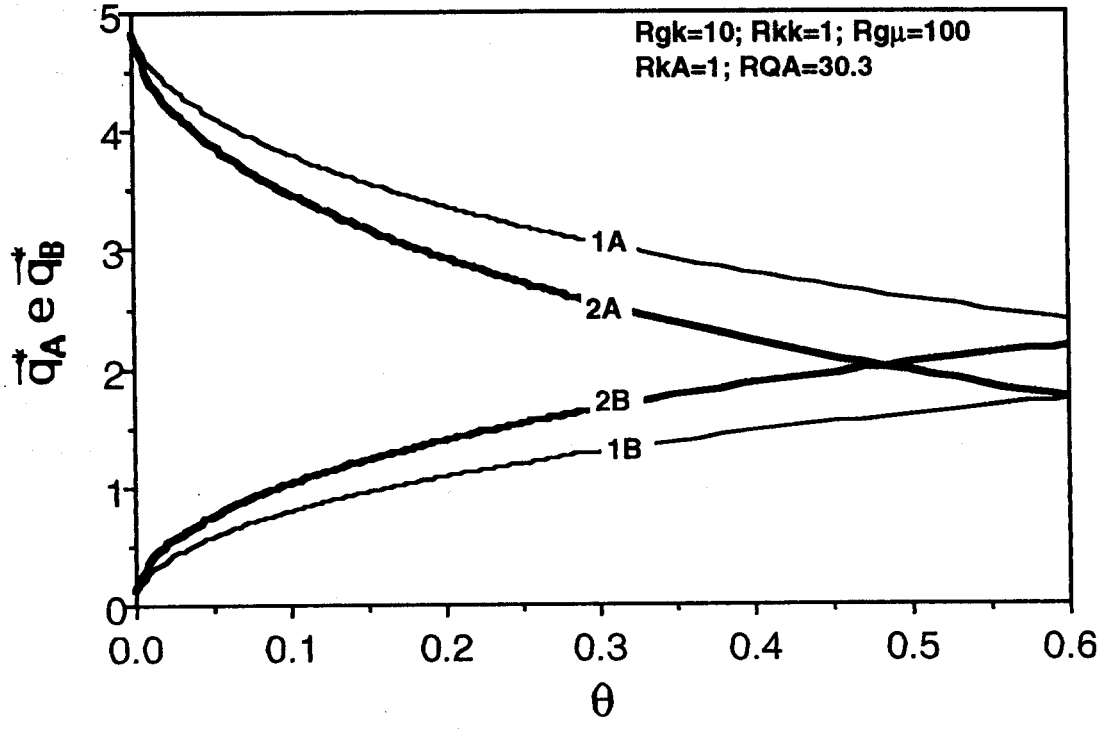


Figura 2.10 - Quantidade adsorvida média em função do tempo, para $R_B^k = 0.5$, $R_B^Q = 15.2$ (1) e $R_B^k = 10$, $R_B^Q = 111.1$ (2). Influência das isotérmicas de A e B nos respectivos fluxos.

Nesta região, o coeficiente do gradiente da pressão total é dominado pelo escoamento viscoso: equações (2.52) e (2.54). Entretanto, se admitirmos $R_{g\mu} = 0$, a pressão total média dentro da partícula pode continuar a portar-se de tal forma que temos de admitir um transporte de massa importante, proporcional ao gradiente da pressão total.

Na figura 2.11, as isotérmicas de A e B são suficientemente diferentes para originarem perfis de sobre/subpressão. No sistema 2, o escoamento viscoso é importante ($R_{g\mu} = 100$), impossibilitando que estes perfis se formem. No sistema 1, o escoamento viscoso é nulo ($R_{g\mu} = 0$) e no entanto a sobrepressão originada é quase desprezável. Este facto é sinónimo dum fluxo, dependente do gradiente da pressão total, importante. Esta situação verifica-se sempre que a parcela

$$\frac{D_j^e + D_{ij}^e}{D_j^e\left(\frac{x_i}{D_i^e} + \frac{x_j}{D_j^e}\right)}$$

da equação (2.56) seja suficientemente elevada, para manter o transporte de massa proporcional ao gradiente da pressão total.

4.1.2.2 b) Perturbação do tipo 2

A resposta do adsorvente a um degrau na pressão total vai, nesta região, ter duas componentes distintas. Em primeiro lugar o transporte viscoso leva a pressão total inicial à final, sem que o transporte difusivo tenha um papel significativo. Numa segunda fase, o transporte difusivo parte das proporções de A e B actuais, muito próximas das iniciais pois o transporte viscoso não altera estas proporções, e leva-as às proporções finais, num processo controlado pelos gradientes das pressões parciais.

Na figura 2.12 é representada a resposta de um sistema a um degrau na pressão total, em termos de pressões parciais médias e pressão total média função do tempo. Depois de ter sido atingida a pressão total final, logo no início da resposta do sistema à perturbação, este começa um processo de transporte difusivo levando as pressões parciais às finais.

4.1.2.3 Região intermédia

Na região intermédia a resposta do sistema recolhe a influências das duas regiões limite. A contribuição do escoamento viscoso será quase sempre de ter em linha de conta, enquanto o grupo adimensional R_{kk} exercerá mais ou menos a sua influência consoante estejamos mais ou menos afastados da região de difusão de Knudsen controlante. Uma simplificação do modelo nesta região só é possivel para casos particulares.

4.1.3 Resumindo o ponto anterior

Nas Tabelas 2.1 e 2.2, resume-se a influência dos diferentes grupos adimensionais no transporte de massa e formação de perfis de sobre/subpressão, numa partícula porosa adsorvente. É apresentado a cheio a influência dos grupos adimensionais que caracterizam, ou a região de difusão de Knudsen controlante, ou a região de difusão molecular controlante. Os gru-

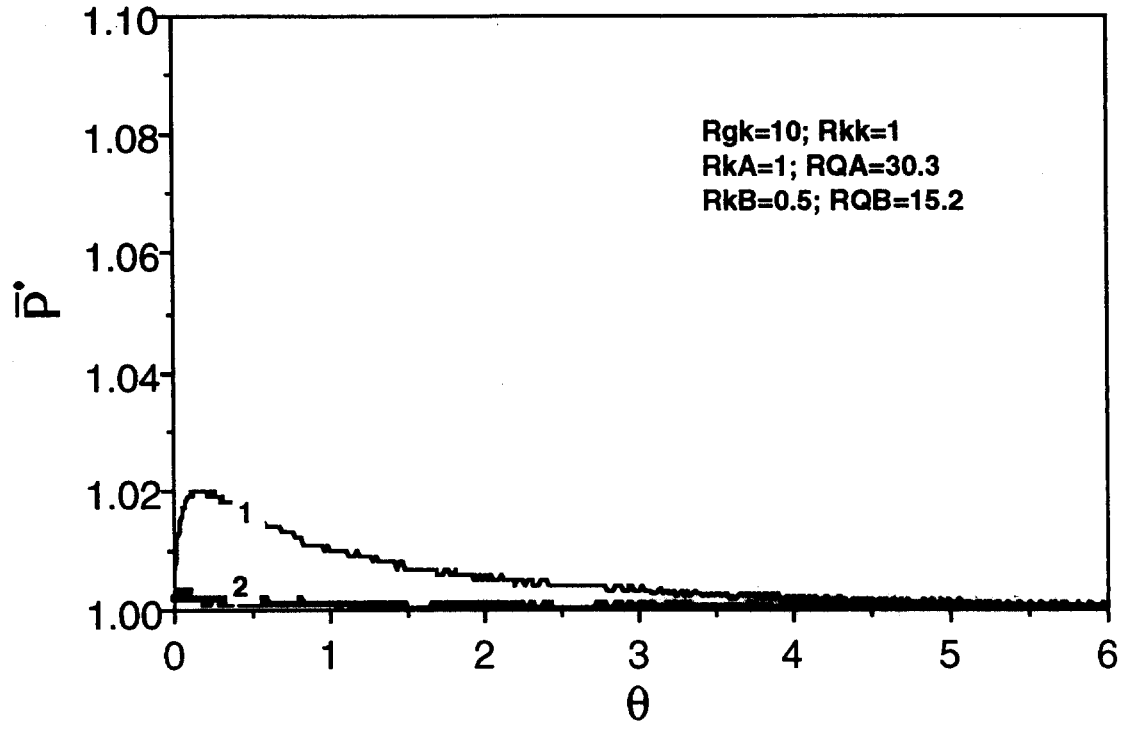


Figura 2.11 - Pressão total adimensional média em função do tempo, para $R_{g\mu} = 0$ (1) e $R_{g\mu} = 100$ (2). Influência do grupo adimensional $R_{g\mu}$ sobre os perfis de pressão.

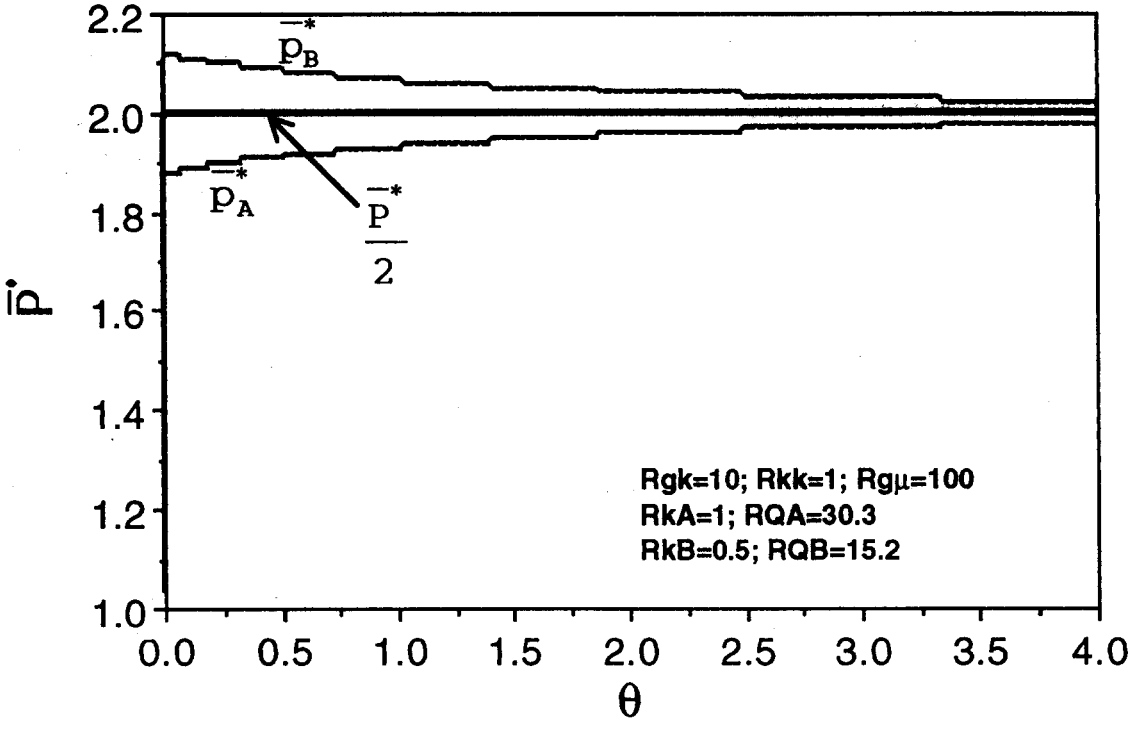


Figura 2.12 - Pressões parciais médias de A e B e pressão total média em função do tempo. Resposta dum sistema, na região de difusão molecular controlante, a um degrau na pressão total.

pos adimensionais relacionados com as isotérmicas de adsorção têm uma influência idêntica nas duas regiões limite.

Lembramos que um dos objectivos é o estudo da validade da hipótese isobárica: em que condições podemos admitir que os perfis de sobre/subpressão formados dentro da partícula são desprezáveis; e isto porque é a pressão total que torna as equações do modelo dependentes. O outro objectivo é ganhar sensibilidade ao modelo com vista à sua simplificação.

4.1.3.1 Região difusão de Knudsen controlante

Características:

$$\bullet\ D_i^e << D_{ij}^e \qquad \text{ou adimensionalizando} \qquad P^*.R_{gk} << 1 \tag{2.73}$$

$$\bullet\ D_i^e >> \frac{B_0}{\mu_M} \qquad \text{ou adimensionalizando} \qquad R_{gk} >> R_{g\mu} \tag{2.74}$$

Tabela 2.1 - Influência dos diferentes grupos adimensionais nos fluxos molares de A e B. Isotérmicas de Langmuir bicomponente.†

	Degrau na composição	**Degrau na pressão total**
R_{gk}	• **O tempo adimensional θ até novo equilíbrio é proporcional a τ_k.**	• **O tempo adimensional θ até novo equilíbrio é proporcional a τ_k.**
$R_{g\mu}$	• **O escoamento viscoso é normalmente desprezável na região de difusão de Knudsen controlante;** • **O escoamento viscoso manifesta-se para $R_{g\mu} > R_{gk}/10$;** • $R_{g\mu}$ tem uma influência reduzida nos fluxos mássicos; • Alisamento dos perfis de pressão com o aumento de $R_{g\mu}$.	• **O escoamento viscoso é normalmente desprezável na região de difusão de Knudsen controlante;** • **O escoamento viscoso manifesta-se para $R_{g\mu} > R_{gk}/10$;** • $R_{g\mu}$ normalmente não influência o tempo até se atingir o novo equilíbrio; • Com o aumento de $R_{g\mu}$ aumenta a velocidade com que se atinge a pressão total final.
R_{kk}	• **Fluxo de A é, aproximadamente, R_{kk} vezes maior;** • **Fluxo de B é aproximadamente constante;** • **Para $R_{kk} \neq 1$ contribui para a formação de perfis de pressão: fluxo de A ≠ do de B.**	• **Fluxo de A é, aproximadamente, R_{kk} vezes maior;** • **Fluxo de B é aproximadamente constante;** • **Para $R_{kk} \neq 1$ contribui para a formação de perfis de pressão: fluxo de A ≠ do de B.**
R_i^k	• Para dois sistemas idênticos, o fluxo de i é maior se $\left\|\frac{\partial q_i}{\partial p_i}\right\| - \left\|\frac{\partial q_i}{\partial p_j}\right\|$ for maior na região onde o gradiente da pressão parcial é maior.	• Para dois sistemas idênticos, o fluxo de i é maior se $\left\|\frac{\partial q_i}{\partial p_i}\right\| - \left\|\frac{\partial q_i}{\partial p_j}\right\|$ for maior na região onde o gradiente da pressão parcial é maior.
R_i^Q	• R_i^Q é proporcional ao tempo até ser atingido novo equilíbrio, se a acumulação na porosidade da partícula for pequena.	• R_i^Q é proporcional ao tempo até ser atingido novo equilíbrio, se a acumulação na porosidade da partícula for pequena.

† Nota, o tempo aqui considerado é sempre adimensional.

4.1.3.2 Região difusão molecular controlante

Características:

- $D_i^e >> D_{ij}^e$ ou adimensionalizando $P^* . R_{gk} >> 1$ (2.75)
- $D_i^e << \frac{B_0}{\mu_M}$ ou adimensionalizando $R_{gk} << R_{g\mu}$ (2.76)

Tabela 2.2 - Influência dos diferentes grupos adimensionais nos fluxos molares de A e B. Isotérmicas de Langmuir bicomponente.

	Degrau na composição	**Degrau na pressão total**
R_{gk}	**• O tempo adimensional θ até novo equilíbrio é independente de τ_k.**	**• O tempo adimensional θ até novo equilíbrio é independente de τ_k.**
$R_{g\mu}$	**• O escoamento viscoso é normalmente importante na região de difusão molecular controlante;** **• O escoamento viscoso manifesta-se para $R_{g\mu} > 1/10$;** • $R_{g\mu}$ tem uma influência reduzida nos fluxos mássicos; • Alisamento dos perfis de pressão com o aumento de $R_{g\mu}$.	**• O escoamento viscoso é normalmente importante na região de difusão molecular controlante;** **• O escoamento viscoso manifesta-se para $R_{g\mu} > 1/10$;** • $R_{g\mu}$ normalmente não influência o tempo até que o novo equilíbrio seja atingido; • Com o aumento de $R_{g\mu}$ aumenta a velocidade com que se atinge a pressão total final; **• Pressões parciais finais atingidas por transporte difusivo quando a isotérmica de A é diferente da de B.**
R_{kk}	**• Influência reduzida.**	**• Influência reduzida.**
R_i^k	• Para dois sistemas idênticos, o fluxo de i é maior se $\left\|\frac{\partial q_i}{\partial p_i}\right\| - \left\|\frac{\partial q_i}{\partial p_j}\right\|$ for maior na região onde o gradiente da pressão parcial é maior.	• Para dois sistemas idênticos, o fluxo de i é maior se $\left\|\frac{\partial q_i}{\partial p_i}\right\| - \left\|\frac{\partial q_i}{\partial p_j}\right\|$ for maior na região onde o gradiente da pressão parcial é maior.
R_i^Q	• R_i^Q é proporcional ao tempo até ser atingido novo equilíbrio, se a acumulação na porosidade da partícula for pequena.	• R_i^Q é proporcional ao tempo até ser atingido novo equilíbrio, se a acumulação na porosidade da partícula for pequena.

4.2 Estudo da hipótese de isobaricidade

O DGM pode ser significativamente acelerado na sua resolução, se for possivel separar as equações do sistema de equações (2.42) e (2.43), que constitui o modelo. Isto é possivel, se assumirmos isobaricidade no transporte mássico: $\partial P^*/\partial r^* = 0$. Nestas condições, as equações do modelo passam a ser:

$$\frac{1}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}\left(P^*-p_A^*\right)\right\}}\left(\frac{\partial^2 p_A^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)+\frac{\left(R_{gg}-R_{kk}\right)}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}p_A^*+R_{gg}\left(P^*-p_A^*\right)\right\}^2}\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)^2=$$

$$=\left(1+\frac{R_A^Q}{\left\{1+R_A^k p_A^*+R_B^k\left(P^*-p_A^*\right)\right\}}\right)\frac{\partial p_A^*}{\partial \theta}-\frac{R_A^Q R_A^k p_A^*}{\left\{1+R_A^k p_A^*+R_B^k\left(P^*-p_A^*\right)\right\}^2}\frac{\partial P^*}{\partial \theta}$$

(2.77)

$$\frac{R_{kk}}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}\left(P^*-p_B^*\right)+R_{gg}p_B^*\right\}}\left(\frac{\partial^2 p_B^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)+\frac{R_{kk}\left(R_{gg}-R_{kk}\right)}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}\left(P^*-p_B^*\right)+R_{gg}p_B^*\right\}^2}\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)^2=$$

$$=\left(1+\frac{R_B^Q}{\left\{1+R_A^k\left(P^*-p_B^*\right)+R_B^k p_B^*\right\}}\right)\frac{\partial p_B^*}{\partial \theta}-\frac{R_B^Q R_B^k p_B^*}{\left\{1+R_A^k\left(P^*-p_B^*\right)+R_B^k p_B^*\right\}^2}\frac{\partial P^*}{\partial \theta}$$

(2.78)

Esta aproximação só é válida para pertubações na composição e sempre que se possa assumir que as condições são tais que não há formação de perfis de sobre/subpressão dentro da partícula, ou que estes são moderados e $R_{g\mu}\approx 0$. Para isotérmicas lineares, esta aproximação é válida na região de difusão de Knudsen limitante e escoamento viscoso desprezável.

Como ilustração, na figura 2.13 o DGM e o DGM isobárico são comparados na região de difusão de Knudsen controlante, para isotérmicas moderadamente diferentes (iguais às isotérmicas usadas na figura 2.5). Os fluxos cumulativos previstos pelos dois modelos praticamente coincidem durante a resposta do sistema à perturbação na composição.

4.3 Estudo da hipótese de composição no sólido congelada

Na purificação de gases por AMP, usando um ciclo de Skarstrom, os tempos de pressurização e despressurização são pequenos relativamente aos tempos de produção e purga. Este facto, aliado à dificuldade que as etapas de pressão total variável (pressurização, despressurização) apresentam em serem simuladas, levou à adopção por alguns autores (com sucesso), da hipótese simplificativa de composição congelada no sólido durante estas etapas [Carter e Wyszynki, 1983; Raghavan et al., 1985 e 1986], e isto, apesar de Mitchell e Shendalman [1973] terem mostrado a grande discrepância existente entre esta hipótese e os resultados experimentais. Em modelos de purificação, como os usados pelos autores acima referidos, esta hipótese parece funcionar no sentido em que os modelos ajustam bem os resultados experimentais [Yang, 1987].

A hipótese de composição congelada no sólido durante as etapas de pressurização e despressurização é ainda assumida, mesmo na simulação duma separação por AMP, por Raghavan e Ruthven [1985]. Contudo, Fernandez e Kenney [1983] tinham mostrado claramente a formação de perfis de concentração na coluna durante a etapa de pressurização, em completa contradição com a hipótese da composição congelada. Estes perfis, foram

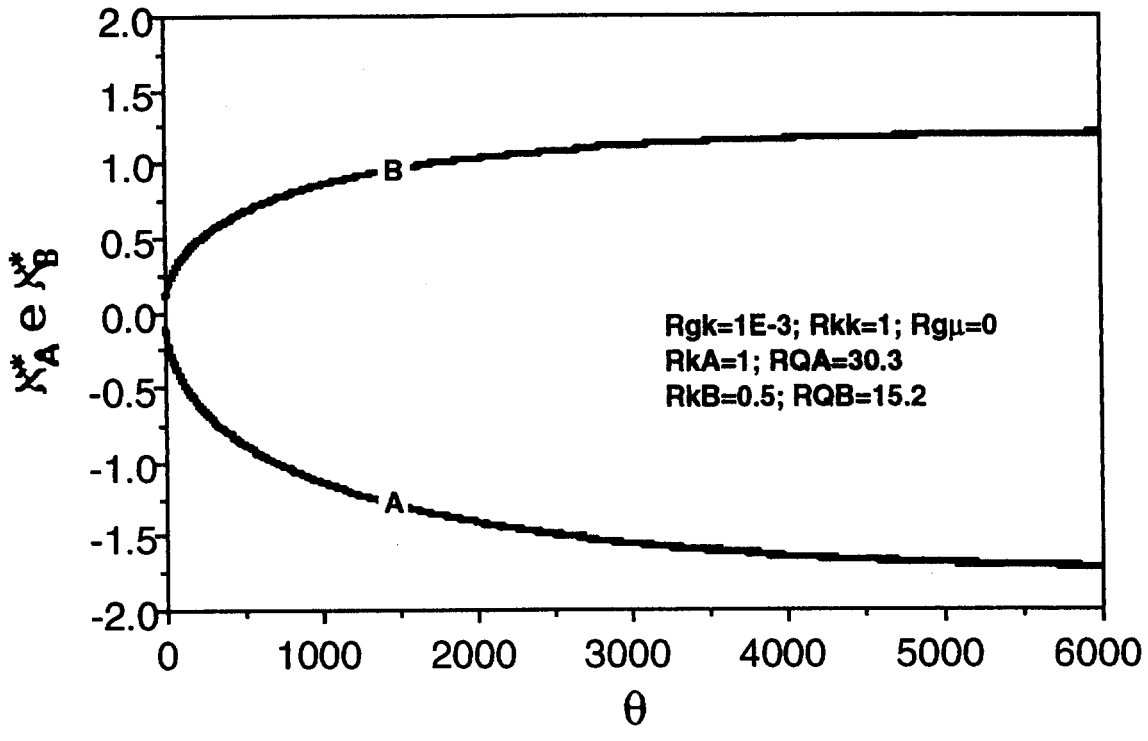


Figura 2.13 - Fluxo cumulativo de A e B em função do tempo. Comparação dos modelos DGM (1) e DGM isobárico (2) na região de difusão de Knudsen controlante, resposta a um degrau na composição.

experimentalmente obtidos para a separação do oxigénio do ar usando o zeólito 5A. (A hipótese de composição congelada no sólido, implicaria a não formação de quaisquer perfis de concentração durante a etapa de pressurização.)

Uma outra hipótese correntemente aceite para as etapas de pressão variável, é a de equilíbrio instantâneo entre as fases gasosa e sólida. Ela também leva a uma simplificação significativa do modelo de simulação. Esta hipótese, estudada por diversos autores, parece ajustar-se mais à realidade do que a hipótese de concentração congelada, como demonstraram Mitchell e Shendalman e Fernandez e Kenney. Mas, por seu lado, esta hipótese não é capaz de justificar a diminuição no desempenho da AMP (diminuição da concentração do produto), quando a etapa de pressurização/despressurização se torna progressivamente mais rápida, como descreve Mitchell e Shendalman, ou mais recentemente Espitalier-Noel [1988] com base num programa experimental bastante exaustivo.

A hipótese de composição congelada na fase sólida, é fisicamente muito difícil de sustentar. É durante as etapas de variação da pressão total que as forças directrizes do fluxo difusivo e escoamento viscoso são maiores. Uma diminuição do tempo reservado a estas etapas, embora deixe menos tempo para a transferência de massa, leva a que a força directriz dessa transferência também aumente, dado o aumento da velocidade de pressurização/despressurização, havendo assim uma compensação parcial. Por outro lado, a diminuição da pureza do produto, com o aumento da velocidade superficial durante as etapas de pressurização/despressurização, de acordo com os resultados obtidos pelos autores anteriormente referidos, indica claramente que a transferência de massa para a fase sólida é um processo controlado cineticamente e não pelo equilíbrio. Dependendo do tipo de adsorvente e das condições de operação, o afastamento das condições de equilíbrio pode fazer-se sentir mais ou menos.

4.4 Comparação do modelo base com outros modelos de transporte mássico

Na literatura de AMP podemos encontrar, basicamente, três modelos distintos de transporte mássico no interior do adsorvente†, respeitando as hipóteses de desenvolvimento do modelo base:

- Isotérmicas de Langmuir bicomponente
- Difusão superficial e resistência nos microporos desprezáveis
- Viscosidade constante e igual à média dos componentes puros
- Sistema isotérmico
- Partículas esféricas
- Gases perfeitos
- Sistema binário – A e B
- Partículas isotrópicas e homoporosas

Os modelos que vamos considerar são:

1 - Modelo força directriz linear
2 - Modelo difusão nos poros
3 - Modelo difusão nos poros modificado [Yang e Doong, 1985]

Vamos de seguida estudar as regiões de validade destes modelos, tendo como referência o DGM.

4.4.1 Modelo força directriz linear

O modelo da força directriz linear assume que o transporte mássico é uma função linear da diferença entre a concentração à superfície da partícula e a concentração média nos poros:

$$N_{i_s} = -k_i\left(C_i^s - \overline{C}_i\right) \tag{2.79}$$

onde N_{i_s} é o fluxo molar de i à superfície do adsorvente, C_i^s a concentração à superfície e $\overline{C}_i$ a concentração média nos poros.

A constante k_i é normalmente relacionada com a difusividade efectiva e o diâmetro da partícula pela expressão:

$$k_i = \frac{\Omega D_i^e}{3r_o^2} \tag{2.80}$$

onde D_i^e é aqui a difusividade efectiva de i, r_o o raio da partícula de adsorvente e Ω um parâmetro do modelo. Ω é normalmente considerado igual a 15. Contudo, para tempos de perturbação longos, Ω tende para π^2.

Este modelo, muito simples, não toma em linha de conta o escoamento viscoso. Assim, ele é apenas válido para a região de difusão de Knudsen controlante, onde a importância do escoamento viscoso é normalmente pequena. Mesmo nesta região, as curvas de fluxo molar cumulativo produzidas pelo DGM e pelo modelo da força directriz linear, não coincidem e isto especialmente no início da resposta a uma perturbação em degrau. Na região de difusão de

† Referir ao capítulo 3 sobre modelos usados na literatura de AMP.

Knudsen controlante o DGM reduz-se ao modelo de difusão nos poros para escoamento viscoso nulo (equações (2.81) e (2.46)). Os modelos de difusão nos poros e da força directriz linear já foram extensivamente comparados na literatura [Do e Rice, 1986].

Na região de Knudsen controlante, para $\Omega = \pi^2$ os fluxos cumulativos relativos ao DGM e ao modelo da força directriz linear, para uma perturbação na composição ou na pressão total, coincidem ao fim de um tempo infinito. Para $\Omega > \pi^2$, e portanto também para $\Omega = 15$, as respostas dos modelos interceptam-se para tempos sucessivamente mais curtos. É importante notá-lo, pois de algum modo pode ser possivel, para perturbações periódicas, encontrar um $\Omega \geq \pi^2$ para o qual ambos os modelos produzam os mesmos fluxos cumulativos.

As respostas dos modelos a uma perturbação na composição, na região de difusão molecular controlante, aproximam-se bastante das obtidas para escoamento viscoso desprezável. Mas para uma perturbação na pressão total, as respostas dos modelos afastam-se radicalmente. Efectivamente, o escoamento viscoso é nesta região muito importante. Ele é proporcional ao gradiente da pressão total e à pressão parcial actual, vide equações (2.70) e (2.71), é de natureza diferente da única representação do transporte de massa do modelo da força directriz linear, proporcional apenas à diferença entre as pressões parciais à superfície e média nos poros.

4.4.2 Modelo difusão nos poros

O modelo de difusão nos poros foi o modelo tomado como referência, nos processos de transporte de massa em meios porosos, para a obtenção de modelos simplificados. Convém pois definir as limitações deste modelo, e acrescentá-las aos modelos dele derivados.

O modelo de difusão nos poros pode ser traduzido pela equação de fluxo seguinte,

$$N_i = -\frac{D_i^e}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r} \tag{2.81}$$

Esta expressão considera apenas o transporte difusivo, que assume ser independente da pressão total. Assim, este modelo só deverá ser válido quando o escoamento viscoso não for importante, ou seja, na região de difusão de Knudsen controlante. Nesta região a difusividade também é independente da pressão total. D_i^e é a difusividade efectiva de i. Esta pode ser definida como difusividade efectiva de Knudsen, uma vez ser esta a sua região de validade.

Como já referido, na região de difusão de Knudsen controlante e escoamento viscoso desprezável, o DGM reduz-se ao modelo de difusão nos poros – equação (2.46).

Limitado à região de difusão de Knudsen controlante o modelo de difusão nos poros não deverá ser eleito como referência, cabendo-lhe com dificuldade o papel de simplificação. Vários autores, dentro da literatura de AMP, aperceberam-se disso e tentaram remediar esta limitação. Raghavan et al. [1986] usa dois coeficientes de difusão, inversamente proporcionais à pressão, para as etapas de pressão alta e baixa na simulação dum processo de AMP usando o modelo da força directriz linear, mas deixa de fora a contribuição do escoamento viscoso.

4.4.3 Modelo difusão nos poros modificado

Este modelo foi desenvolvido por Yang e Doong [1985]. O modelo considera o transporte de massa nos poros como sendo difusivo e convectivo, sendo a pressão total interior igual à exterior, ou seja, admite equilíbrio instantâneo da pressão total:

Balanço material:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 N_i\right) + \rho \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \tag{2.82}$$

Fluxo molar à superfície:

$$N_{A_s} = p_A^s\left(N_{A_s} + N_{B_s}\right) - CD^e \frac{\partial y_A}{\partial r}_{|r=r_o} \tag{2.83}$$

onde C_i é a concentração de i nos poros, C a concentração total, y_i a fracção molar de i nos poros e D^e é aqui a difusividade (molecular) efectiva, que segundo os autores acima referidos é independente da pressão total.

Na resolução do sistema de equações acima descrito, são introduzidas as simplificações seguintes:

- Uso de quantidades volúmicas médias para as concentrações nos poros e adsorvida;
- Admite-se que a quantidade adsorvida média é função das pressões parciais médias;
- Perfis parabólicos para A e B.

Da integração segundo r das equações de balanço material (2.82), para A e B, usando quantidades volúmicas médias, vem:

$$N_{A_s} + N_{B_s} = -\frac{r_o}{3}\frac{\varepsilon_p}{\Re T}\frac{dP}{dt} - \frac{r_o}{3}\rho\left(\frac{d\bar{q}_A}{dt} + \frac{d\bar{q}_B}{dt}\right) \tag{2.84}$$

obtendo-se a equação do escoamento convectivo à superfície do adsorvente.

A equação final do modelo toma a forma seguinte:

$$\frac{d\bar{y}_A}{dt} = \left(y_A^s - \bar{y}_A^s\right)\frac{1}{P}\frac{dP}{dt} + \left(y_A^s - \bar{y}_A^s\right)\frac{15D^e}{r_o^2\varepsilon} - \rho\frac{\Re T}{\varepsilon_p P}\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} + \rho\frac{\Re T}{\varepsilon_p P}y_{A_p}^s\left(\frac{d\bar{q}_A}{dt} + \frac{d\bar{q}_B}{dt}\right) \tag{2.85}$$

onde P é a pressão total dentro do adsorvente, sempre em equilíbrio com a pressão total à sua superfície.

A hipótese isobárica, subjacente a este modelo, implica que, quando o sistema sofre uma pertubação na pressão total, uma quantidade finita de massa entre/deixe o adsorvente por convecção, atingindo-se o novo equilíbrio na pressão total, instantaneamente. Este facto é traduzido pela equação (2.84).

Esta equação foi desenvolvida para quantidades médias e perfis parabólicos. A hipótese isobárica só é válida quando o escoamento viscoso é importante, e assim o equilíbrio na pressão total é atingido rapidamente. É ainda só possivel considerar perfis parabólicos para tempos de ciclo grandes, quando os perfis de concentração já estão completamente desenvolvidos [Farooq et al., 1989 e Do e Rice, 1986].

Na figura 2.14 o DGM e o modelo da difusão nos poros modificado são comparados para a região de difusão de Knudsen controlante, $R_{gk} = 10^{-3}$ e perturbação na pressão total. Nesta região é visível que os dois modelos só se encontram ao fim dum tempo elevado.

Vejamos agora o que sucede na região de difusão molecular controlante. Na figura 2.15 o sistema é submetido a um degrau na composição e $R_{gk} = 10$. Do mesmo modo que anteriormente os dois modelos só se encontram ao fim de um tempo elevado. Contudo, para pertubação na pressão total, a resposta do modelo de difusão nos poros modificado aproxima-se significativamente da do DGM.

5. Modelo força directriz linear modificado

Existem diferentes modelos para o transporte de massa numa partícula porosa adsorvente. Contudo, um modelo que se pretenda integrar no modelo de AMP tem de ser de solução suficientemente rápida, para que a modelização da AMP também o seja.

Os modelos de transporte de massa no adsorvente comummente usados na modelização AMP são: modelo de equilíbrio, modelo da força directriz linear e modelos de difusão – alguns assumindo simplificações importantes. Nenhum destes modelos, porém, representa o fluxo difusivo na região intermédia ou o escoamento viscoso. O DGM consegue-o fazer de uma forma simples, mas mesmo assim os tempos de CPU necessários à sua resolução numérica são excessivamente longos, tornando a utilidade deste modelo meramente académica.

O nosso objectivo é assim, obter um modelo capaz de representar correctamente o transporte de massa no adsorvente mas de resolução suficientemente rápida para poder integrar um modelo de AMP.

Foi possivel, por comparação dos resultados obtidos através do DGM e do modelo da força directriz linear para o fluxo molar cumulativo, em termos da resposta a uma perturbação periódica nas pressões parciais no exterior da partícula de adsorvente, no estado estacionário cíclico, chegar à conclusão de que é sempre possivel arranjar um Ω – o parâmetro do modelo da força directriz linear – tal que os resultados dos dois modelos coincidam, a menos de um erro. Este parâmetro, agora designado por $\overline{\Omega}$, é uma função simples do período da perturbação, da difusividade efectiva e dos parâmetros da isotérmica. Desenvolvido inicialmente para perturbações em forma de onda quadrada, este resultado foi alargado, com êxito, a outros tipos de perturbações. Esta construção semiempírica, foi testada para isotérmicas lineares, poligonais e de Langmuir bicomponente e para perturbações em onda quadrada, onda triangular, dente de serra, onda sinusoidal e onda poligonal.

Animados por estes resultados, foi desenvolvido um novo modelo, derivado do modelo da força directriz linear – modelo da força directriz linear modificado (LDFM) –, que inclui ainda, de forma aditiva, a contribuição do escoamento viscoso. O modelo LDFM inclui assim uma parcela com a contribuição do fluxo difusivo e outra com a contribuição do escoamento viscoso; ao parâmetro inicial – $\overline{\Omega}$ – foi acrescentado um outro – $\overline{\psi}$ – presente nesta segunda parcela. Dado que o modelo da força directriz linear modificado responde mais rapidamente que o DGM, foi ainda necessário incluir um desfasamento φ.

Foram ainda feitas duas extensões ao modelo inicial: contribuição da difusão superficial e a da resistência à transferência de massa nos microporos. Sempre que a difusão superficial não possa ser desprezada, esta deverá ser adicionada ao fluxo total – equação (2.17). O modelo LDFM vem alterado, contando aditivamente com esta contribuição. A nova parcela inclui um novo parâmetro – $\overline{\phi}$ – ligado ao fluxo superficial. A resistência à transferência de massa nos microporos foi contabilizada introduzindo um factor de correcção sobre os parâmetros do modelo LDFM – $\overline{\Omega}$ e $\overline{\psi}$ –, agora designados por $\overline{\Omega}^m$ e $\overline{\psi}^m$.

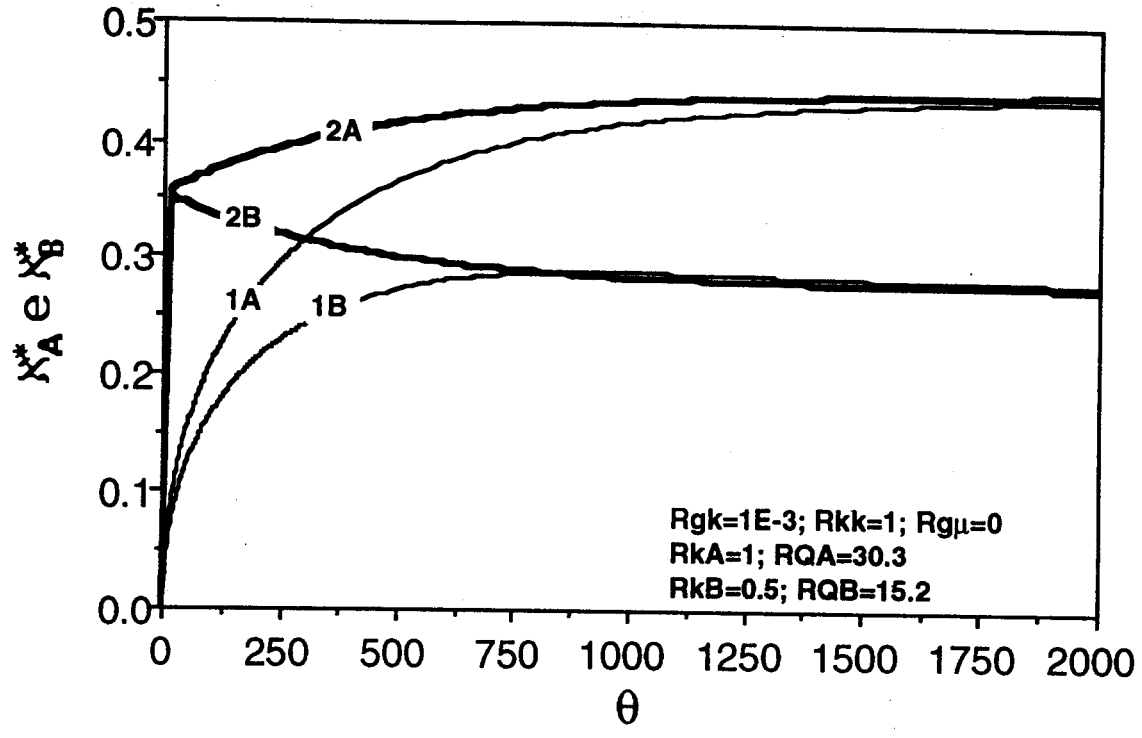


Figura 2.14 - Comparação do DGM (1) com o modelo de difusão nos poros modificado (2), na região de difusão de Knudsen controlante para o caso da resposta a um degrau na pressão total.

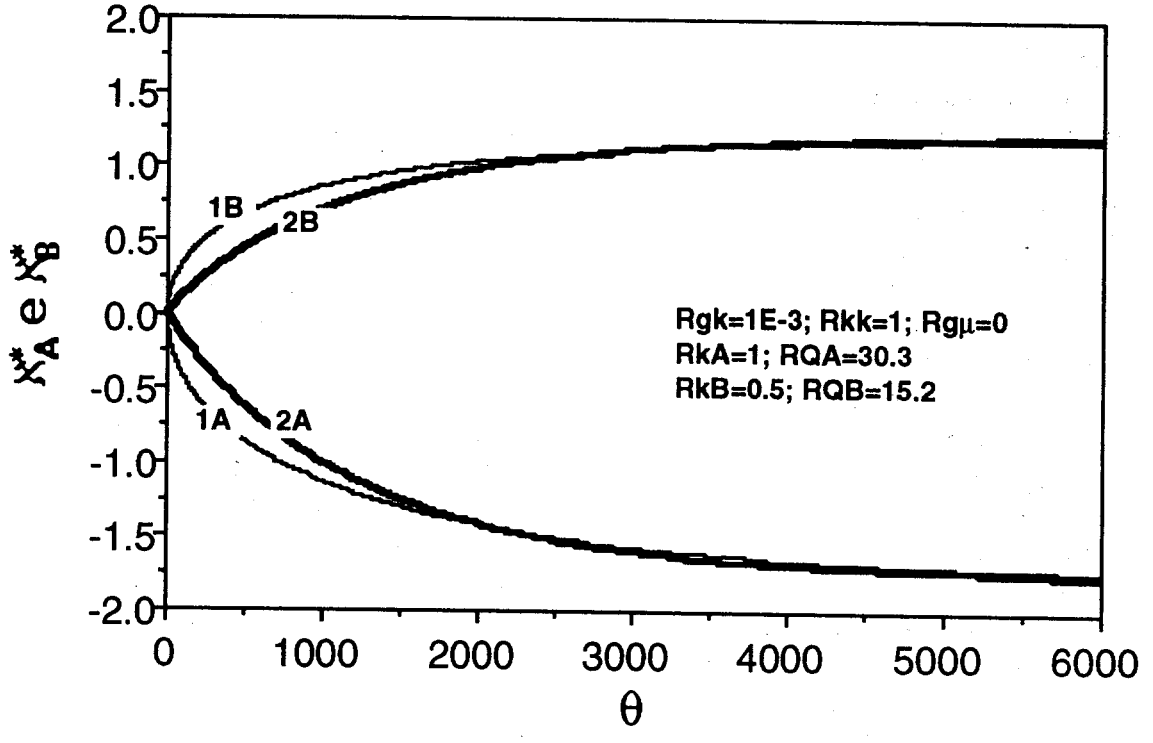


Figura 2.15 - Comparação do DGM (1) com o modelo de difusão nos poros modificado (2), na região de difusão molecular controlante para o caso resposta a um degrau na composição.

O estudo seguinte baseia-se na hipótese: escolhendo convenientemente um valor para Ω é possivel que DGM e o modelo da força directriz linear, ao fim de cada semi-período, produzam os mesmos fluxos molares.

5.1 Região difusão de Knudsen controlante

Na região de difusão de Knudsen limitante o DGM reduz-se à expressão:

$$N_i = -\frac{D_i^e}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r} - \frac{p_i}{\Re T}\frac{B_o}{\mu_M}\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.46}$$

Se agora admitirmos que o escoamento viscoso é desprezável face ao difusivo – devido, por exemplo, a uma permeabilidade muito baixa – o fluxo total passa a ser traduzido por:

$$N_i = -\frac{D_i^e}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r} \tag{2.86}$$

Introduzindo (2.86) e (2.30) em (2.29) e admitindo isotérmicas lineares chegamos à expressão final para o balanço material ao adsorvente, já adimensionalizada:

$$R_{gk}\left(\frac{\partial^2 p_i^*}{\partial r^{*2}} + \frac{2}{r^*}\frac{\partial p_i^*}{\partial r^*}\right) = \left(1 + R_i^\ell\right)\frac{\partial p_i^*}{\partial \theta} \tag{2.87}$$

onde $R_i^\ell = \rho \Re T k_i^H / \varepsilon_p$ e k_i^H é a constante de Henry da isotérmica.

Admitindo que inicialmente todo o adsorvente está à mesma pressão parcial $p_{i_i}^*$ e introduzindo uma perturbação periódica em forma de onda quadrada à superfície, variando entre $p_i^* = p_{i_b}^*$ e $p_i^* = p_{i_a}^*$

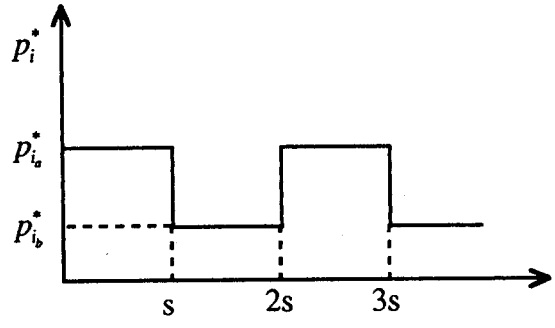


Figura 2.16 - Perturbação em onda quadrada

a solução da equação (2.87) vem:

$$p_i^* = p_{i_i}^* + (p_{i_a}^* - p_{i_i}^*)\left[1 + \frac{2}{\pi r^*}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\, e^{-n^2\pi^2\alpha_i\theta}\operatorname{sen}(n\pi r^*)\right] + \\ + \Delta p_i^* \sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathrm{H}(\theta - js)\left[1 + \frac{2}{\pi r^*}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\, e^{-n^2\pi^2\alpha_i(\theta - js)}\operatorname{sen}(n\pi r^*)\right] \tag{2.88}$$

onde:

$$\alpha_i = \frac{R_{gk}}{1+R_i'}$$

$$s = \frac{\Im}{2\tau} = \frac{T}{2}$$

$$\Delta p_i^* = p_{i_a}^* - p_{i_b}^*$$

sendo $\Im$ o período dimensional da perturbação e T o correspondente adimensional.

Podemos agora obter Ω_i, o parâmetro do modelo da força directriz linear, de forma a que os dois modelos – DGM e modelo da força directriz linear – produzam o mesmo fluxo molar à superfície do adsorvente:

$$N_{i_s} = -\frac{D_i^e}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r}_{|r=r_o} \tag{2.89}$$

$$N_{i_s} = -\frac{\Omega_i D_i^e}{3r_o}(C_i^s - \overline{C}_i) \tag{2.90}$$

onde N_{i_s} é o fluxo molar à superfície, C_i^s é a concentração de i à superfície e $\overline{C}_i$ a concentração média na partícula. Ω_i vem:

$$\Omega_i = \frac{\frac{D_i^e}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r}_{|r=r_o}}{\frac{D_i^e}{3r_o}(C_i^s - \overline{C}_i)} \tag{2.91}$$

simplificando e adimensionalizando,

$$\Omega_i = 3\frac{\frac{\partial p_i^*}{\partial r^*}_{|r^*=1}}{p_{i_E}^* - \overline{p}_i^*} \tag{2.92}$$

A pressão parcial média de i, $\overline{p}_i^*$ é obtida através da expressão:

$$\overline{p}_i^* = 3\int_0^1 p_i^* r^{*2} dr^* \tag{2.93}$$

Introduzindo na equação (2.92), as equações (2.88) e (2.93), vem finalmente:

$$\Omega_i = \pi^2 \frac{(p_{i_a}^* - p_{i_i}^*)\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2\pi^2\alpha_i\theta} + \Delta p_i^* \sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2\pi^2\alpha_i(\theta-js)}}{(p_{i_a}^* - p_{i_i}^*)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-n^2\pi^2\alpha_i\theta}}{n^2} + \Delta p_i^* \sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-n^2\pi^2\alpha_i(\theta-js)}}{n^2}} \tag{2.94}$$

sendo N o número de semi-períodos contidos no tempo θ: $N = \mathrm{INT}(\theta / s)$.

À medida que o tempo passa, a influência das condições iniciais sobre o cálculo de Ω_i diminui. Assim as primeiras parcelas do numerador e do denominador podem ser eliminadas, obtendo-se a seguinte expressão:

$$\Omega_i = \pi^2 \frac{\sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2\pi^2\alpha_i(\theta-js)}}{\sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-n^2\pi^2\alpha_i(\theta-js)}}{n^2}} \tag{2.95}$$

válida para o estado estacionário cíclico.

Se a perturbação periódica for agora do tipo sinusoidal, é ainda possivel chegar a uma expressão analítica para Ω_i.

Seja a perturbação:

$$p_{i_E}^* = a[b + \cos(k\pi t)] \qquad \text{com } b \geq 1 \text{ e } T = \frac{2}{k} \tag{2.96}$$

vem,

$$p_i^* = p_{i_i}^* + \left[a(b+1) - p_{i_i}^*\right]\left[1 + \frac{2}{\pi r^*}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n} e^{-n^2\pi^2\alpha_i(\theta-js)}\mathrm{sen}(n\pi r^*)\right] + a[\cos(k\pi\theta) - 1] -$$
$$- \frac{2ak}{r^*}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\mathrm{sen}(n\pi r^*)\left\{\frac{k\pi\left[e^{-n^2\pi^2\alpha_i\theta} - \cos(k\pi r^*)\right] + (n^2\pi^2\alpha_i)\mathrm{sen}(k\pi\theta)}{(n^2\pi^2\alpha_i)^2 + (k\pi)^2}\right\} \tag{2.97}$$

e seguindo os mesmos passos que anteriormente, chegamos a:

$$\Omega_i = \pi^2 \frac{\left[a(b+1) - p_{i_i}^*\right]\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2\pi^2\alpha_i\theta} - ak\pi\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\frac{k\pi\left[e^{-n^2\pi^2\alpha_i\theta} - \cos(k\pi r^*)\right] + (n^2\pi^2\alpha_i)\mathrm{sen}(k\pi\theta)}{(n^2\pi^2\alpha_i)^2 + (k\pi)^2}\right\}}{\left[a(b+1) - p_{i_i}^*\right]\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-n^2\pi^2\alpha_i\theta}}{n^2} - ak\pi\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\left\{\frac{k\pi\left[e^{-n^2\pi^2\alpha_i\theta} - \cos(k\pi r^*)\right] + (n^2\pi^2\alpha_i)\mathrm{sen}(k\pi\theta)}{(n^2\pi^2\alpha_i)^2 + (k\pi)^2}\right\}} \tag{2.98}$$

Para o estado estacionário cíclico,

$$\Omega_i = \pi^2 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{k\pi\left[e^{-n^2\pi^2\alpha_i\theta} - \cos(k\pi r^*)\right] + (n^2\pi^2\alpha_i)\mathrm{sen}(k\pi\theta)}{(n^2\pi^2\alpha_i)^2 + (k\pi)^2} \right\}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left\{ \frac{k\pi\left[e^{-n^2\pi^2\alpha_i\theta} - \cos(k\pi r^*)\right] + (n^2\pi^2\alpha_i)\mathrm{sen}(k\pi\theta)}{(n^2\pi^2\alpha_i)^2 + (k\pi)^2} \right\}} \tag{2.99}$$

Do mesmo modo, a expressão analítica de Ω_i para o estado estacionário cíclico, resposta a uma perturbação em onda triangular do tipo:

$$p_{i_E}^* = b + a\left\{\theta + 2\sum_{n=1}^{N}(-1)^n(\theta - ns)\mathrm{H}(\theta - ns)\right\} \tag{2.100}$$

com $b \geq 0$, $s = \frac{T}{2}$ e $N = \mathrm{INT}(\theta/s)$

é

$$\Omega_i = \pi^2 \frac{\sum_{j=1}^{N}(-1)^j \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - e^{-n^2\pi^2\alpha_i(\theta - js)}}{n^2\pi^2\alpha_i}}{\sum_{j=1}^{N}(-1)^j \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{1 - e^{-n^2\pi^2\alpha_i(\theta - js)}}{n^2\pi^2\alpha_i}} \tag{2.101}$$

Na figura 2.17, é apresentado o gráfico Ω_i em função do tempo adimensional (θ), depois de atingido o estado estacionário cíclico (são usadas as equações completas), ao longo de um semi-período, para os três tipos de perturbação: onda quadrada, sinusoidal e triangular.

É fácil de concluir desta figura que se se pretender uma expressão simples e geral para Ω_i ela não é de fácil obtenção.

Entretanto, podemos obter um Ω_i médio, tal que os dois modelos transportem a mesma massa ao fim de cada semi-período:

$$\overline{\Omega}_i = \frac{\int_{ms}^{(m+1)s} -\frac{\mathrm{D}_i^e}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r}_{|r=r_o} \mathrm{d}t}{\int_{ms}^{(m+1)s} -\frac{\mathrm{D}_i^e}{3r_o}\left(C_i^s - \overline{C}_i\right)\mathrm{d}t} \tag{2.102}$$

onde m é um número inteiro de semi-períodos. O numerador é a equação de fluxo molar do DGM, equação (2.89), e o denominador a equação de fluxo molar do modelo da força directriz linear, equação (2.90).

Adimensionalizando e simplificando (2.102), vem:

$$\overline{\Omega}_i = \frac{\int_{ms}^{(m+1)s} \frac{\partial p_i^*}{\partial r^*}_{|r^*=1} \mathrm{d}\theta}{\int_{ms}^{(m+1)s} \left(p_{i_E}^* - \overline{p}_i^*\right)\mathrm{d}\theta} \tag{2.103}$$

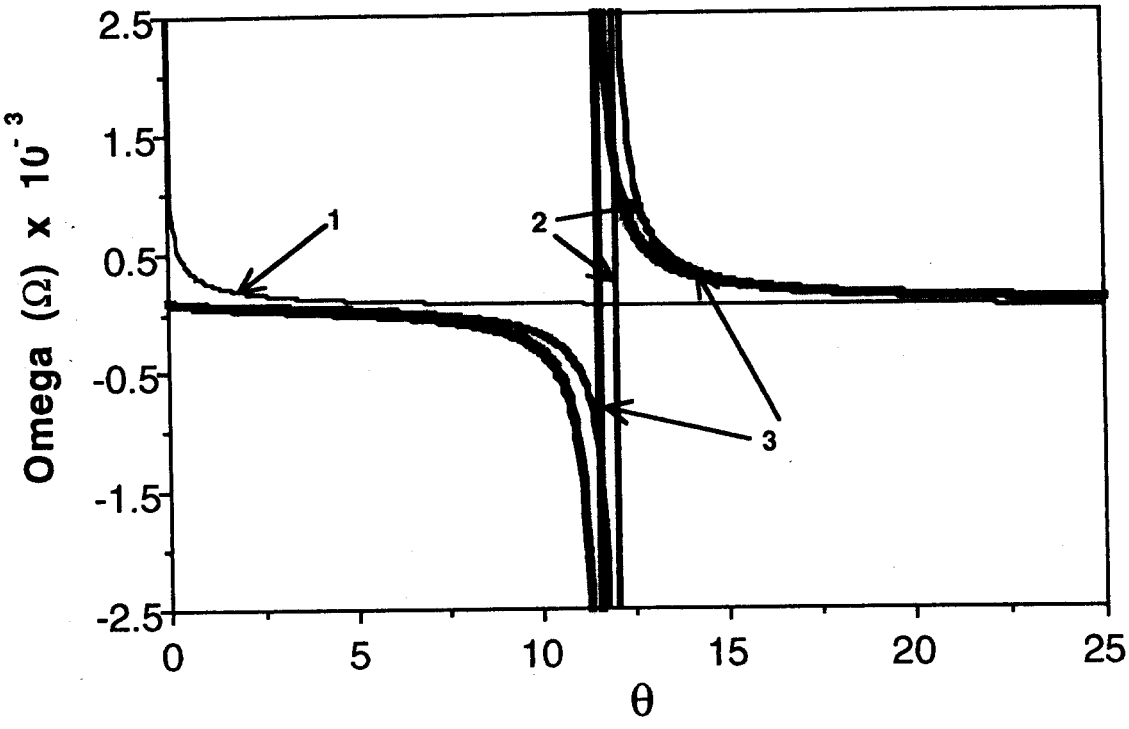


Figura 2.17 - Ω_i em função do tempo adimensional para perturbação em onda quadrada (1), sinusoidal (2) e triangular (3). Valores dos parâmetros: $\alpha = 10^{-4}$, $s = 25$ e $N = 120$.

onde o numerador é calculado usando o DGM (eq. (2.88)) e a pressão parcial média usando o modelo da força directriz linear (eq. (2.90)). Para uma perturbação em forma de onda quadrada vem, a pressão parcial média é expressa por:

$$\overline{p_i^*} = \left(p_{i_a}^* - p_{i_l}^*\right)\left[1 - e^{-\Omega_i \alpha_i \theta}\right] + \Delta p_i^* \sum_{j=1}^{N} (-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\left[1 - e^{-\Omega_i \alpha_i (\theta - js)}\right] \tag{2.104}$$

Substituindo agora Ω_i por $\overline{\Omega}_i$, na equação (2.104) e introduzindo-a na equação (2.103) vem,

$$\overline{\Omega}_i = 6\frac{\left(p_{i_a}^* - p_{i_l}^*\right)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-n^2\pi^2\alpha_i ms}}{n^2\pi^2\alpha_i}\left(e^{-n^2\pi^2\alpha_i s} - 1\right) + \Delta p_i^* \sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-n^2\pi^2\alpha_i (m-j)s}}{n^2\pi^2\alpha_i}\left(e^{-n^2\pi^2\alpha_i s} - 1\right)}{\left(p_{i_a}^* - p_{i_l}^*\right)\frac{e^{-\overline{\Omega}_i\alpha_i ms}}{\overline{\Omega}_i\alpha_i}\left(e^{-\overline{\Omega}_i\alpha_i s} - 1\right) + \Delta p_i^* \sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\frac{e^{-\overline{\Omega}_i\alpha_i (m-j)s}}{\overline{\Omega}_i\alpha_i}\left(e^{-\overline{\Omega}_i\alpha_i s} - 1\right)} \tag{2.105}$$

ou, para m suficientemente grande,

$$\overline{\Omega}_i = 6\frac{\sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-n^2\pi^2\alpha_i(m-j)s}}{n^2\pi^2\alpha_i}\left(e^{-n^2\pi^2\alpha_i s}-1\right)}{\sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\frac{e^{-\overline{\Omega}_i\alpha_i(m-j)s}}{\overline{\Omega}_i\alpha_i}\left(e^{-\overline{\Omega}_i\alpha_i s}-1\right)} \tag{2.106}$$

Esta equação só tem, porém, solução numérica. Uma análise cuidada diz-nos que ela é função dum único parâmetro - $\alpha_i s$ ou $\gamma_i = 2\alpha_i s$.

Na figura 2.18 apresenta-se um exemplo onde $\alpha_A = 10^{-4}$ e $\alpha_B = 2\text{x}10^{-4}$, para uma perturbação em forma de onda quadrada, cujos parâmetros são $p_{i_a}^* = 0$, $p_{i_b}^* = 1$ e período adimensional modificado $T' = 50$† (figura 2.18.a). A partícula de adsorvente é submetida periodicamente a uma imersão em A/B puros a uma dada pressão total constante – perturbação na composição. Os parâmetros acima definidos são: $\gamma_A = 5\text{x}10^{-3}$ e $\gamma_B = 10^{-2}$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

Depois de atingido o estado estacionário cíclico, os dois modelos atingem os mesmos valores do fluxo cumulativo, ao fim de cada semi-período, como foi imposto no desenvolvimento do modelo – figura 2.18.b. Entretanto, o caminho percorrido pelo modelo da força directriz linear modificado, desvia-se do percorrido pelo DGM – vide figura 2.18.c.

Podemos agora pensar em obrigar o modelo LDFM a coincidir em dois pontos por semi-período com o DGM, criando dois omegas médios, um para cada metade do semi-período.

A equação de $\overline{\Omega}_i$ para a primeira metade de um semi-período é obtida de forma idêntica à para o semi-período completo: em vez de se integrar a equação (2.103) entre ms e $(m+1)s$, integra-se entre ms e $(m+1/2)s$ e obtem-se:

$$\overline{\Omega}_i = 6\frac{\sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-n^2\pi^2\alpha_i(m-j)s}}{n^2\pi^2\alpha_i}\left(e^{-\frac{n^2\pi^2\alpha_i s}{2}}-1\right)}{\sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\frac{e^{-\overline{\Omega}_i\alpha_i(m-j)s}}{\overline{\Omega}_i\alpha_i}\left(e^{-\frac{\overline{\Omega}_i\alpha_i s}{2}}-1\right)} \tag{2.107a}$$

Do mesmo modo $\overline{\Omega}_i$ para a segunda metade do semi-período é obtido integrando a equação (2.103) entre $(m+1/2)s$ e $(m+1)s$, vindo

$$\overline{\Omega}_i = 6\frac{\sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-n^2\pi^2\alpha_i(m+\frac{1}{2}-j)s}}{n^2\pi^2\alpha_i}\left(e^{-\frac{n^2\pi^2\alpha_i s}{2}}-1\right)}{\sum_{j=1}^{N}(-1)^j \mathbf{H}(\theta - js)\frac{e^{-\overline{\Omega}_i\alpha_i(m+\frac{1}{2}-j)s}}{\overline{\Omega}_i\alpha_i}\left(e^{-\frac{\overline{\Omega}_i\alpha_i s}{2}}-1\right)} \tag{2.107b}$$

† Por uma questão de conveniência, o tempo adimensional usado nas figuras será $\theta' = \theta \times \varepsilon_p$, onde a porosidade tem o valor de $\varepsilon_p = 0.33$. Asssinalaremos este facto pelo uso da pelica. Assim, o periodo adimensional $T' = 50$, será $T = 151.5$.

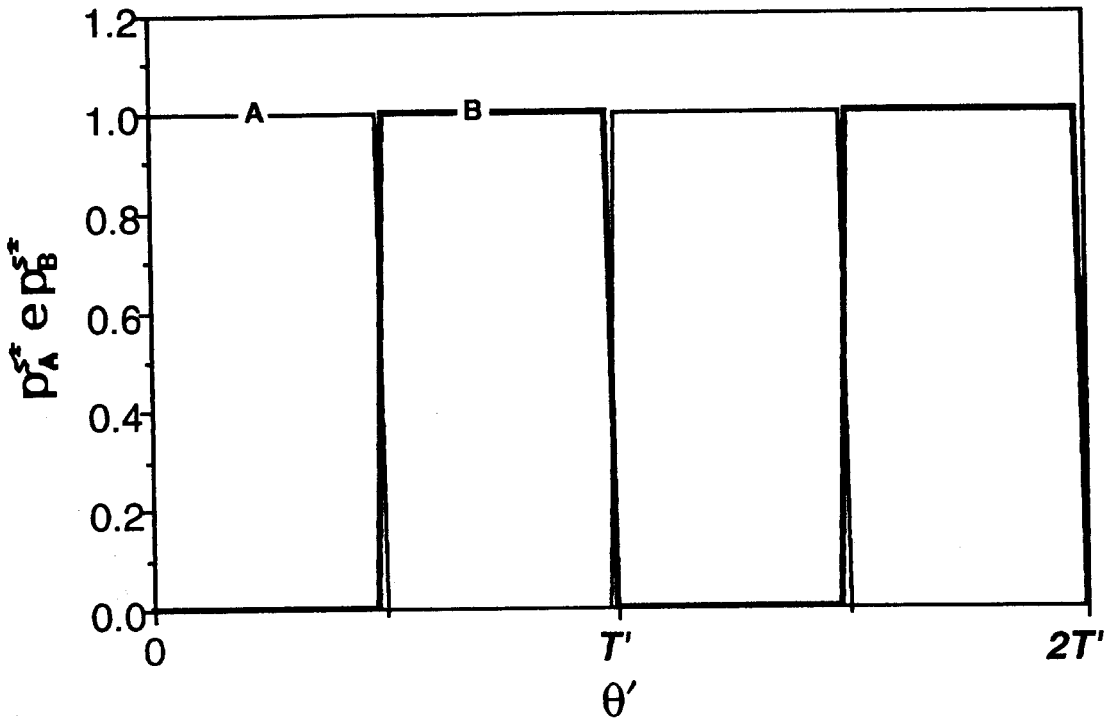


Figura 2.18.a - Perturbação na concentração em forma de onda quadrada: pressão parcial adimensional à superfície da partícula de adsorvente função do tempo adimensional.

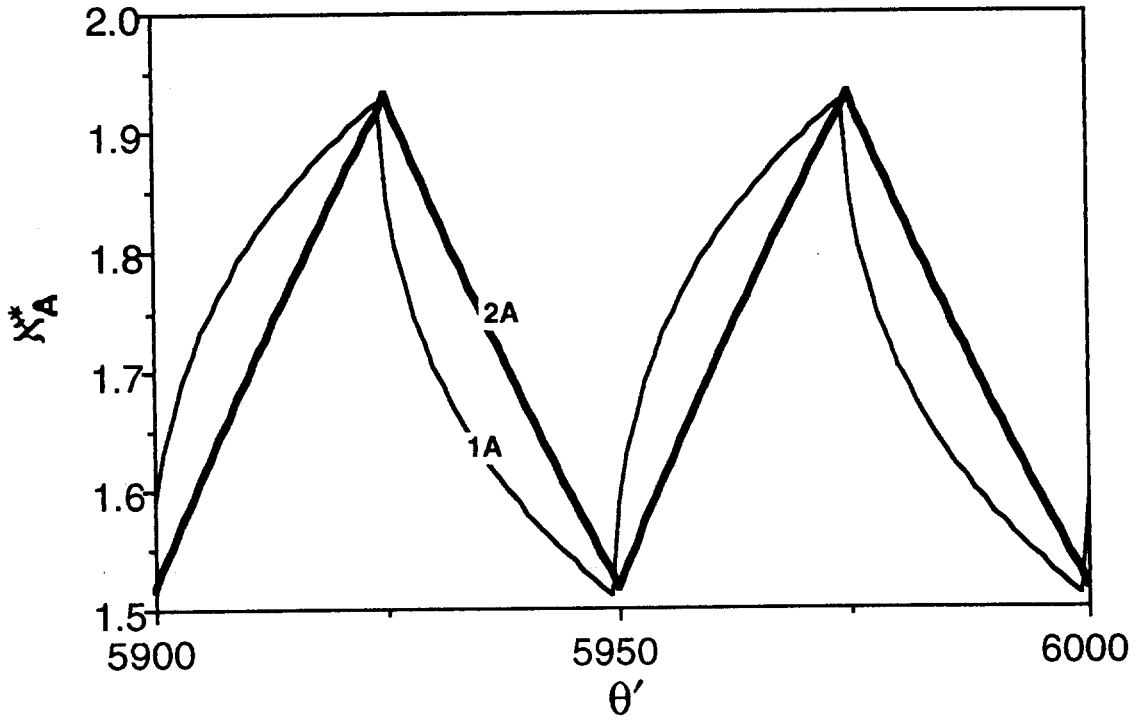


Figura 2.18.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma de onda quadrada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R'_A = 30.3$; $R'_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

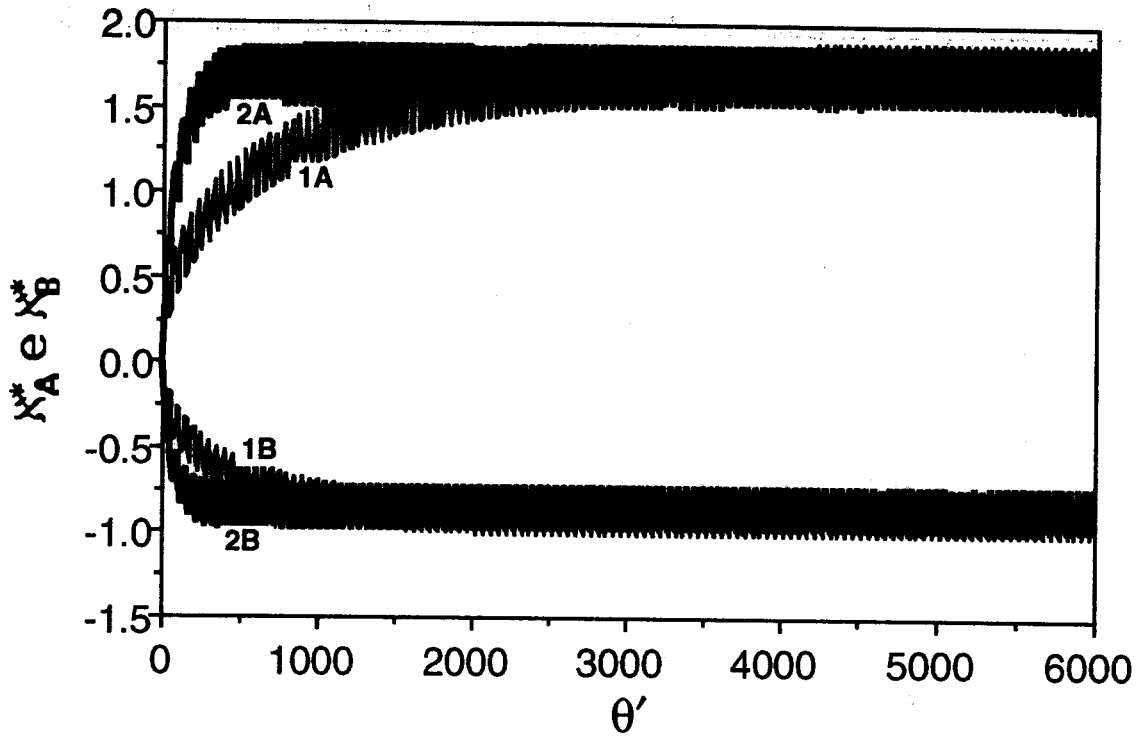


Figura 2.18.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma de onda quadrada e período $T' = 50$, até ser atigido o estado estacionário cíclico. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^\ell = 30.3$; $R_B^\ell = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

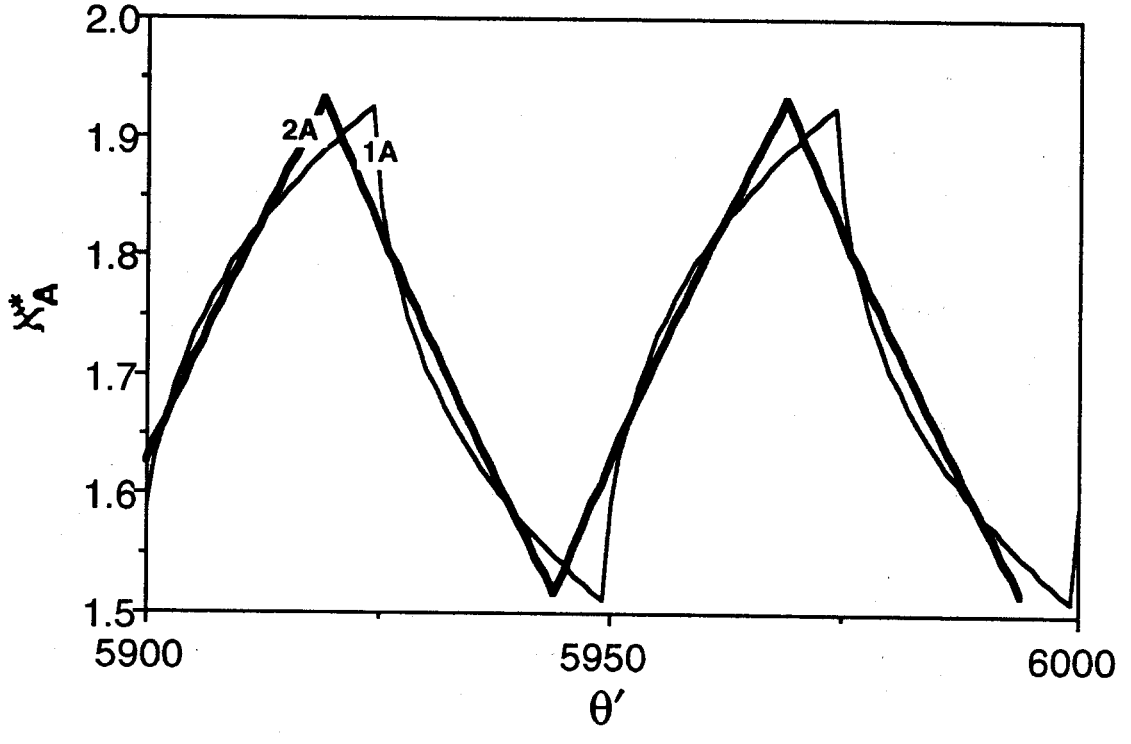


Figura 2.18.d - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma de onda quadrada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção de desfasamento: $\varphi_A = 6$ e $\varphi_B = 5.7$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^\ell = 30.3$; $R_B^\ell = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

Na figura 2.19, é apresentada esta nova aproximação para o estado pseudo-estacionário. É visível a melhoria introduzida pelo uso dos dois omegas médios. O valor dos parâmetros é: $\overline{\Omega}_{A_1} = 140.9$, $\overline{\Omega}_{A_2} = 48.8$, $\overline{\Omega}_{B_1} = 96.9$ e $\overline{\Omega}_{B_2} = 34.1$.

Experimentemos agora usar os mesmos valores de $\overline{\Omega}_i$ utilizados com a perturbação em onda quadrada, para perturbações em onda sinusoidal e triangular e para o mesmo sistema. A onda de perturbação sinusoidal é representada na figura 2.20.a, sendo caracterizada pelos parâmetros $a = 0.5$, $b = 1$ e $T' = 50$. As ondas de perturbação de A e B estão desfasadas de 180°. Do mesmo modo, a onda de perturbação triangular é representada na figura 2.21.a e é caracterizada pelos parâmetros $a = 0.04$, $b = 0$ e $T' = 50$, estando as perturbações de A e B desfasadas de 180°. As figuras 2.20.b e 2.21.b comparam os dois modelos relativamente ao fluxo cumulativo. Embora as curvas de resposta sejam muito semelhantes, verifica-se a ocorrência de um desfasamento

Observemos a figura 2.22.b. O sistema continua a ser o mesmo que o anterior, mas a onda de perturbação é agora em forma quasi-quadrada: figura 2.22.a. Aparentemente o simples facto de a evolução da perturbação não ser tão abrupta, leva a que a forma da variação dos fluxos molares, produzidos pelos dois modelos, se aproximem mais. Este facto faz-nos acreditar que o desfasamento, encontrado nas figuras 2.20 e 2.21, está ligado ao modelo LDFM de uma forma profunda, sendo mascarado de alguma forma para a perturbação em onda quadrada.

Um outro exemplo deste é-nos dado da comparação dos dois modelos, na resposta a uma perturbação em forma de dente de serra – figura 2.23.b. A perturbação em dente de serra é representada na figura 2.23.a. Nas zonas de mudança abrupta da onda de pertubação, os dois modelos coincidem – não há desfasamento (p.e. para $\theta' = 5950$). Fora destas zonas, estamos perante um desfasamento.

Tudo se passa como se o modelo LDFM "transportasse com atraso" a massa, "acertando o passo" somente quando a variação da pressão na perturbação é suficientemente abrupta. De facto, é possivel fazer com que o modelo LDFM "acerte o passo" com o DGM, seleccionando um Ω suficientemente grande. Mas a valores de Ω progressivamente mais elevados corresponde uma amplitude da variação do fluxo cumulativo também maior. Como ilustração, e usando ainda o sistema anterior para a perturbação em onda sinusoidal, foram seleccionados os valores dos parâmetros de tal modo que o desfasamento entre a curva de fluxo cumulativo para os dois modelos fosse nulo: $\overline{\Omega}_A = 1050$ e $\overline{\Omega}_B = 650$. A figura 2.24 representa as respostas dos dois modelos para o componente A.

As duas situações limite são assim:

• Perturbação em onda quadrada - os modelos coincidem ao fim de cada semi-período. No percurso entre dois semi-períodos consecutivos, as diferenças entre os dois modelos podem ser significativas. Uma melhor aproximação pode ser obtida com o uso de $\overline{\Omega}_i$ parciais.

• Perturbação em onda sinusoidal - os modelos coincidem em toda a sua extensão, embora exista um desfasamento.

Introduzindo um desfasamento na resposta do modelo LDFM relativamente a todas as perturbações, verificou-se que o modelo LDFM ajustava melhor o DGM: figuras 2.20.c, 2.21.c e 2.22.c, inclusivé para a resposta à onda quadrada: figura 2.18.d.

Devido ao facto de variações tão abruptas da onda de perturbação, tais como as da onda quadrada, serem de difícil ocorrência natural, sendo o mais habitual as evoluções mais suaves, o uso de $\overline{\Omega}_i$ parciais perde aplicabilidade. A correcção do desfasamento, por seu lado, pode ser usada com qualquer tipo de perturbação e embora apresente um erro superior na representação da resposta a uma perturbação em onda quadrada, para perturbações mais suaves o erro é me-

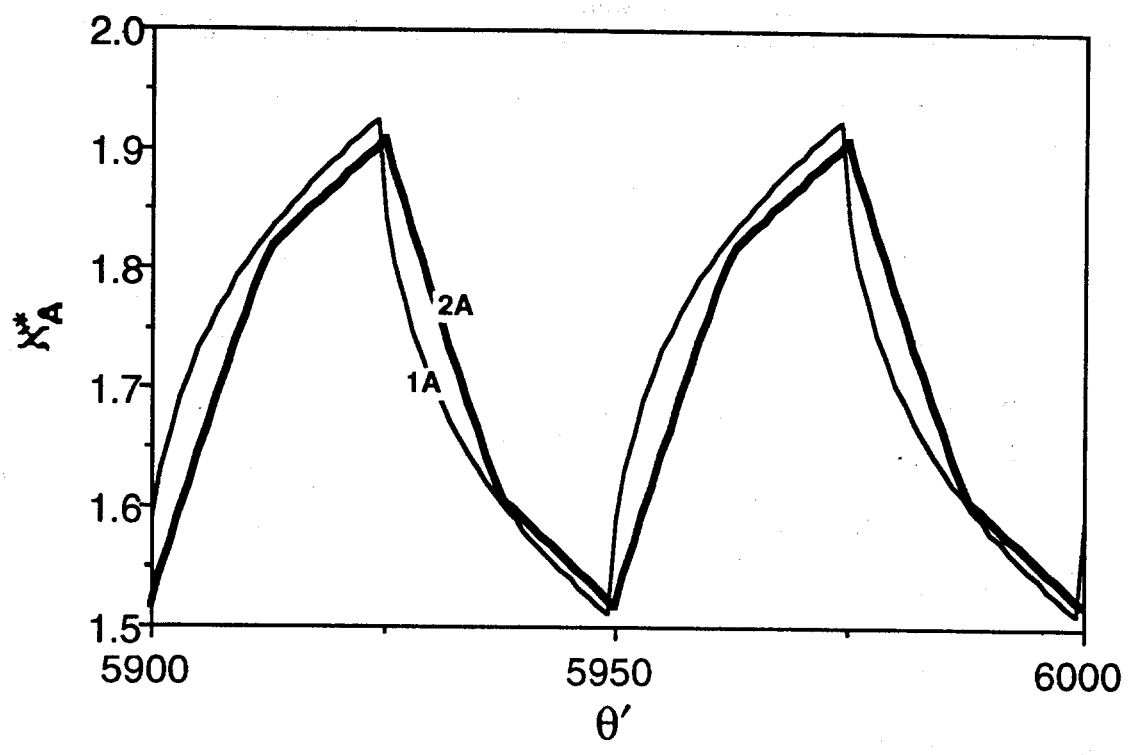


Figura 2.19 - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma de onda quadrada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2), este usando dois $\overline{\Omega}_i$ por semi-período. Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{ek} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A' = 30.3$; $R_B' = 15.2$; $\overline{\Omega}_{A1} = 140.9$; $\overline{\Omega}_{A2} = 48.8$; $\overline{\Omega}_{B1} = 96.9$ e $\overline{\Omega}_{B2} = 34.1$.

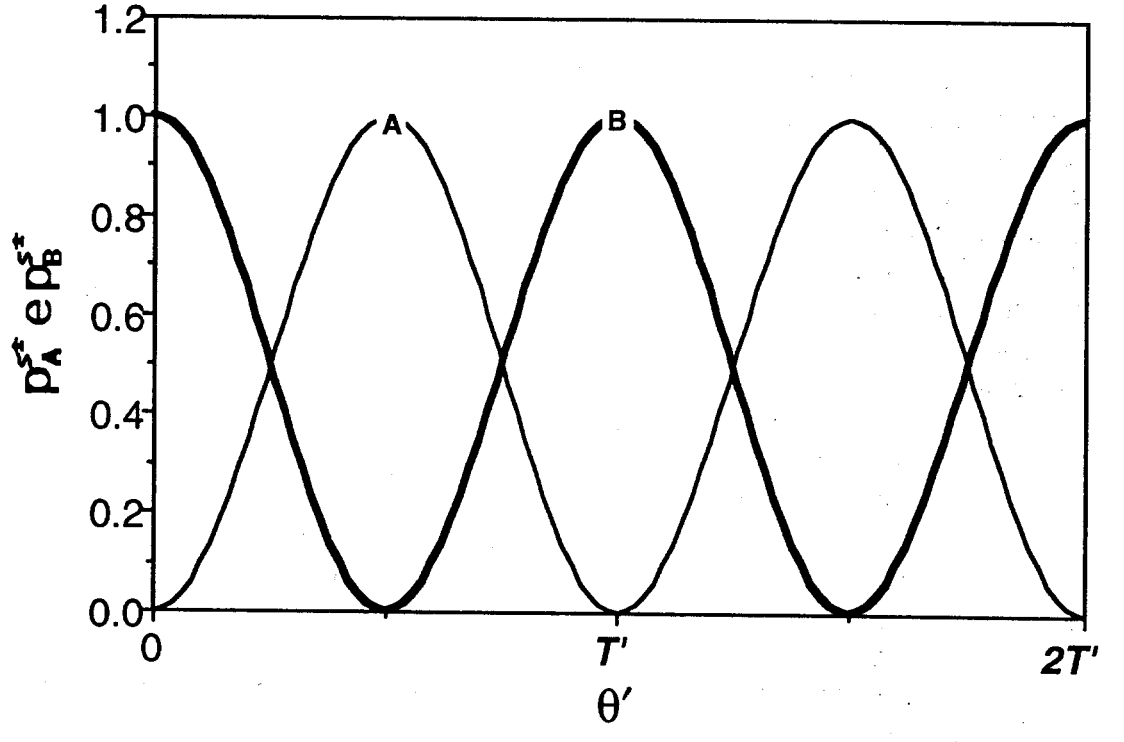


Figura 2.20.a - Perturbação na composição em forma de onda sinusoidal: pressão parcial adimensional à superfície da partícula de adsorvente função do tempo adimensional.

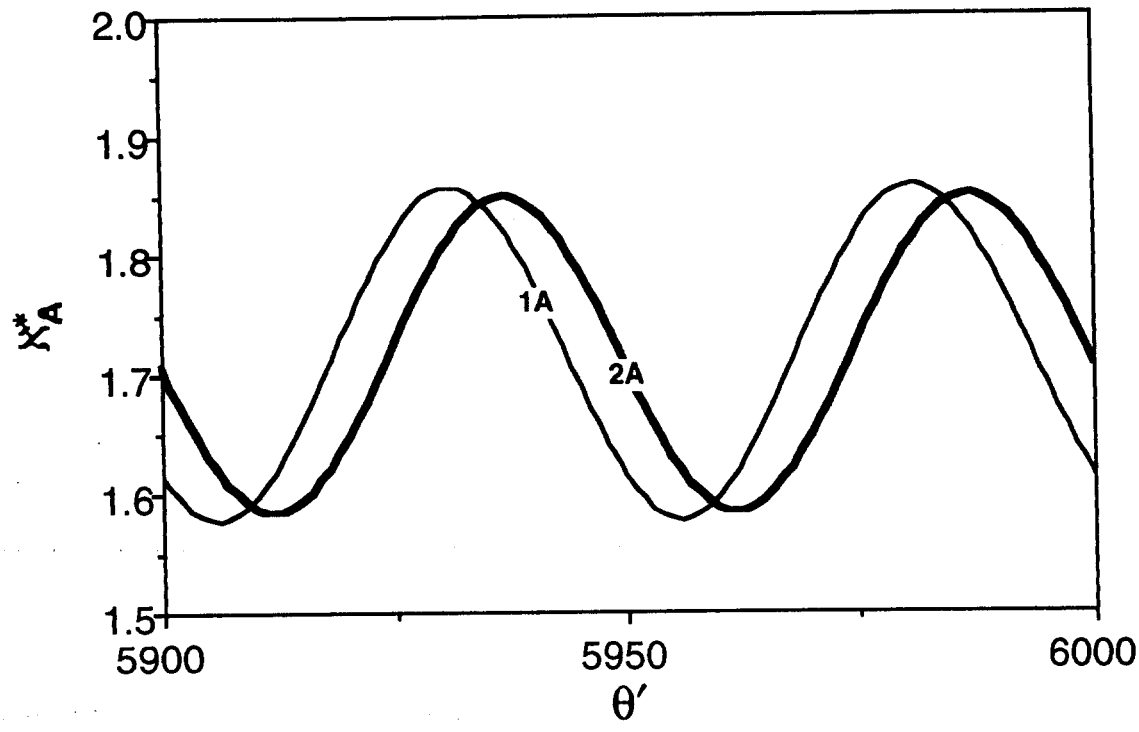


Figura 2.20.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^{\ell} = 30.3$; $R_B^{\ell} = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

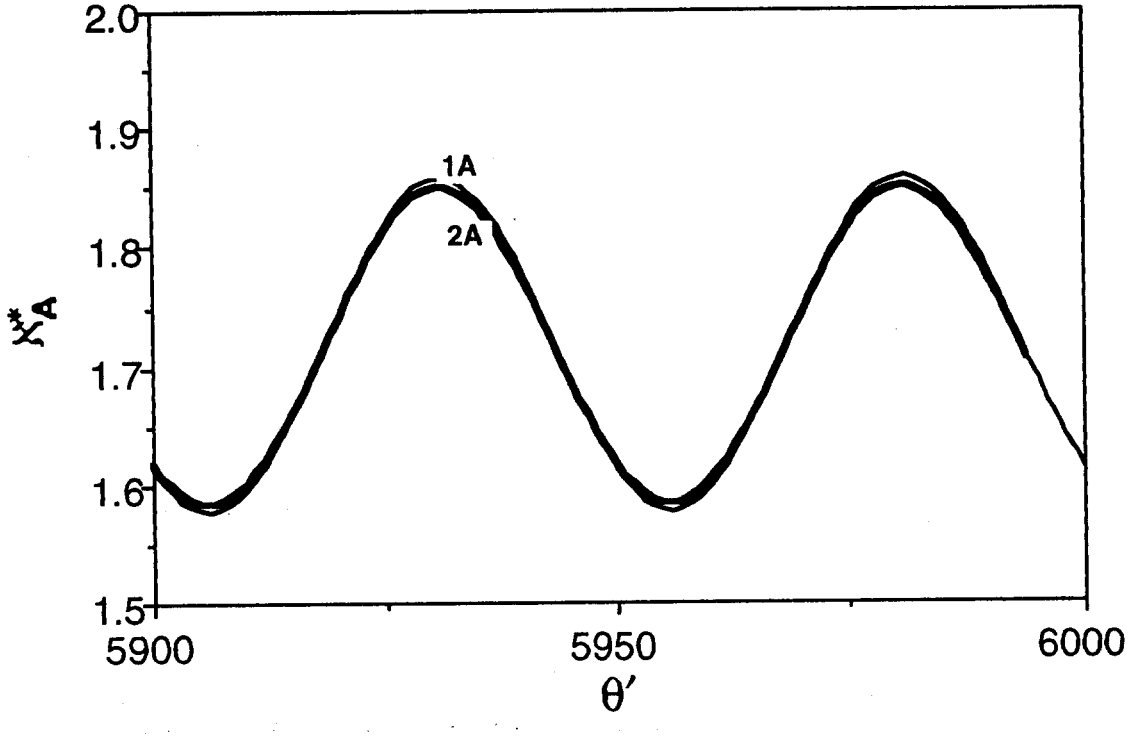


Figura 2.20.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 6$ e $\varphi_B = 5.7$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^{\ell} = 30.3$; $R_B^{\ell} = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

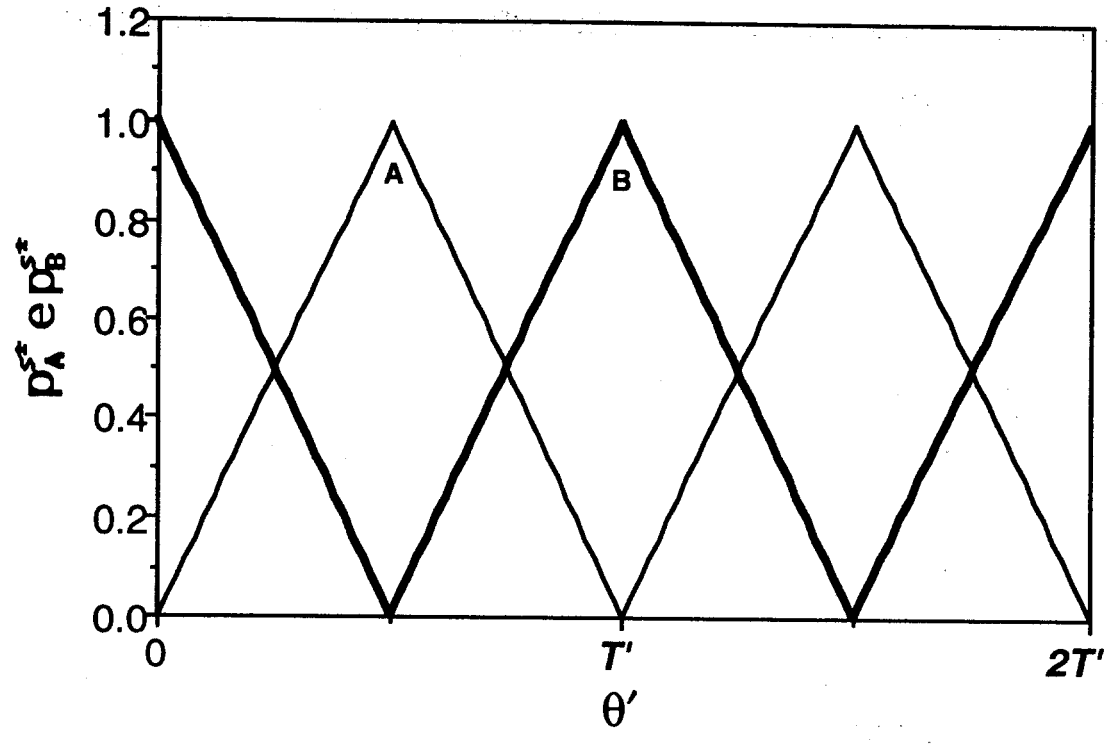


Figura 2.21.a - Perturbação na composição em forma de onda triangular: pressão parcial adimensional à superfície da partícula de adsorvente função do tempo adimensional.

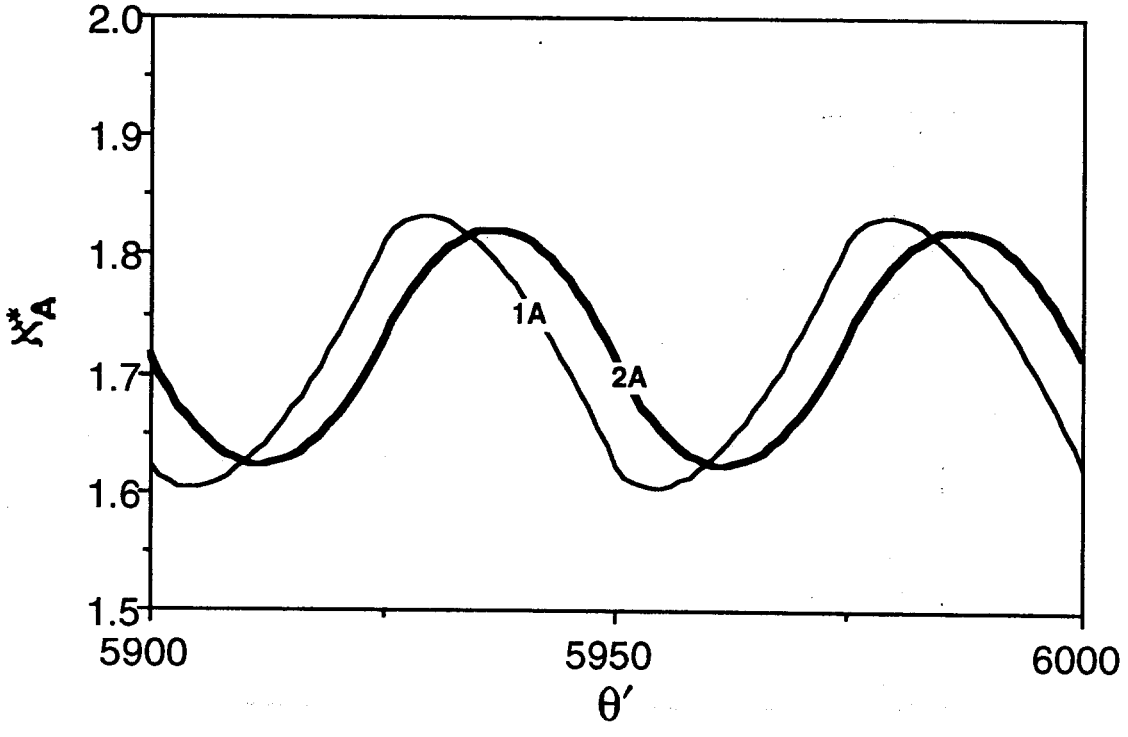


Figura 2.21.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma de onda triangular e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{ek} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^{\ell} = 30.3$; $R_B^{\ell} = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

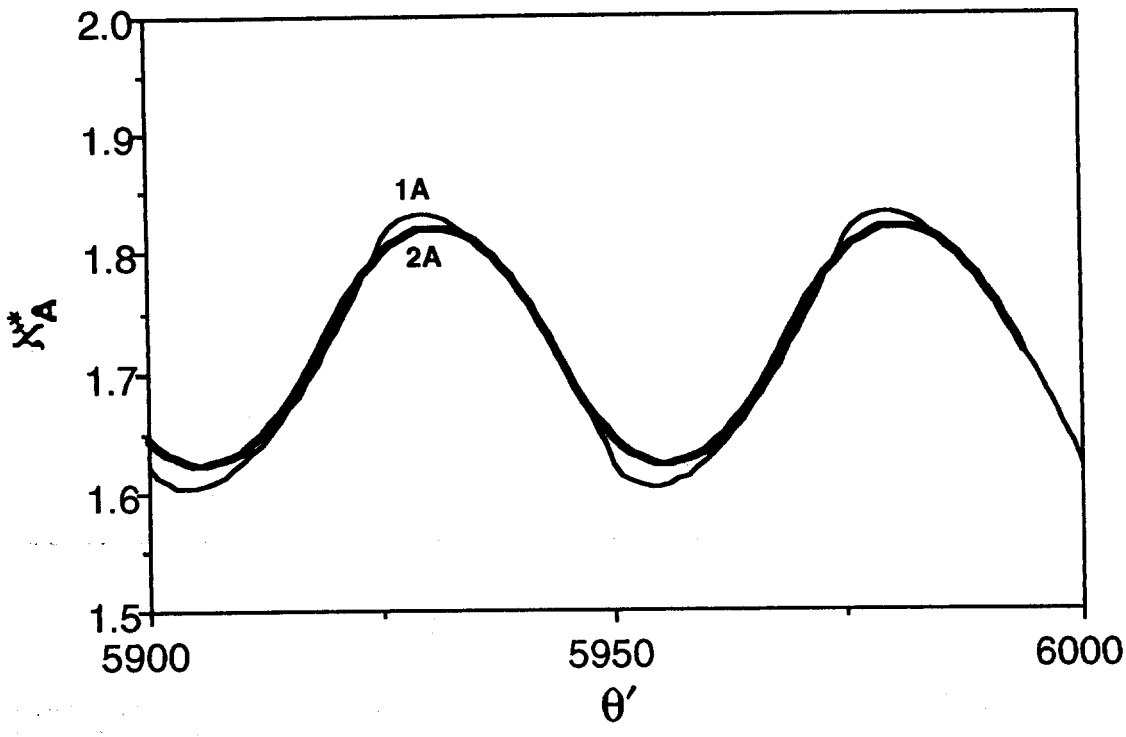


Figura 2.21.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma de onda triangular e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 6$ e $\varphi_B = 5.7$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^{\ell} = 30.3$; $R_B^{\ell} = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

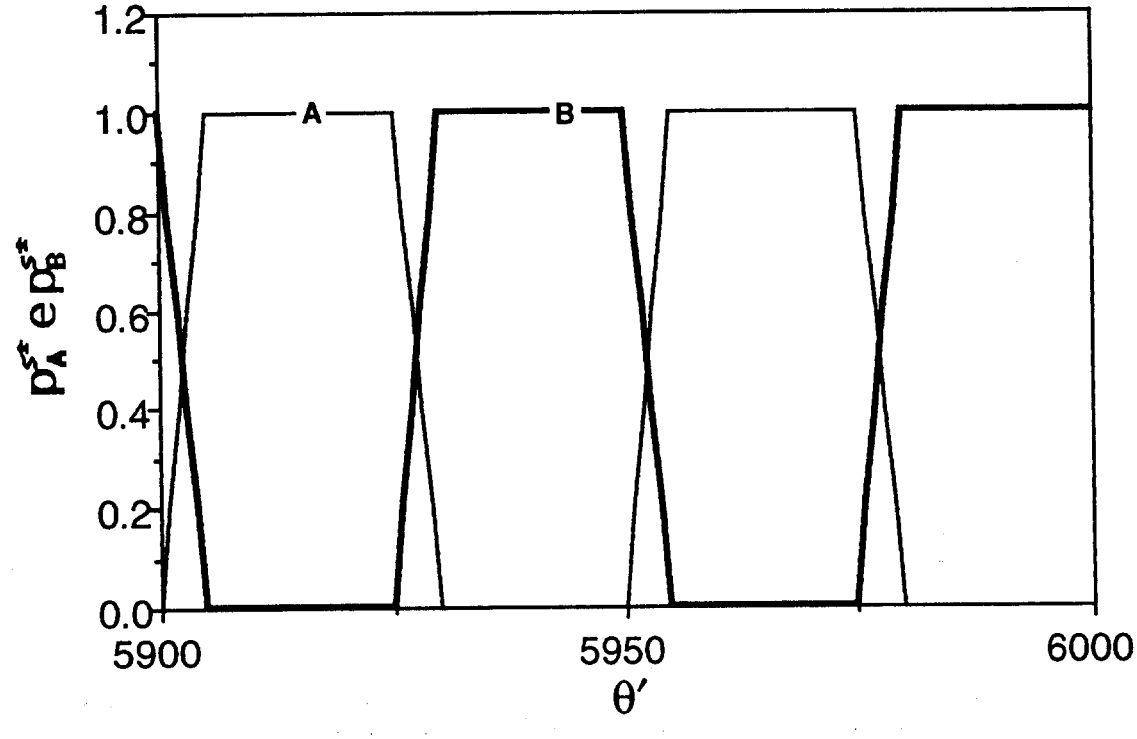


Figura 2.22.a - Perturbação imposta ao sistema: pressão parcial adimensional à superfície em função do tempo adimensional.

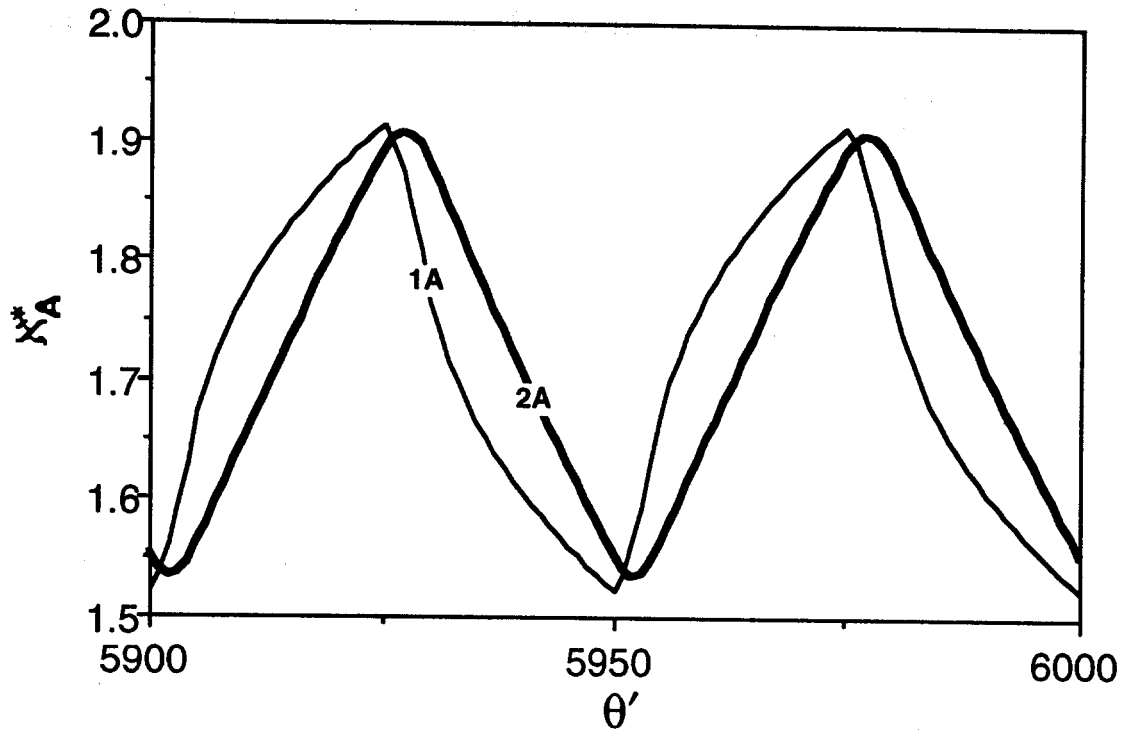


Figura 2.22.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma de onda quasi-quadrada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^{\ell} = 30.3$; $R_B^{\ell} = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

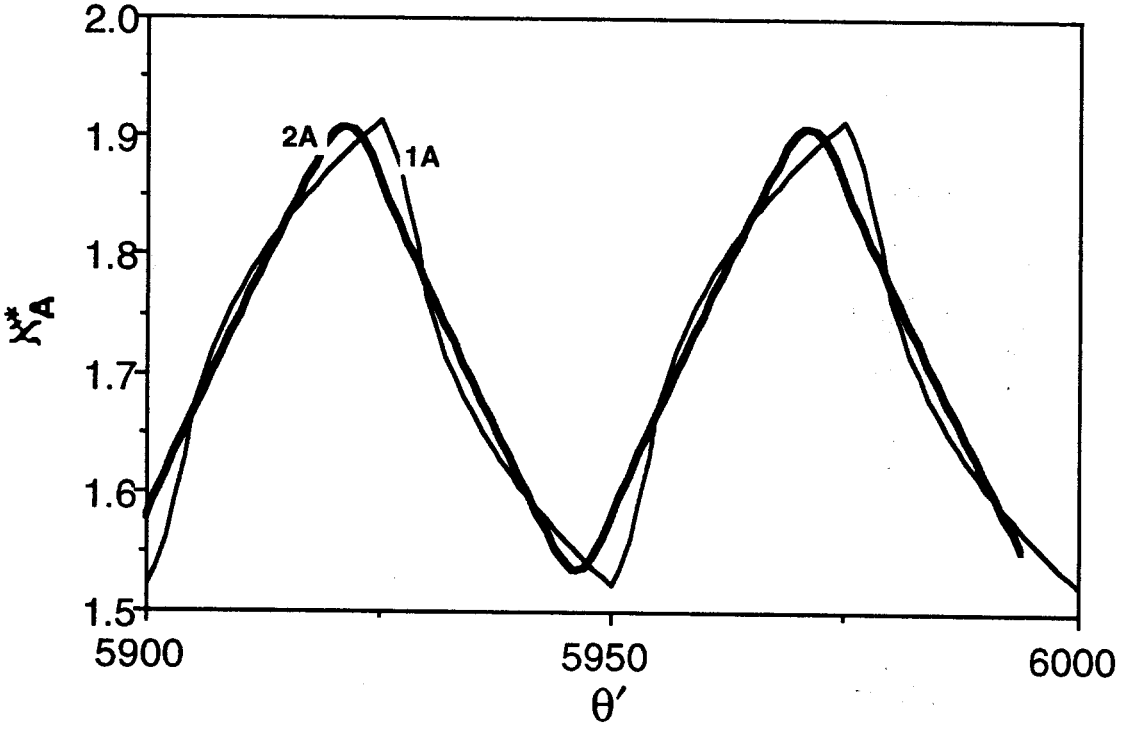


Figura 2.22.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma de onda quasi-quadrada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 6$ e $\varphi_B = 5.7$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^{\ell} = 30.3$; $R_B^{\ell} = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

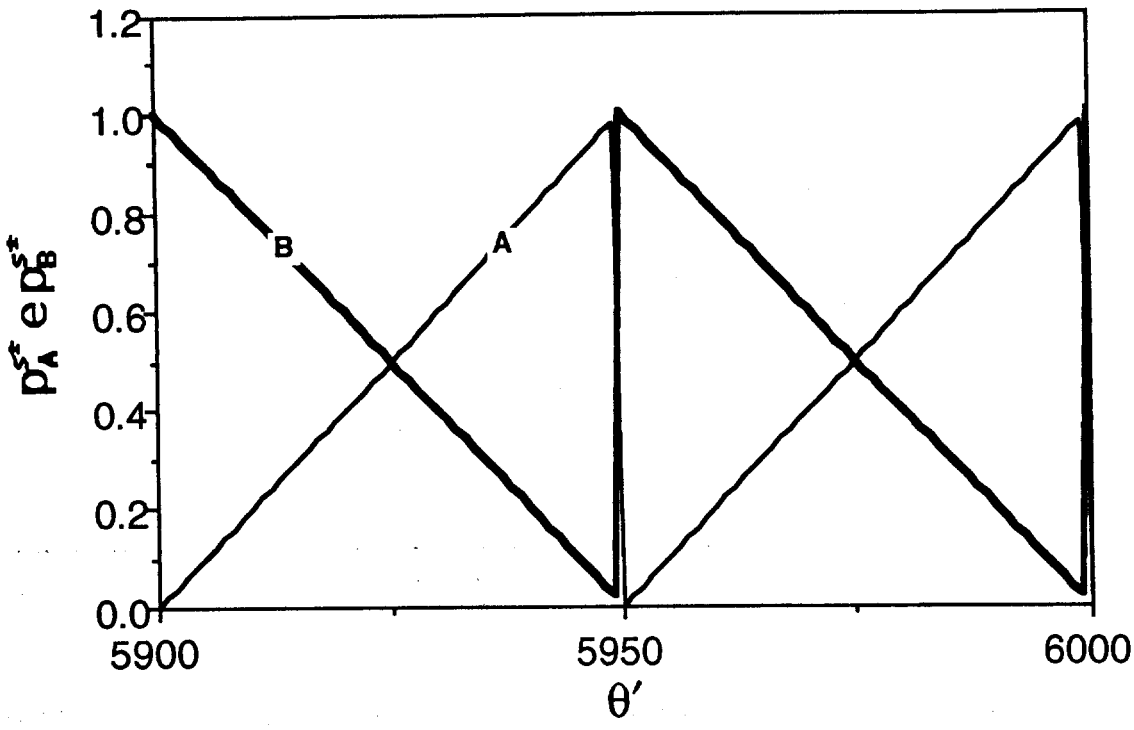


Figura 2.23.a - Perturbação imposta ao sistema: pressão parcial adimensional à superfície em função do tempo adimensional.

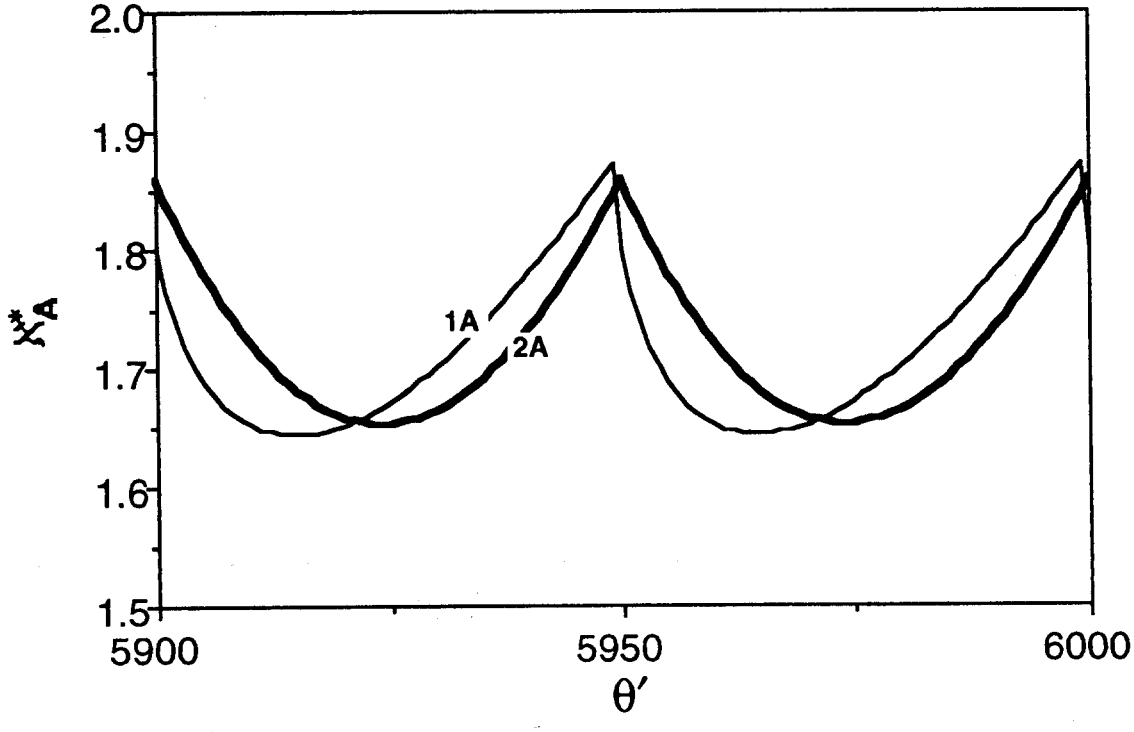


Figura 2.23.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma de onda dente de serra e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{ek} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^{\ell} = 30.3$; $R_B^{\ell} = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

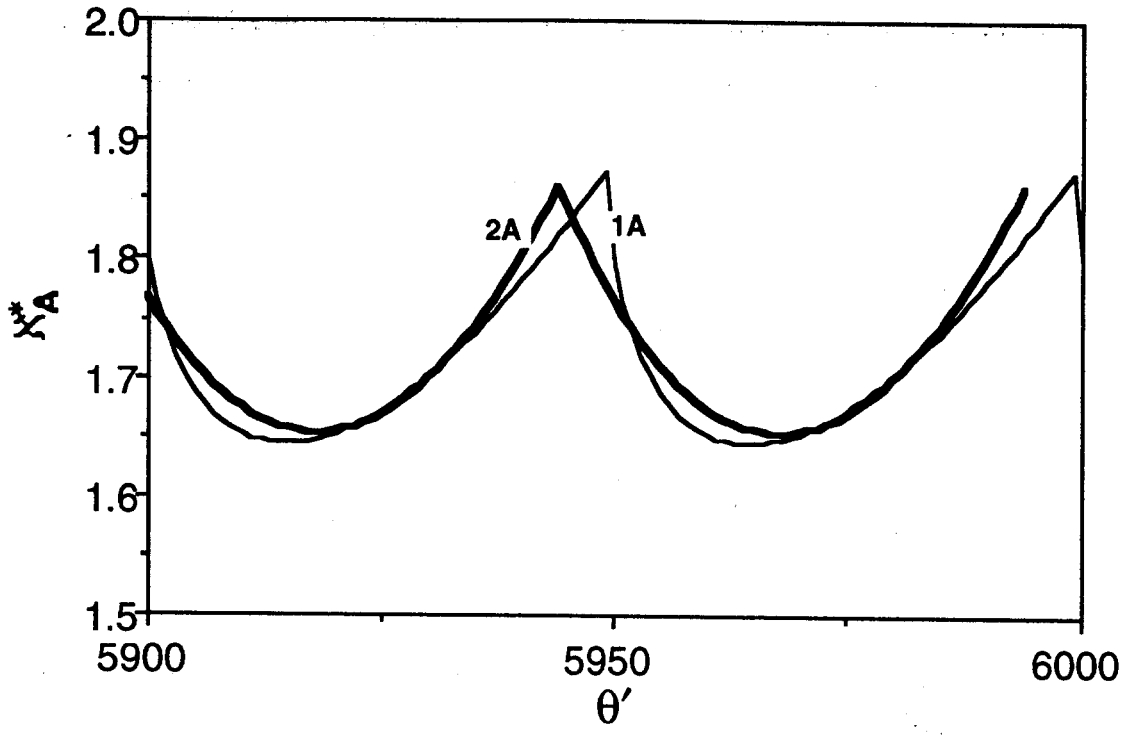


Figura 2.23.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma de onda dente de serra e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 6$ e $\varphi_B = 5.7$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R'_A = 30.3$; $R'_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 101.2$ e $\overline{\Omega}_B = 72.6$.

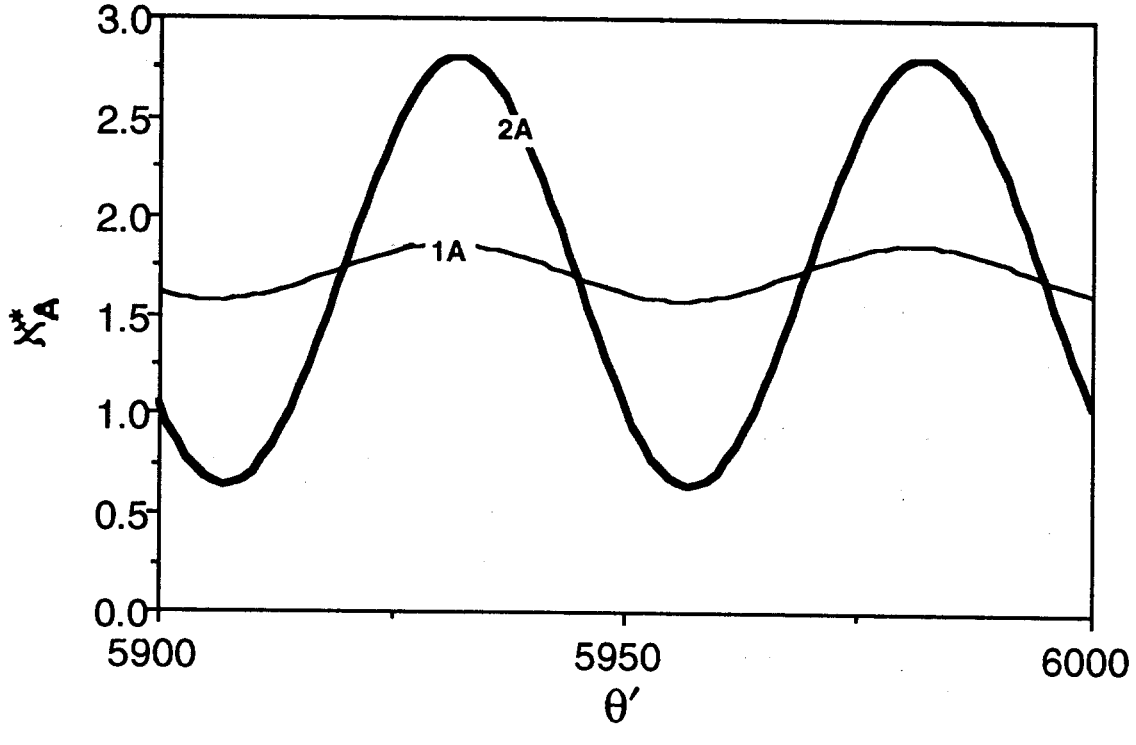


Figura 2.24 - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em forma sinusoidal e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R'_A = 30.3$; $R'_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 1050$ e $\overline{\Omega}_B = 650$.

nor. Isto mesmo podemos constatar da comparação das respostas à perturbação em onda quasi-quadrada, representada na figura 2.22.c, e à onda quadrada, representada na figura 2.18.d.

A pergunta agora é: que atraso φ está associado ao modelo LDFM?

Um estudo empírico levou-nos à seguinte conclusão: o desfasamento, para perturbação sinusoidal, é função de γ, ou, indirectamente de $\overline{\Omega}$. Este atraso é representável por,

$$\varphi = T\sum_{j=0}^{5} A_j \left(\ln \overline{\Omega}\right)^j \tag{2.108}$$

Na Tabela 2.3 são apresentados os valores empíricos do desfasamento para diferentes valores de γ, o erro percentual com que a equação de interpolação os representa e o desvio padrão σ_{n-1}. φ_{cal} é o desfasamento calculado através da função interpoladora, enquanto φ é o desfasamento obtido directamente das simulações.

Os coeficientes da expressão de interpolação (2.108), apresentados na Tabela 2.4, foram obtidos fazendo repetidas simulações para diferentes valores de γ. Por ser uma expressão interpoladora, os parâmetros desta equação são válidos dentro dos limites para os quais o ajuste foi feito, ou seja, para o intervalo $230 \leq \overline{\Omega} \leq 10.5$.

Tabela 2.3 - φ função de $\overline{\Omega}$.

$\overline{\Omega}$	φ (±0.01)	$\lvert\varphi - \varphi_{cal}\rvert/\varphi \times 100$
230.4	0.130	0.1
163.9	0.125	0.7
143.9	0.125	0.5
102.8	0.120	0.2
101.2	0.120	0.1
72.6	0.115	0.4
71.5	0.115	0.2
51.5	0.110	0.0
50.7	0.110	0.2
35.5	0.102	0.8
22.6	0.090	0.1
16.3	0.075	0.2
11.0	0.045	0.0
10.5	0.040	0.4
		$\sigma_{n-1} = 4.3\times10^{-4}$

Tabela 2.4 - Valores dos parâmetros, A_j da função de ajuste.

A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
-1.3856	1.5725	-0.68359	0.15162	-0.016948	7.6083×10^{-4}

Na figura 2.25 é apresentada a resposta dos dois modelos a uma perturbação em onda quadrada, idêntica à apresentada na figura 2.18.a, mas agora não simétrica. Neste caso, a parte superior/inferior do dente é 75% do período total da onda de A/B respectivamente. O valor de omega para este tipo de situações, deverá ser calculado como a média dos valores de omega para duas perturbações cujos semiperíodos sejam iguais à parte superior/inferior da onda perturbação:

$$\overline{\Omega} = \frac{\overline{\Omega}_{|T=0.75T_0} + \overline{\Omega}_{|T=0.25T_0}}{2} \tag{2.109}$$

onde T é o período ficticio usado no cálculo de $\overline{\Omega}$ (equação (2.110)) e T_o o período da perturbação. Embora uma perturbação deste tipo não seja muito usual nos processos periódicos de adsorção/dessorção, ela serve para demonstrar as potencialidades do método desenvolvido.

A resolução da equação (2.106) para diferentes valores de γ, permitiu-nos obter a Tabela 2.5, de valores do parâmetro $\overline{\Omega}$, do modelo. Na mesma Tabela 2.5 é ainda apresentado o erro relativo entre os valores de $\overline{\Omega}$ calculados e os obtidos através da função interpoladora, $\overline{\Omega}_{cal}$, e o desvio padrão, σ_{n-1}.

Tabela 2.5 - $\overline{\Omega}$ função de γ

γ	$\overline{\Omega}$	$\lvert\overline{\Omega} - \overline{\Omega}_{cal}\rvert / \overline{\Omega} \times 100$
1.0×10^{-4}	723	0.16
5.0×10^{-4}	322.5	0.28
1.0×10^{-3}	227.3	0.32
5.0×10^{-3}	100.0	0.49
1.0×10^{-2}	70.3	0.08
5.0×10^{-2}	30.9	2.3
1.0×10^{-1}	21.9	1.7
5.0×10^{-1}	12.0	8.7
5.0	10.0	8.7
10.0	9.87	4.7
		$\sigma_{n-1} = 0.79$

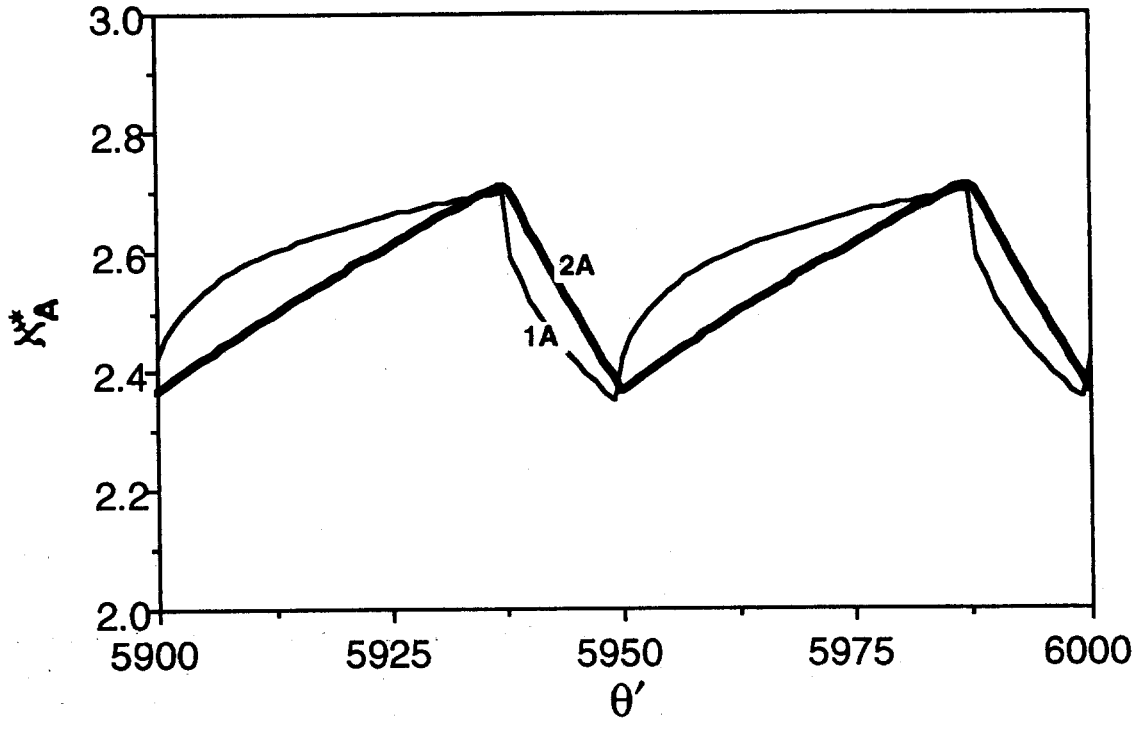


Figura 2.25.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda quadrada não simétrica e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R'_A = 30.3$; $R'_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 114.0$ e $\overline{\Omega}_B = 78.5$.

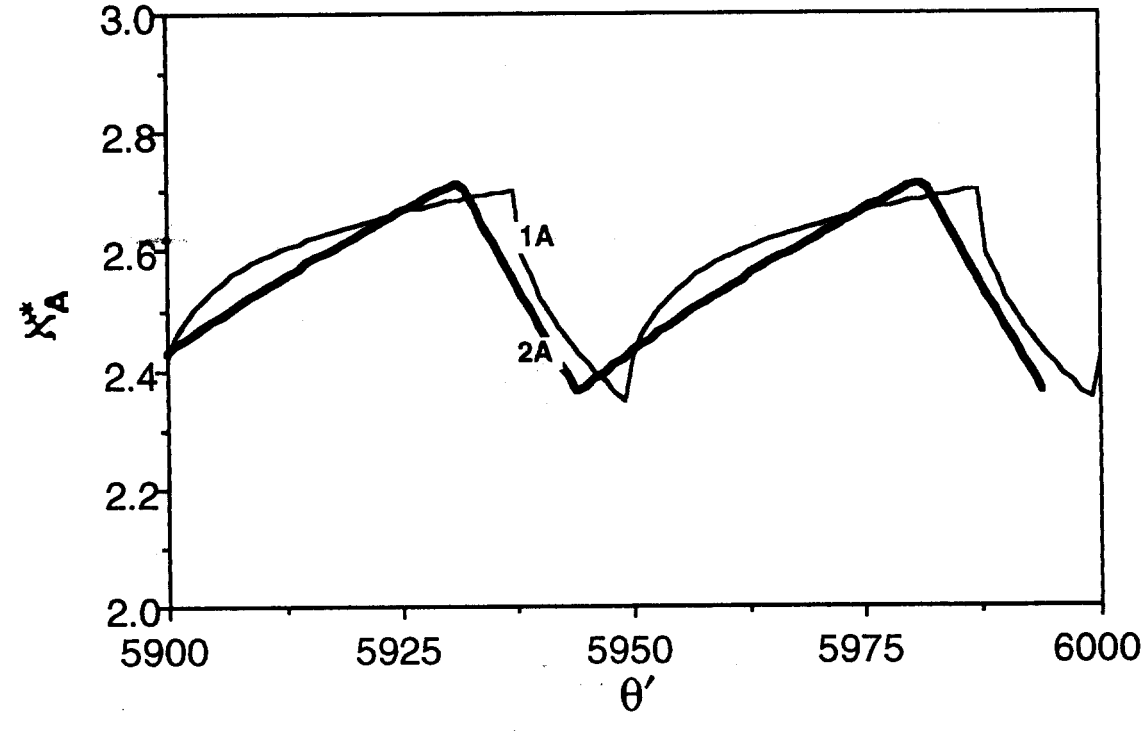


Figura 2.25.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda quadrada não simétrica e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 6.1$ e $\varphi_B = 5.8$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R'_A = 30.3$; $R'_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 114.0$ e $\overline{\Omega}_B = 78.5$.

A função interpoladora encontrada apresenta a seguinte forma:

$$\overline{\Omega} = \sum_{j=0}^{5} B_j (-\ln \gamma)^j \tag{2.110}$$

em que os parâmetros B_j são dados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Valor dos parâmetros da função de ajuste – B_j

B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
9.7196	0.51629	1.6243	0.35468	-0.08878	0.014052

O desenvolvimento anterior seria de pequeno interesse se o modelo da força directriz linear modificado não fosse generalizável para outros tipos de isotérmicas, nomeadamente as de Langmuir bicomponente.

As equações de balanço material ao fluido intraparticular, eq. (2.87), têm solução analítica porque as isotérmicas usadas são lineares. Para isotérmicas de Langmuir bicomponente, as equações de balanço material vêm não-lineares e ligadas, tornando a sua resolução analítica aparentemente impossivel. Usando os métodos perturbativos é possivel chegar a uma solução de grau zero para estas equações, cuja expressão coincide com as equações de balanço para isotérmicas lineares. Empiricamente foi, contudo, possivel chegar a uma nova expressão para γ, de tal forma que o modelo LDFM continua a produzir curvas de fluxo molar que coincidem, a menos de um erro, com as previstas pelo DGM:

• Isotérmicas lineares:

$$\gamma_i = 2\alpha_i s \quad \text{com} \quad i \in \{A, B\} \tag{2.111}$$

onde,

$$\alpha_A = \frac{R_{gk}/R_{kk}}{1+R_A^{\ell}} \quad \text{e} \quad \alpha_B = \frac{R_{gk}}{1+R_B^{\ell}}$$

$$s = \frac{T}{2}$$

• Isotérmicas de Langmuir bicomponente:

$$\gamma_i = 2\alpha_i s \quad \text{com} \quad i \in \{A, B\} \tag{2.112}$$

onde,

$$\alpha_A = \frac{R_{gk}/R_{kk}}{1+\dfrac{R_A^Q}{1+R_A^k \hat{p}_A^* + R_B^k \hat{p}_B^*}} \quad \text{e} \quad \alpha_B = \frac{R_{gk}}{1+\dfrac{R_B^Q}{1+R_A^k \hat{p}_A^* + R_B^k \hat{p}_B^*}}$$

$$s = \frac{T}{2}$$

Para perturbação na composição (A e B desfasadas de 180°), $\hat{p}_i^* = p_{i_{max}}^* + p_{i_{min}}^*$ e $\hat{p}_j^* = 0$; para perturbação na pressão total (A e B em fase), $\hat{p}_i^* = p_{i_{max}}^* + P_{min}^*$ e $\hat{p}_j^* = p_{j_{max}}^* + P_{min}^*$. As pressões máxima (*max*) e mínima (*min*) referem-se às ondas de perturbação.

A equação (2.108) do cálculo do desfasamento, é ainda válida para isotérmicas de Langmuir bicomponente.

Nas figuras 2.26 a 2.28 são comparados os dois modelos para perturbações desfasadas de 180° (perturbações na composição), respectivamente em onda quadrada, onda sinusoidal e onda triangular, para isotérmicas de Langmuir bicomponente. As ondas de perturbação continuam a ser as representadas nas figuras 2.18.a, 2.20.a e 2.21.a respectivamente, sendo o período $T' = 50$. Nas figuras 2.29 a 2.31 os dois modelos são comparados para perturbações em fase (perturbações na pressão total), ainda em onda quadrada, onda sinusoidal e onda triangular. As ondas de perturbação são representadas nas figuras 2.29.a, 2.30.a e 2.31.a respectivamente, continuando o período a ser $T' = 50$. Na figura 2.32 a perturbação é ainda em onda quadrada em fase, mas as pressões máximas e mínimas são diferentes para A e B, conforme podemos ver na figura 2.32.a. Na figura 2.33 a perturbação é em forma de onda quadrada modificada, com perturbação na composição e na pressão total, figura 2.32.a. Com este conjunto de simulações pretende-se mostrar as capacidades preditivas do modelo LDFM em relação ao fluxo cumulativo e por comparação com o DGM. É possivel constatar que para os três tipos de diferentes de ondas de perturbação e perturbação na composição, na pressão total e mista (composição + pressão total) o modelo desenvolvido prevê correctamente o fluxo cumulativo. A correcção do desfasamento relativa ao modelo LDFM é fundamental na obtenção dessa previsão.

A aproximação do DGM feita pelo modelo LDFM para isotérmicas de Langmuir bicomponente, é assim comparável à mesma aproximação mas para isotérmicas lineares. A dificuldade acrescida pelo uso de isotérmicas de Langmuir bicomponente, relaciona-se com a dependência do transporte de massa das duas ondas de perturbação A e B e não apenas duma como sucedia para isotérmicas lineares: o transporte de A deixa de depender apenas da onda de perturbação de A para depender também da onda de perturbação de B.

5.2 Região difusão molecular controlante

Na região de difusão molecular controlante, a expressão do fluxo molar do DGM reduz-se a:

$$N_i = -\frac{1}{\Re T} \frac{D_{ij}^o}{p_i \sqrt{\frac{M_i}{M_j}} + p_j} \frac{\partial p_i}{\partial r} - \frac{p_i}{\Re T} \frac{B_o}{\mu_M} \frac{\partial P}{\partial r} \qquad (2.113)$$

Como foi referido no ponto 4.1.1, nesta região o escoamento viscoso é sempre importante. A primeira parcela da equação (2.113) é idêntica à expressão para o fluxo molar na região de difusão de Knudsen controlante quando o escoamento viscoso desprezável, equação

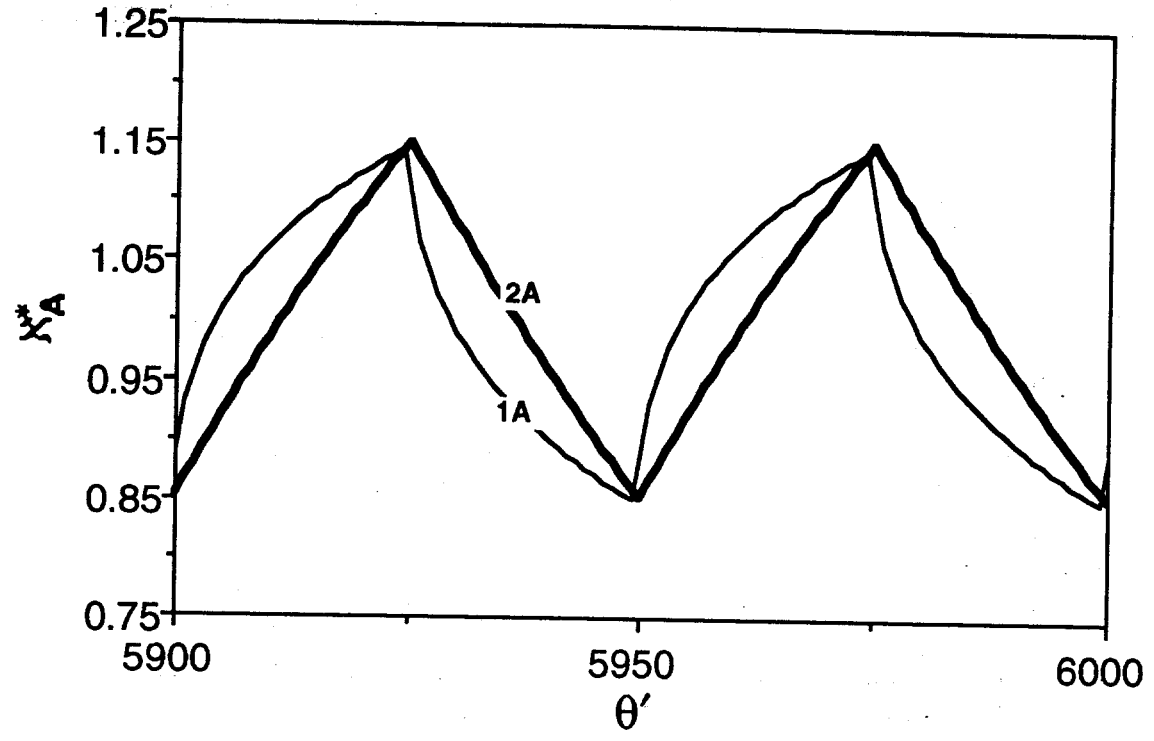


Figura 2.26.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda quadrada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 72.6$ e $\overline{\Omega}_B = 60.3$.

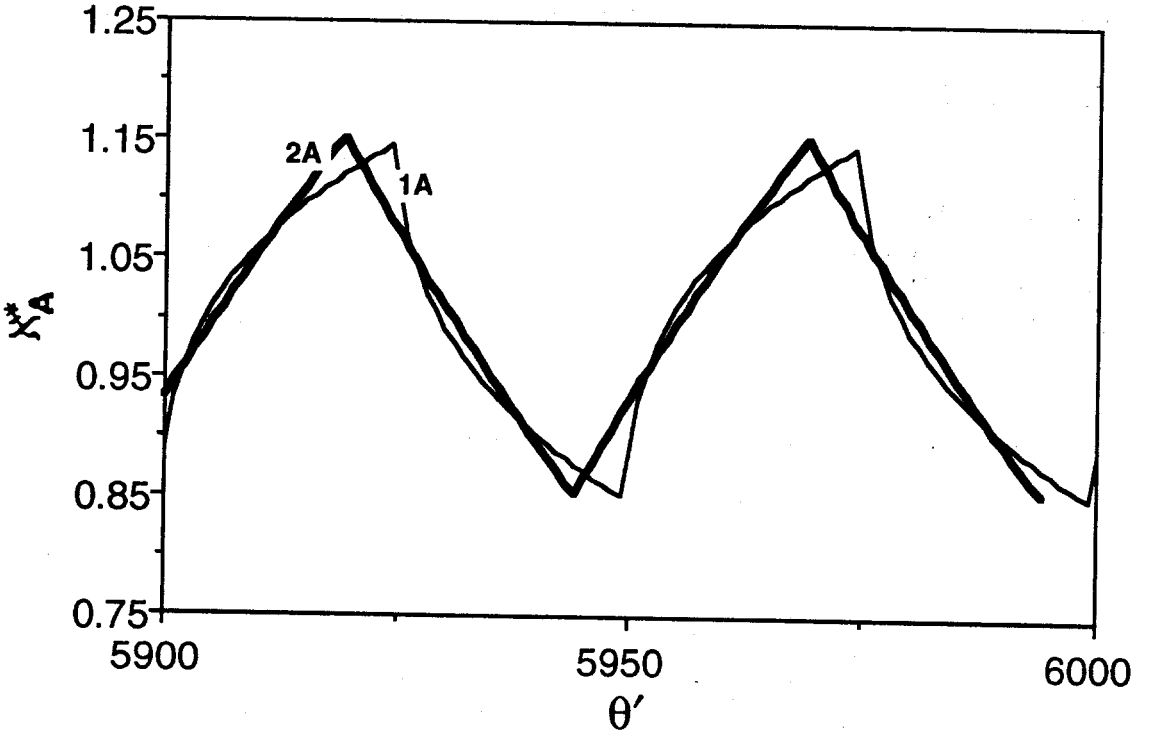


Figura 2.26.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda quadrada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.8$ e $\varphi_B = 5.6$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 72.6$ e $\overline{\Omega}_B = 60.3$.

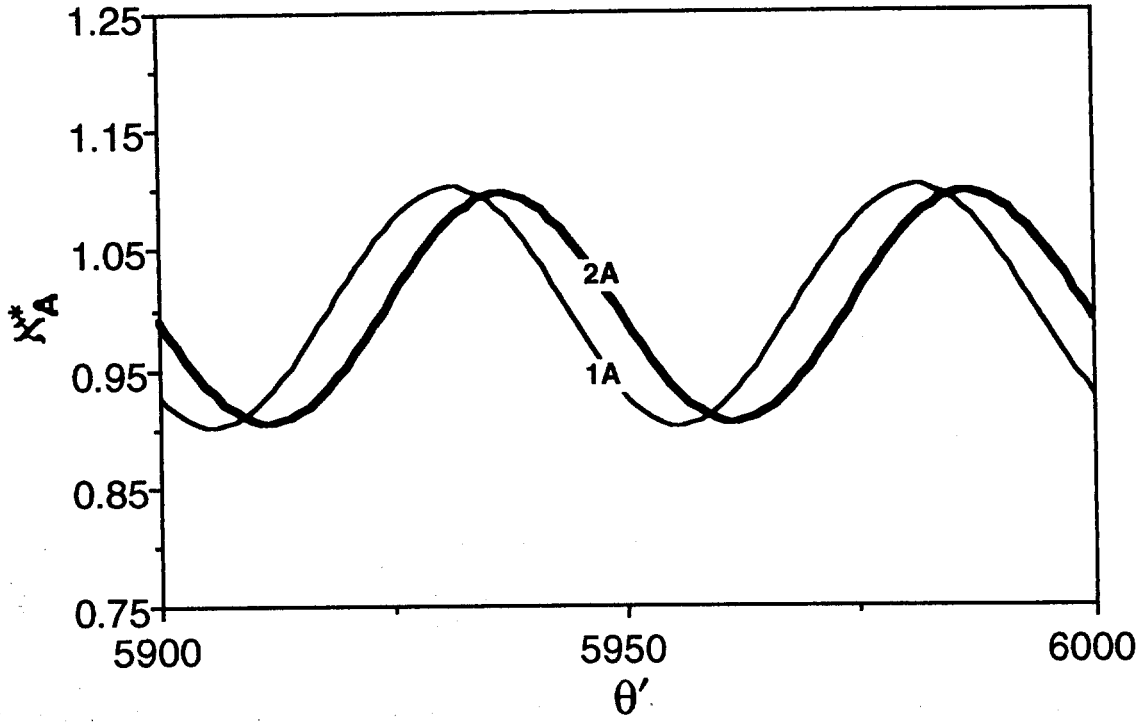


Figura 2.27.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 72.6$ e $\overline{\Omega}_B = 60.3$.

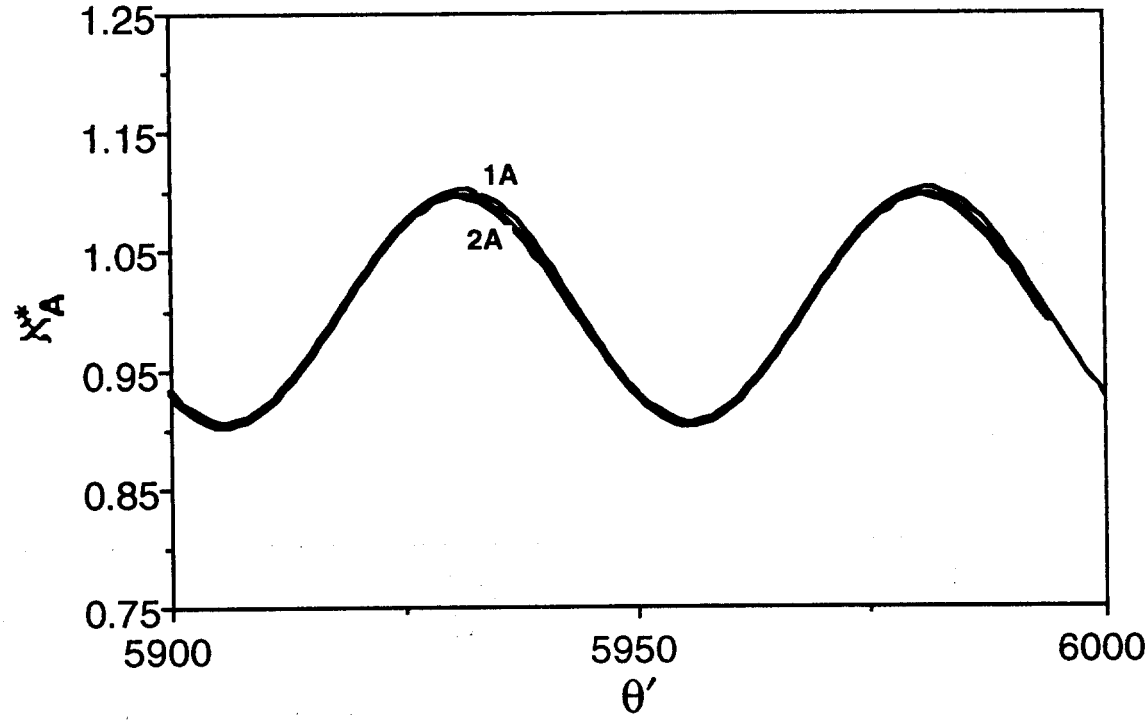


Figura 2.27.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.8$ e $\varphi_B = 5.6$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 72.6$ e $\overline{\Omega}_B = 60.3$.

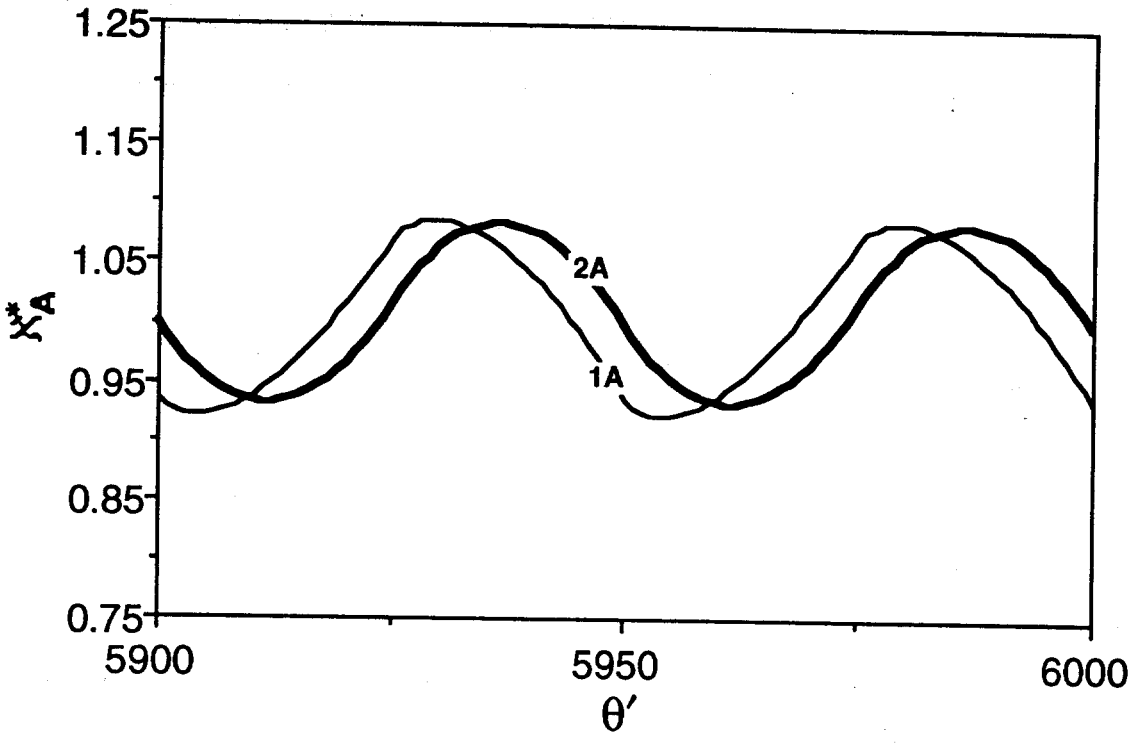


Figura 2.28.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda triangular e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R^t_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^t_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 72.6$ e $\overline{\Omega}_B = 60.3$.

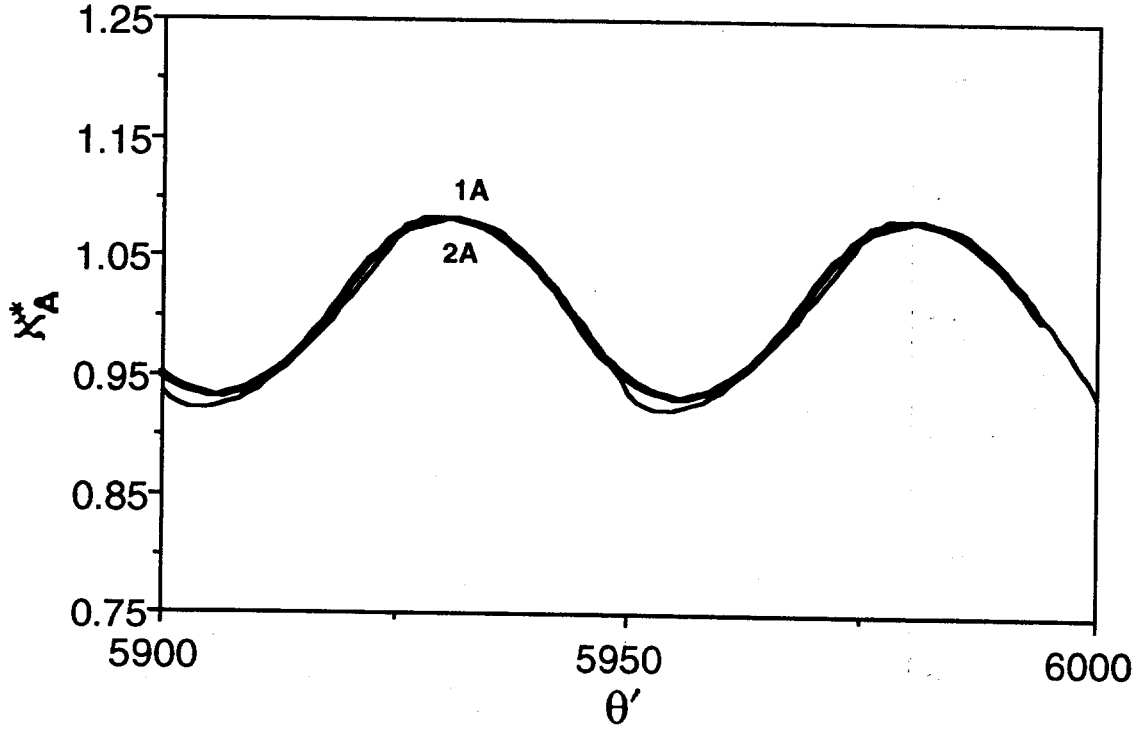


Figura 2.28.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda triangular e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.8$ e $\varphi_B = 5.6$. DGM.(1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R^t_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^t_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 72.6$ e $\overline{\Omega}_B = 60.3$.

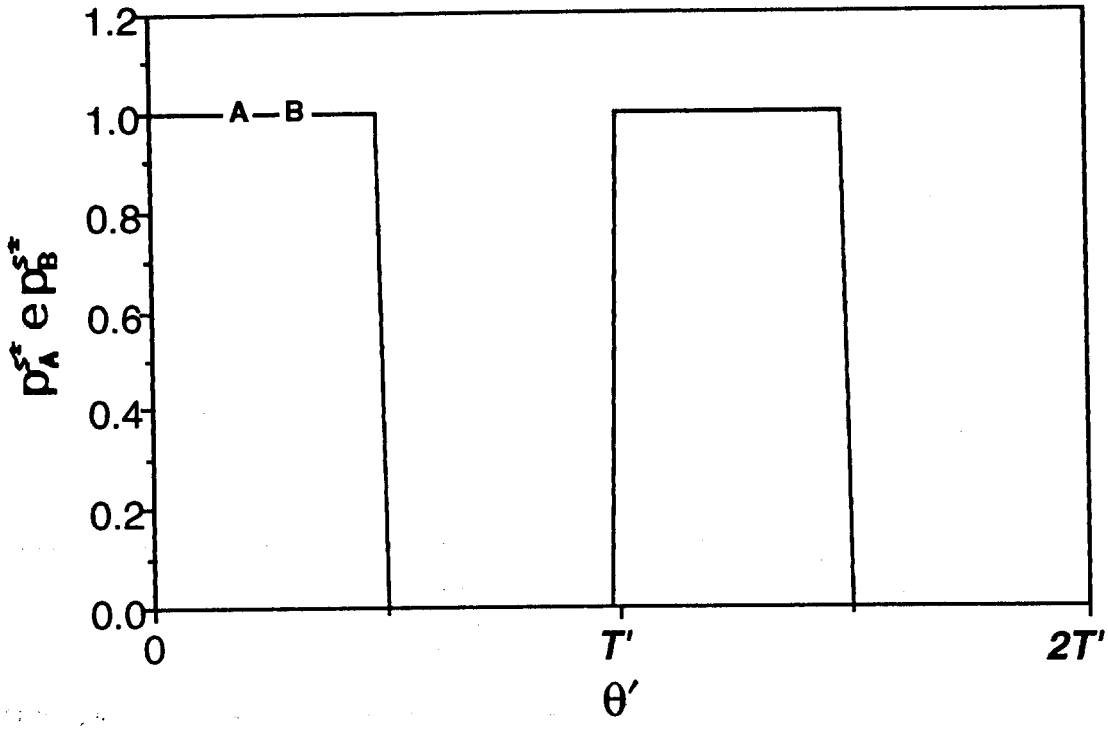


Figura 2.29.a - Perturbação na pressão total em forma de onda quadrada: pressão parcial adimensional à superfície da partícula de adsorvente, função do tempo adimensional.

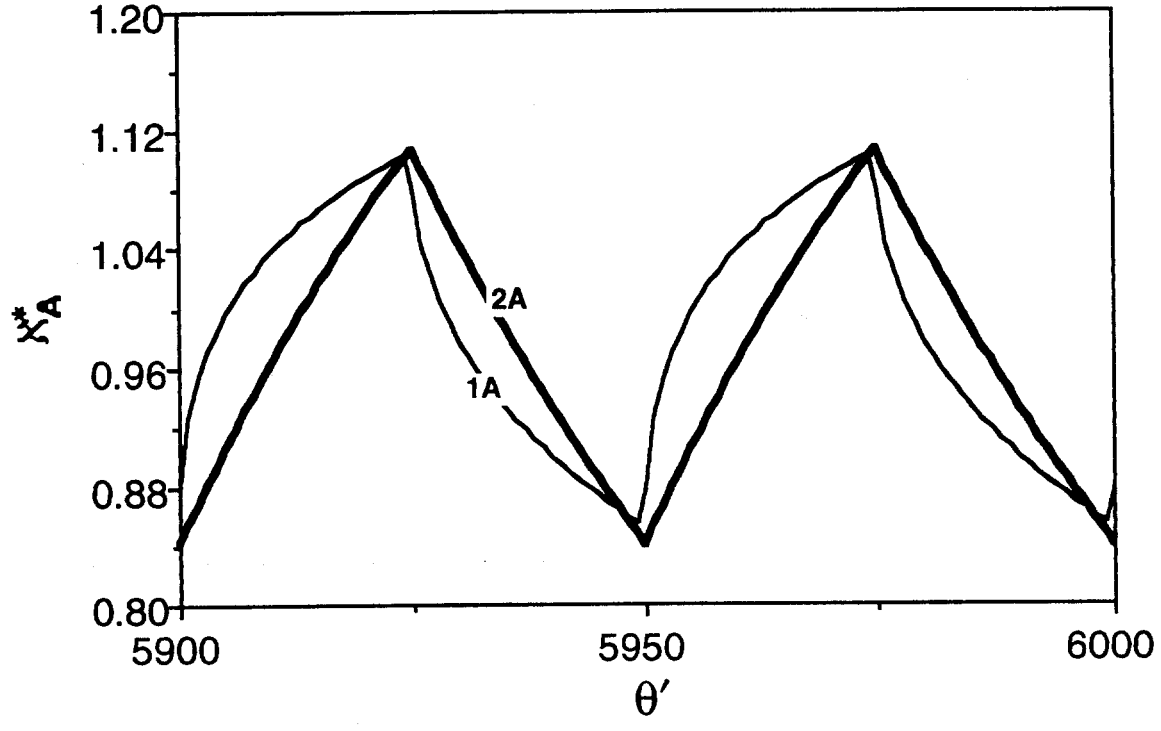


Figura 2.29.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 65.5$ e $\overline{\Omega}_B = 48.2$.

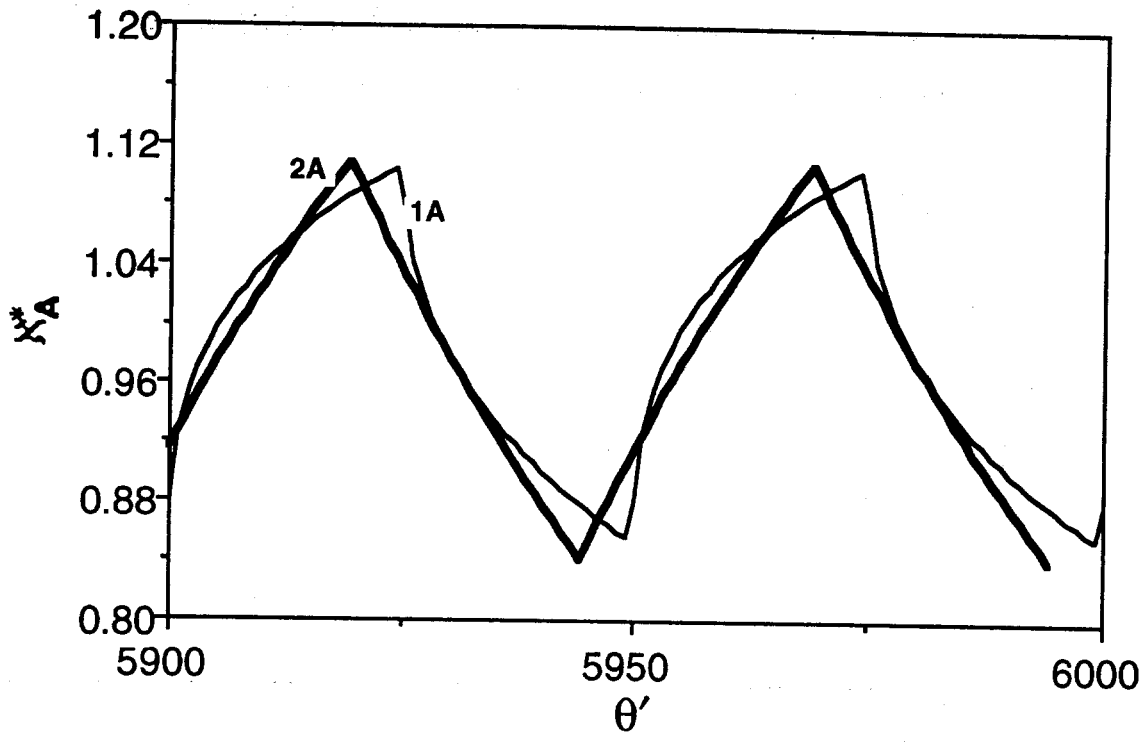


Figura 2.29.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.7$ e $\varphi_B = 5.4$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 65.5$ e $\overline{\Omega}_B = 48.2$.

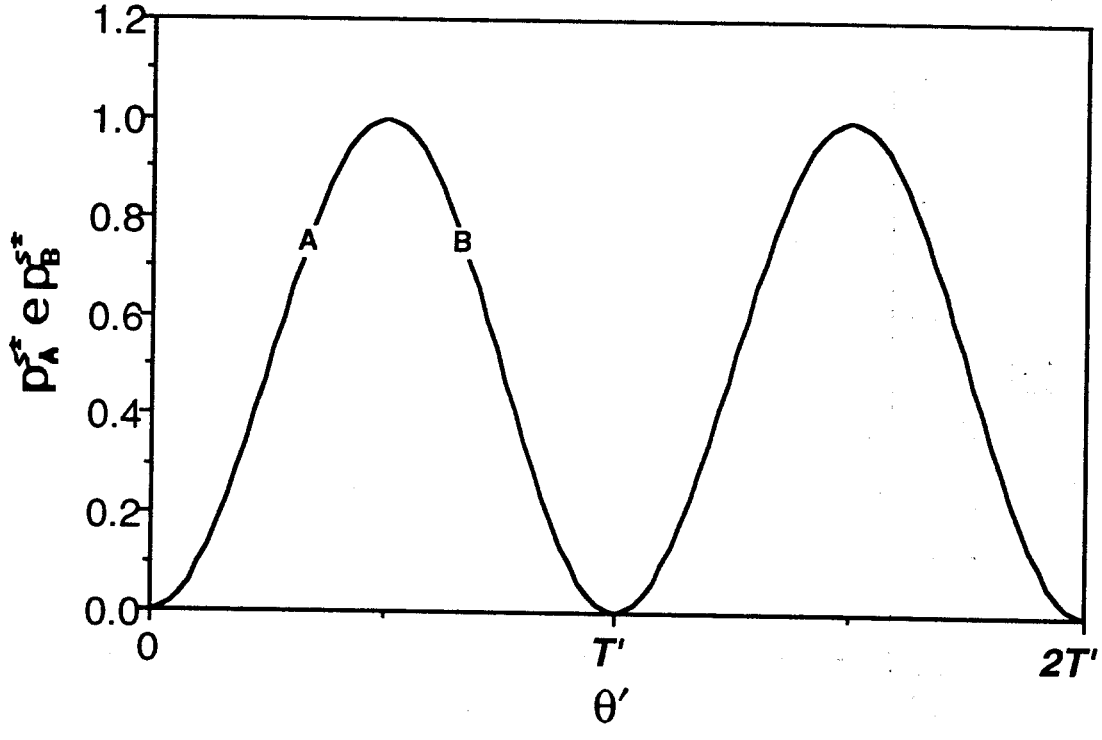


Figura 2.30.a - Perturbação na pressão total em forma de onda sinusoidal: pressão parcial adimensional à superfície da partícula de adsorvente, função do tempo adimensional.

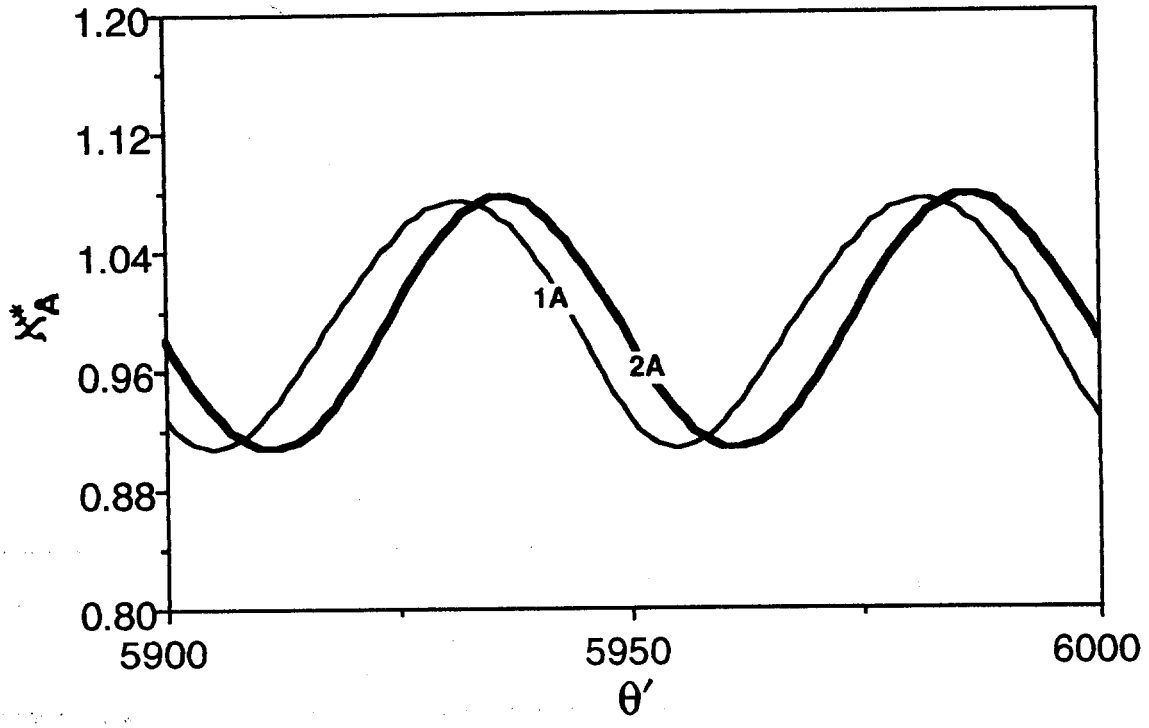


Figura 2.30.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda sinusoidal e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 65.5$ e $\overline{\Omega}_B = 48.2$.

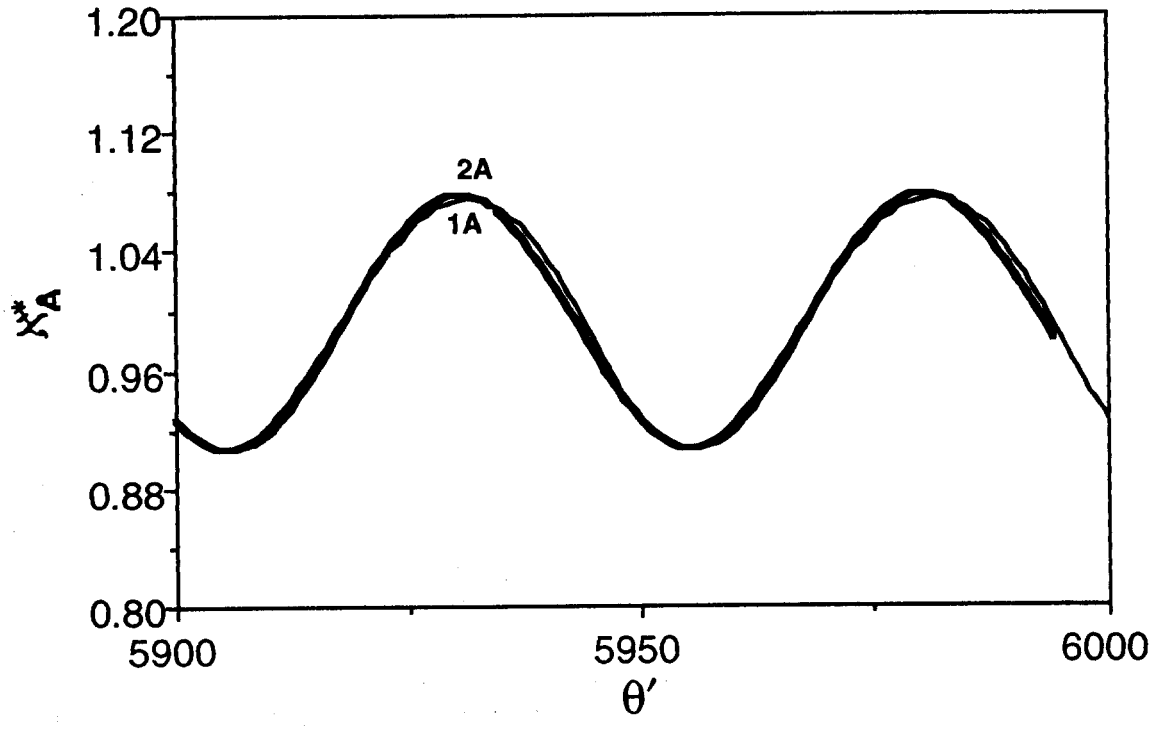


Figura 2.30.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda sinusoidal e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.7$ e $\varphi_B = 5.4$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 65.5$ e $\overline{\Omega}_B = 48.2$.

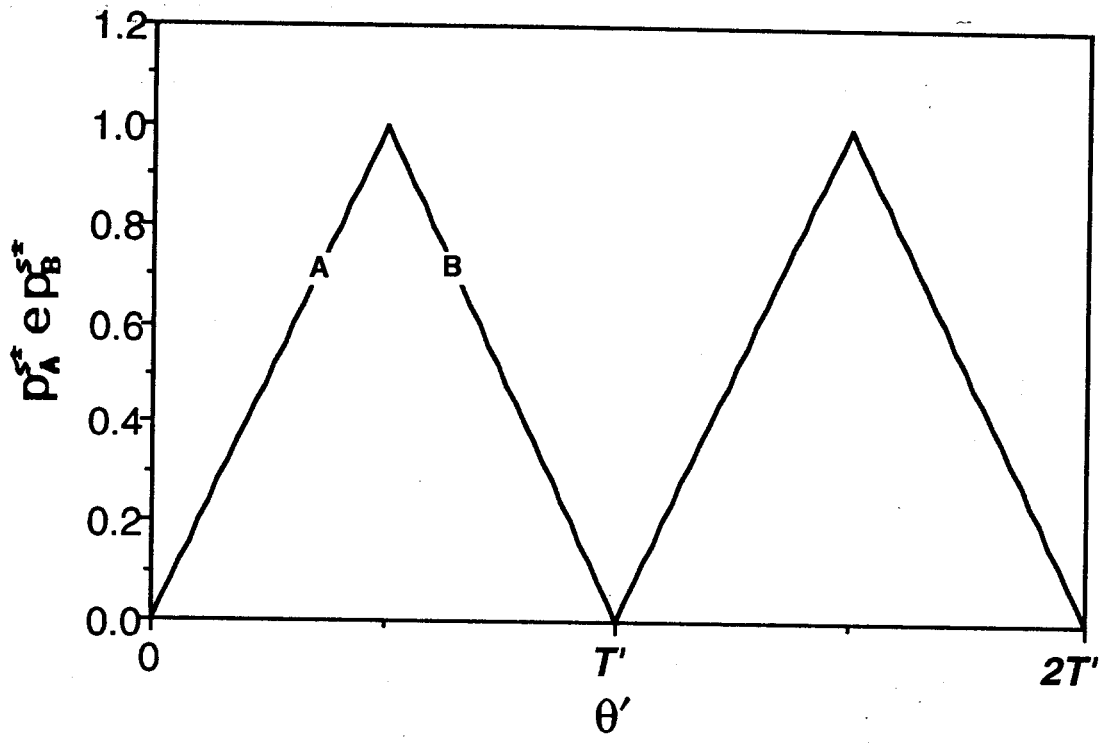


Figura 2.31.a - Perturbação na pressão total em forma de onda triangular: pressão parcial adimensional à superfície da partícula de adsorvente, função do tempo adimensional.

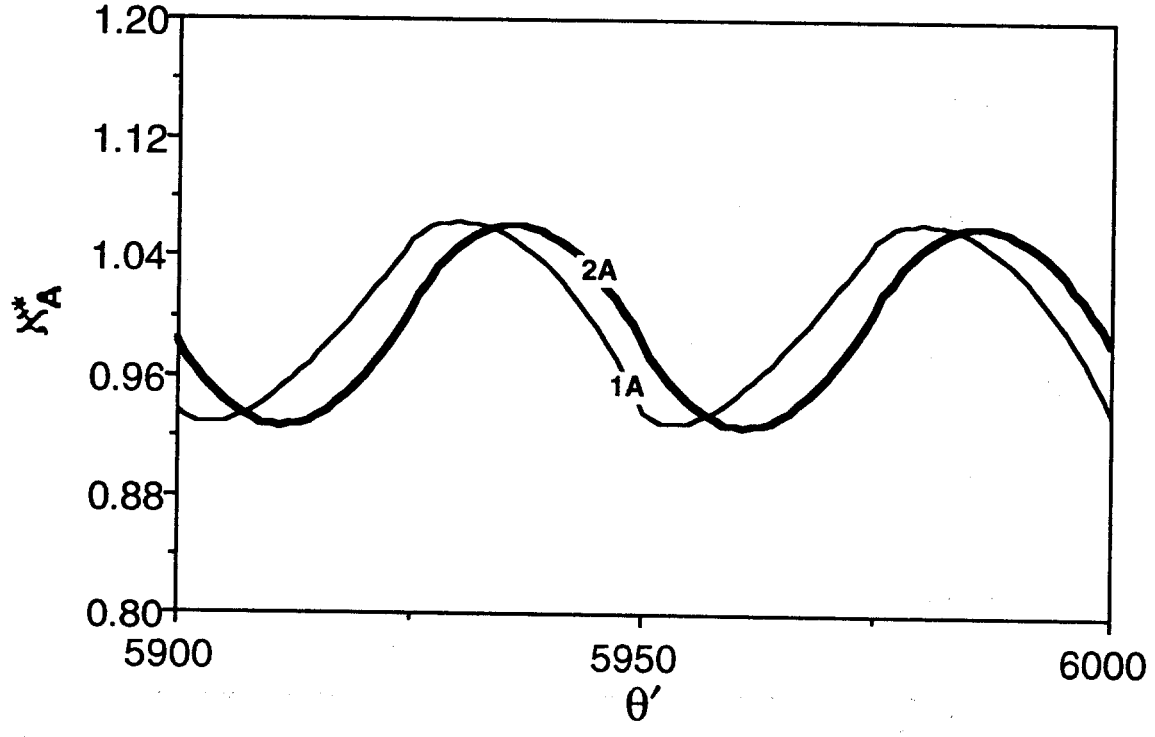


Figura 2.31.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda triangular e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 65.5$ e $\overline{\Omega}_B = 48.2$.

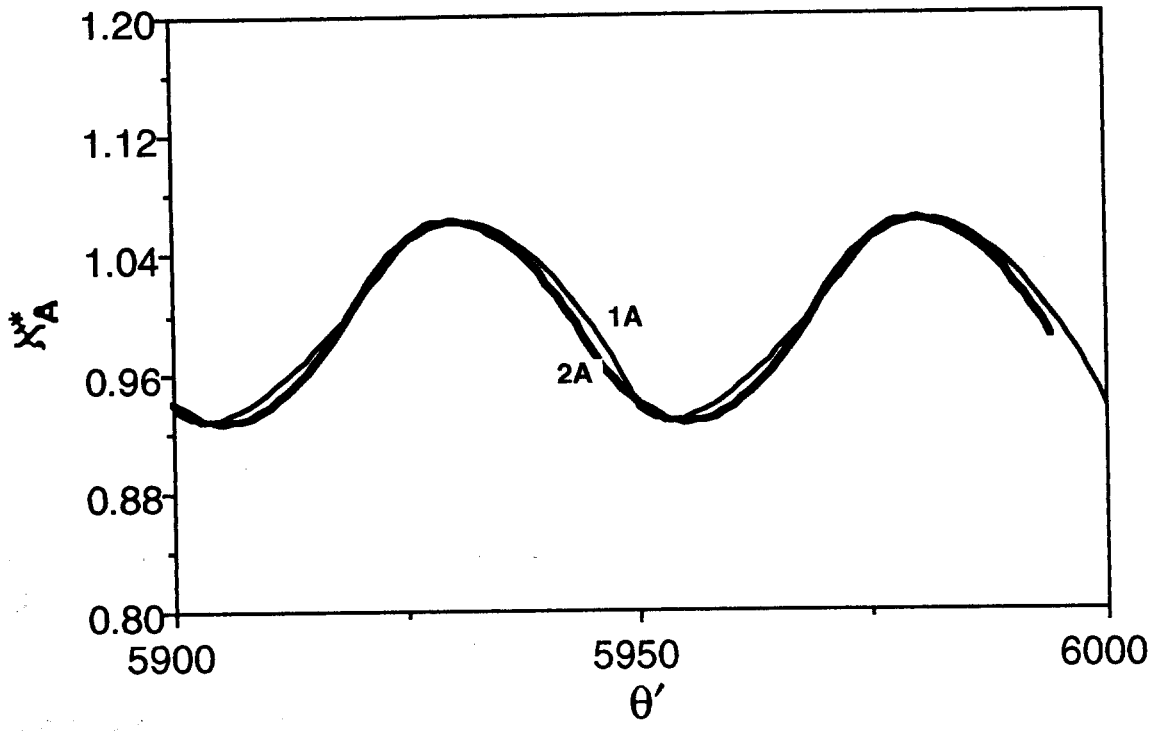


Figura 2.31.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda triangular e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.7$ e $\varphi_B = 5.4$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 65.5$ e $\overline{\Omega}_B = 48.2$.

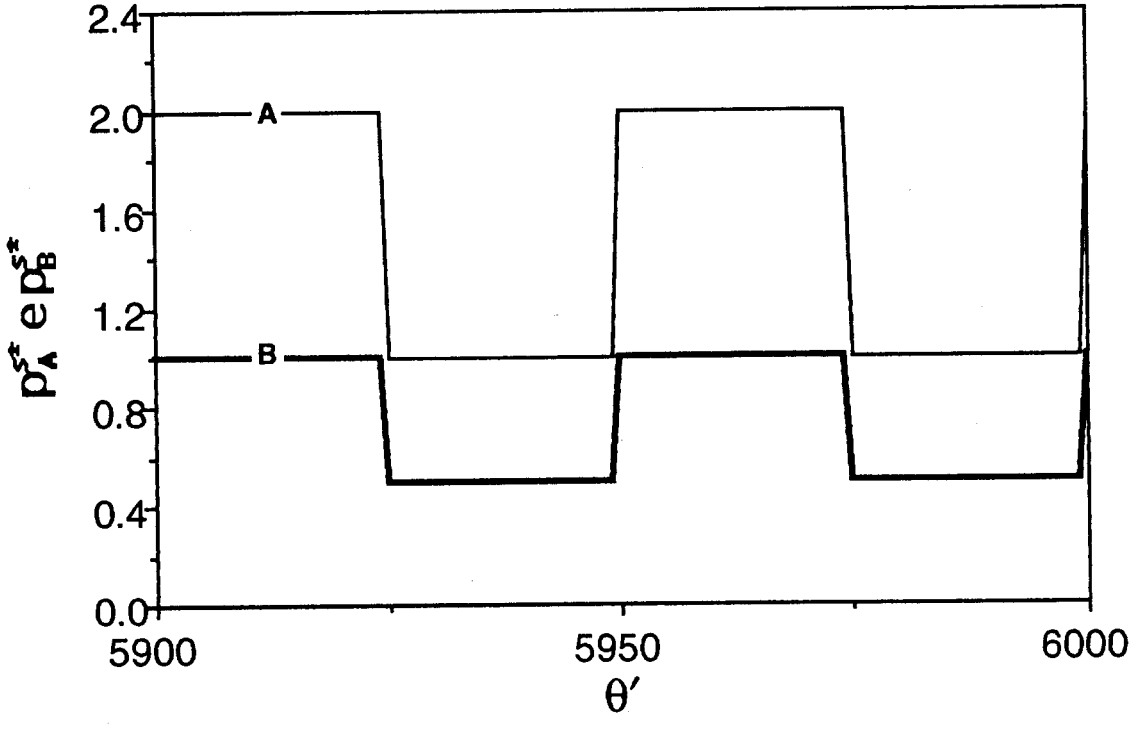


Figura 2.32.a - Perturbação imposta ao sistema: pressão parcial adimensional à superfície em função do tempo adimensional.

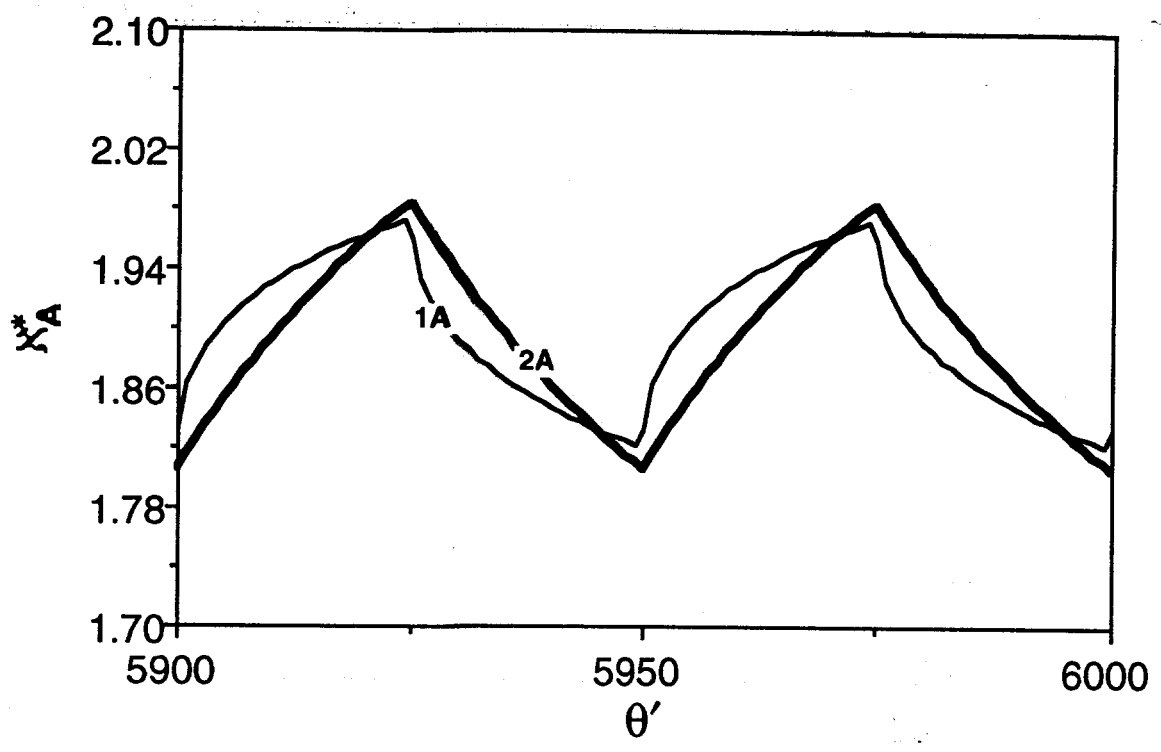


Figura 2.32.b- Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada modificada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{lk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 45.5$ e $\overline{\Omega}_B = 34.6$.

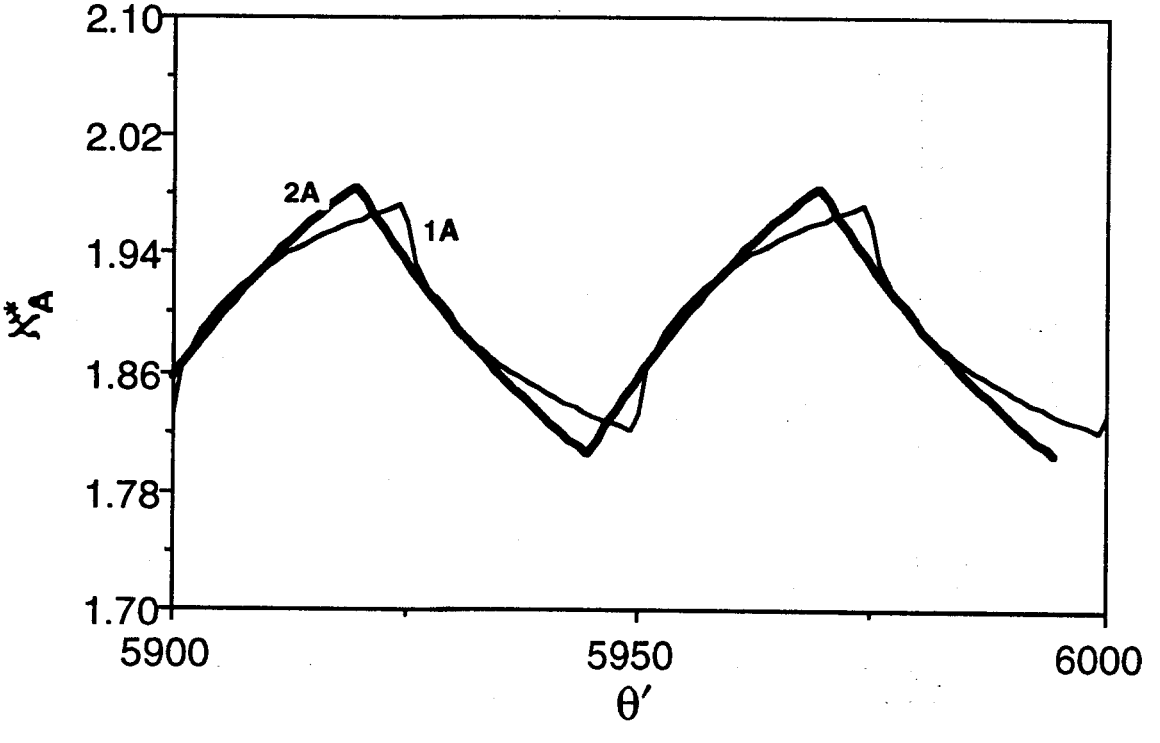


Figura 2.32.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada modificada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.4$ e $\varphi_B = 5.1$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{lk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 45.5$ e $\overline{\Omega}_B = 34.6$.

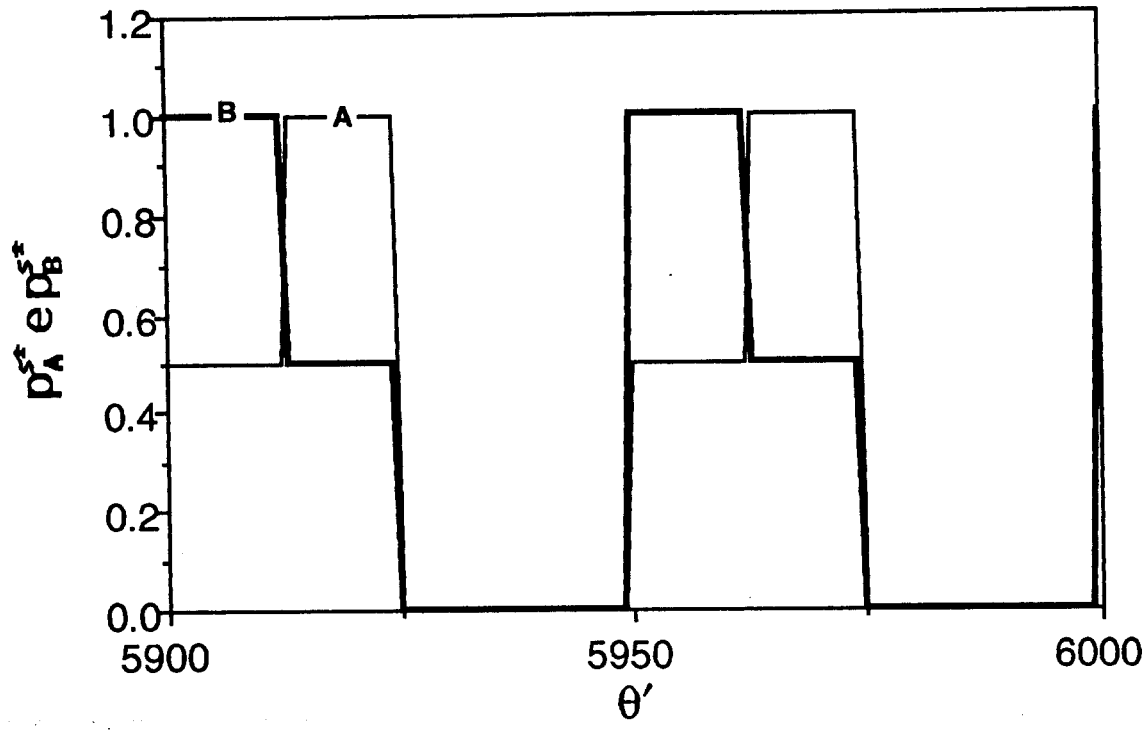


Figura 2.33.a - Perturbação imposta ao sistema: pressão parcial adimensional à superfície em função do tempo adimensional.

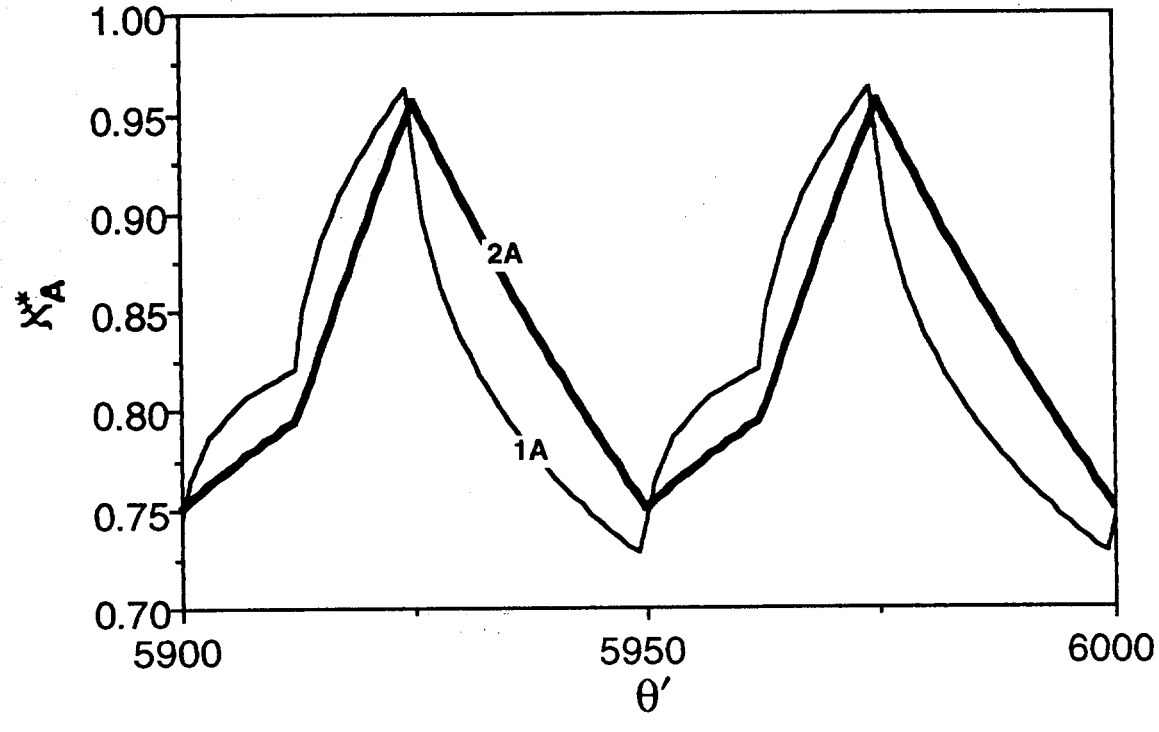


Figura 2.33.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada modificada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\Omega_A = 65.5$ e $\Omega_B = 48.2$.

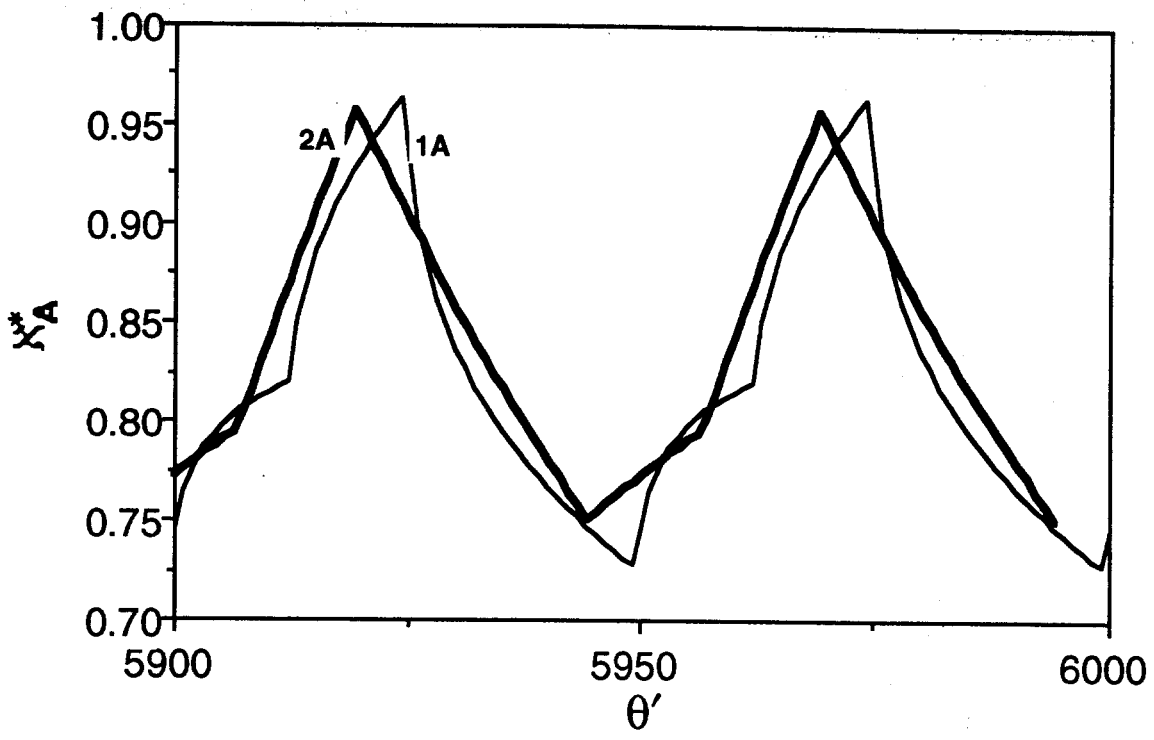


Figura 2.33.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada modificada e período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.7$ e $\varphi_B = 5.4$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_A^t = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^t = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 65.5$ e $\overline{\Omega}_B = 48.2$.

(2.86), a menos das pressões parciais p_i e p_j, que são variáveis. Mas, sendo o escoamento viscoso nesta região importante, este tenderá a ser dominante quando existir um gradiente de pressão total e nulo no caso contrário; nas regiões onde a primeira parcela dominar, a pressão total manter-se-à aproximadamente constante. Se a raiz quadrada da razão das massas moleculares for agora, não muito diferente de 1, o denominador desta parcela será constante e próximo de P^*. Assim, o fluxo molar pode ainda ser aproximado pelo modelo LDFM como foi desenvolvido no ponto anterior. A única diferença é que em vez de um coeficiente de difusividade de Knudsen, agora temos um coeficiente de difusividade molecular. A nova expressão de γ vem assim:

• Isotérmicas lineares:

$$\gamma_i = 2\alpha_i s \quad \text{com} \quad i \in \{A, B\} \tag{2.114}$$

onde,

$$\alpha_A = \frac{1}{\hat{P}^*}\frac{1}{1+R_A^\ell} \quad \text{e} \quad \alpha_B = \frac{1}{\hat{P}^*}\frac{1}{1+R_B^\ell}$$

$$s = \frac{T}{2}$$

• Isotérmicas de Langmuir bicomponente:

$$\gamma_i = 2\alpha_i s \quad \text{com} \quad i \in \{A,B\} \tag{2.115}$$

onde,

$$\alpha_A = \frac{1}{\hat{P}^*}\frac{1}{1+\dfrac{R_A^Q}{1+R_A^k\hat{p}_A^* + R_B^k\hat{p}_B^*}} \quad \text{e} \quad \alpha_B = \frac{1}{\hat{P}^*}\frac{1}{1+\dfrac{R_B^Q}{1+R_A^k\hat{p}_A^* + R_B^k\hat{p}_B^*}}$$

$$s = \frac{T}{2}$$

No caso das massas moleculares de A e B serem diferentes, ou seja $R_{kk} \neq 1$, deveremos calcular α_i do seguinte modo:

• Isotérmicas lineares:

$$\alpha_A = \frac{1}{\hat{P}^*}\frac{1/\omega}{1+R_A^\ell} \quad \text{e} \quad \alpha_B = \frac{1}{\hat{P}^*}\frac{\omega}{1+R_B^\ell} \tag{2.116}$$

com,

$$\begin{array}{ll} R_{kk} \geq 1,\ \omega = R_{kk} & \\ R_{kk} \leq 1,\ \omega = \sqrt{R_{kk}} & \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{ll} R_{kk} \leq 1,\ \omega = R_{kk} & \\ R_{kk} \geq 1,\ \omega = \sqrt{R_{kk}} & \end{array}$$

• Isotérmicas de Langmuir bicomponente:

$$\alpha_A = \frac{1}{\hat{P}^*}\cdot\frac{1/\omega}{1+\dfrac{R_A^Q}{1+R_A^k\hat{p}_A^* + R_B^k\hat{p}_B^*}} \quad \text{e} \quad \alpha_B = \frac{1}{\hat{P}^*}\cdot\frac{\omega}{1+\dfrac{R_B^Q}{1+R_A^k\hat{p}_A^* + R_B^k\hat{p}_B^*}} \tag{2.117}$$

com,

$$\begin{array}{ll} R_{kk} \geq 1,\ \omega = R_{kk} & \\ R_{kk} \leq 1,\ \omega = \sqrt{R_{kk}} & \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{ll} R_{kk} \leq 1,\ \omega = R_{kk} & \\ R_{kk} \geq 1,\ \omega = \sqrt{R_{kk}} & \end{array}$$

Para perturbação na composição (A e B desfasadas de 180°), $\hat{P}^*$ é a pressão total adimensional máxima da onda de perturbação. Para perturbação na pressão total (A e B em fase), $\hat{P}^*$ é a média entre as pressões totais máxima e mínima da onda de perturbação. As expressões (2.116) e (2.117), foram obtidas de forma empírica para valores de R_{kk} compreendidos entre $0.1 \leq R_{kk} \leq 10$, ou seja, para valores da razão de massas moleculares compreendidas entre $0.01 \leq M_A/M_B \leq 100$. Esta região engloba virtualmente todas as situações reais: como o raio molecular cresce normalmente com a massa, razões de massa elevadas correspondem a razões de raios moleculares também elevadas. Duas moleculas com raios muito diferentes podem facilmente ser separadas por um mecanismo de separação estérica: nos

zeólitos a molecula maior não é simplesmente admitida nas cristalites onde se dá a adsorção. Em adsorventes como os carvões activados onde a área de adsorção é toda a área disponivel dos poros, a molecula de maior raio não tem acesso a uma fatia importante dessa área. Assim, mesmo que haja situações para as quais a razão entre as massas moleculares seja superior a 100 (ou inferior a 0.01), o tipo de abordagem com vista a uma modelização do sistema é totalmente diferente da que temos vindo a assumir, nomeadamente pode surgir a hipótese simplificativa de adsorção desprezável.

A equação (2.108) do cálculo do desfasamento, continua a ser válida na região de difusão molecular controlante.

Nas figuras 2.34 e 2.35 são comparados os dois modelos na região de difusão molecular controlante ($R_{gk}=10$) para perturbações desfasadas de 180° (perturbação na composição), em onda sinusoidal e isotérmicas de Langmuir bicomponente. As ondas de perturbação são representadas na figura 2.20.a, sendo o período $T'=0.05$. Uma vez que a contribuição do escoamento viscoso ainda não foi introduzida no modelo LDFM, e tendo em atenção que na região de difusão molecular controlante o escoamento viscoso pode ser importante, os modelos são comparados apenas para perturbação na composição de modo a minimizar a contribuição deste escoamento. Entretanto, por uma questão de coerência não podiamos resolver o DGM para valores de $R_{g\mu}$ inferiores a R_{gk} e assim escolhemos $R_{g\mu}=100$. Porque nos casos a que se referem as figuras 2.34 e 2.35 a contribuição do escoamento viscoso para o transporte total é muito pequena, o modelo LDFM reproduz correctamente o DGM. Mais uma vez o desfasamento foi introduzido de forma a corrigir o atraso da resposta característico do modelo LDFM. Faz-se notar que na figura 2.35, as massas moleculares de A e B são diferentes ($R_{kk}=5$), sendo M_A 25 vezes maior que M_B. Com este exemplo pretende-se mostrar a habilidade do modelo LDFM em tratar misturas de gases com massas moleculares muito diferentes. Esta capacidade não existe no modelo da força directriz linear original.

5.3 Região intermédia

Para fecharmos a generalização do modelo LDFM falta-nos estendê-lo à região intermédia.

Nesta região a expressão do fluxo molar do DGM para $R_{kk}=1$ é:

$$N_i=-\frac{D_t^e}{\Re T}\frac{\partial p_i}{\partial r}-\frac{p_i}{P\Re T}\left[D_t^e\frac{D^e}{D_{ij}^e}+\frac{B_o P}{\mu_M}\right]\frac{\partial P}{\partial r} \qquad (2.118)$$

onde D_t^e foi definido na equação (2.62) e resulta da associação em série das resistências difusivas: Knudsen e molecular. D^e é a difusividade efectiva de Knudsen, que se supõe igual para A e B. D_t^e não é constante, sendo função da pressão total através de D_{ij}^e.

Nas situações em que o gradiente da pressão parcial é desprezável (geralmente para perturbações na composição), a equação (2.118) é formalmente equivalente à expressão para o fluxo na região de difusão de Knudsen controlante e escoamento viscoso desprezável: equação (2.86). Para D_t^e aproximadamente constante, podemos pois aproximar o DGM do mesmo modo que anteriormente. Verificou-se que γ deveria tomar a seguinte forma:

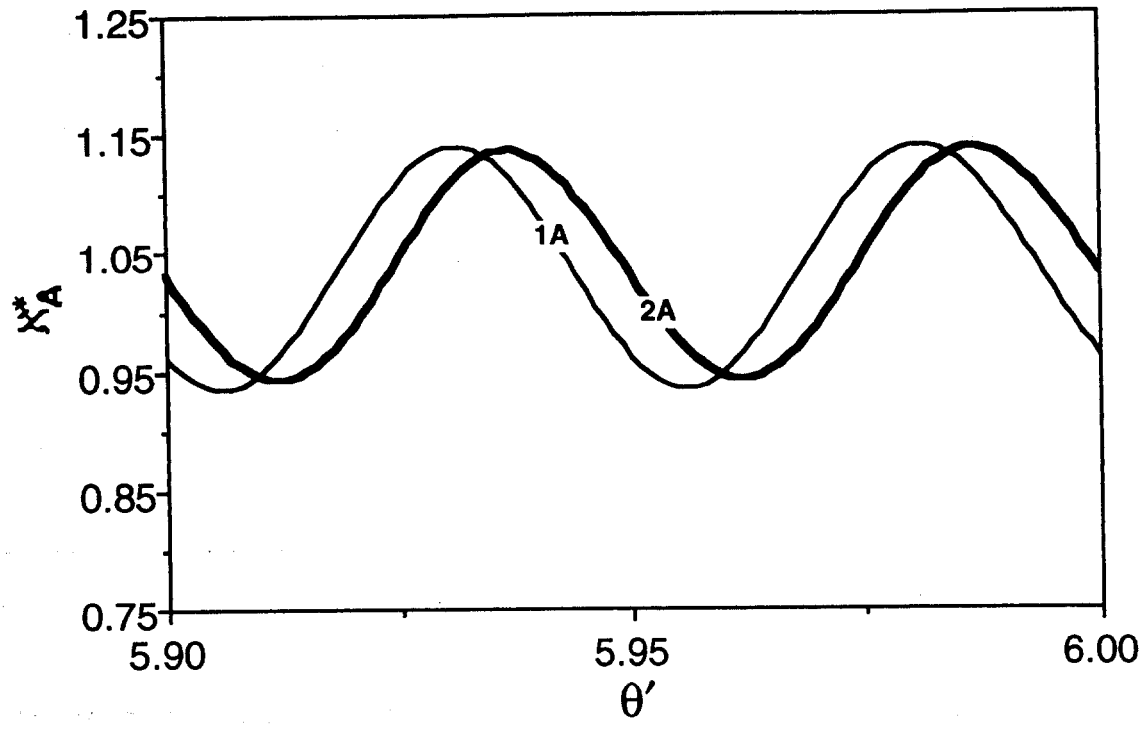


Figura 2.34.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 100$; $R^k_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 72.6$ e $\overline{\Omega}_B = 60.3$.

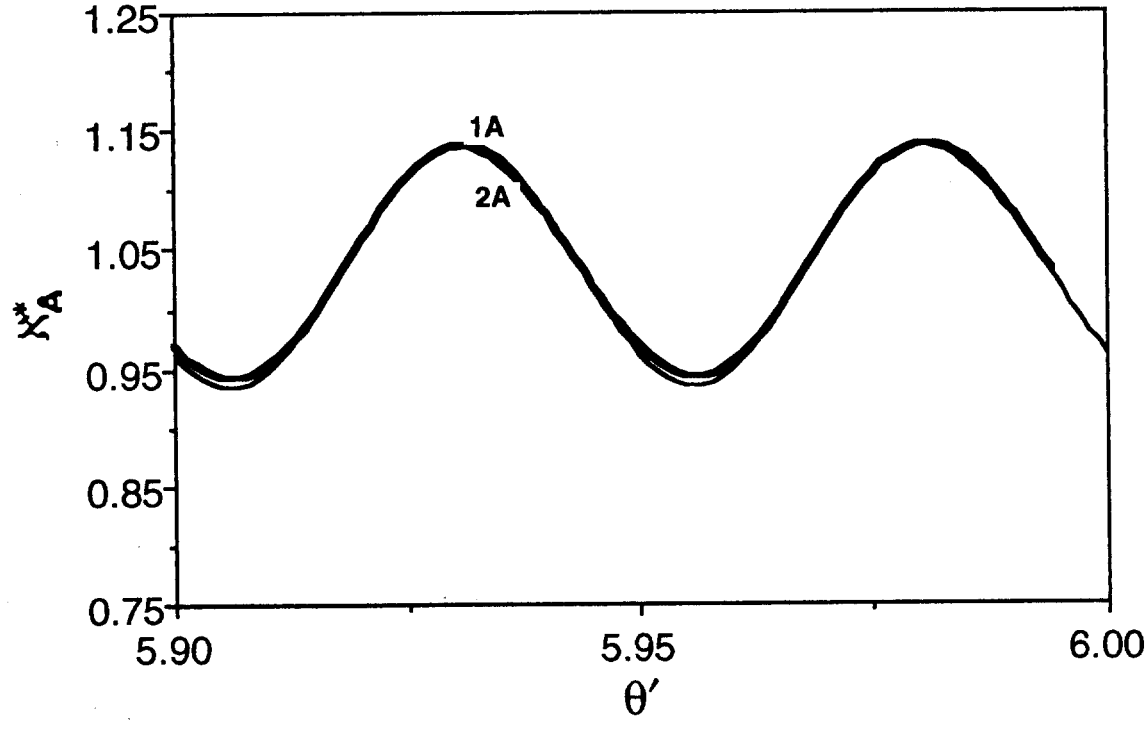


Figura 2.34.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.8\text{x}10^{-3}$ e $\varphi_B = 5.6\text{x}10^{-3}$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 100$; $R^k_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 72.6$ e $\overline{\Omega}_B = 60.3$.

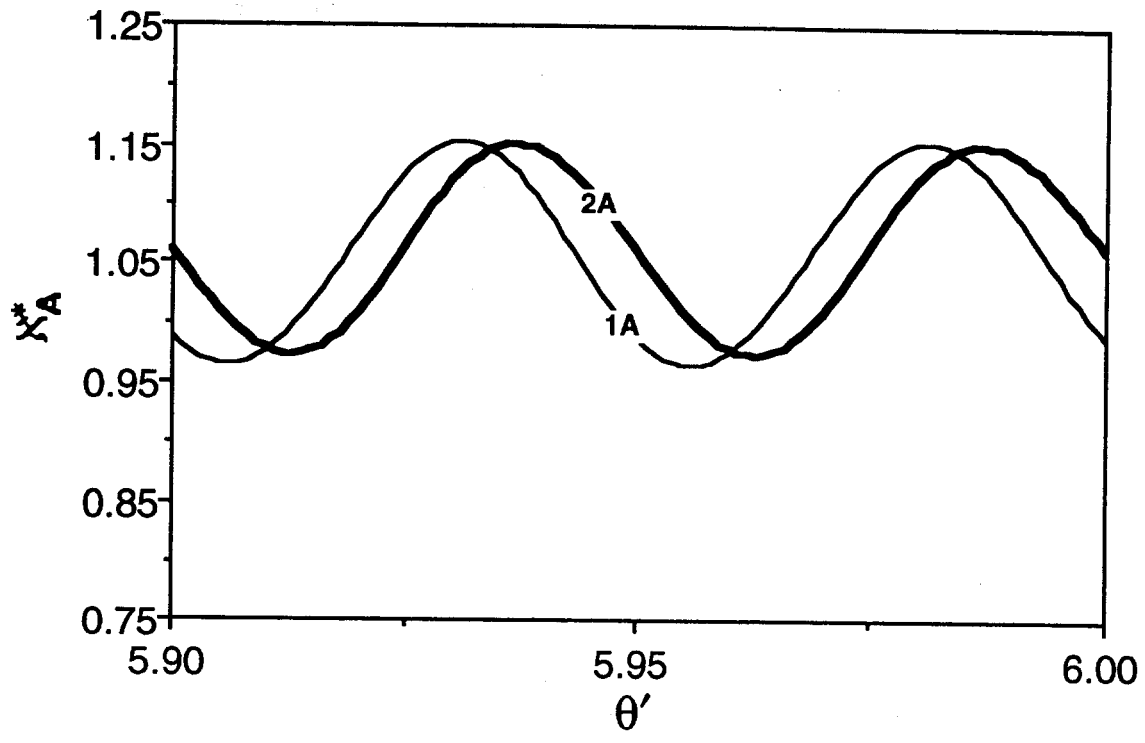


Figura 2.35.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10$; $R_{kk} = 5$; $R_{g\mu} = 100$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 172.1$ e $\overline{\Omega}_B = 42.4$.

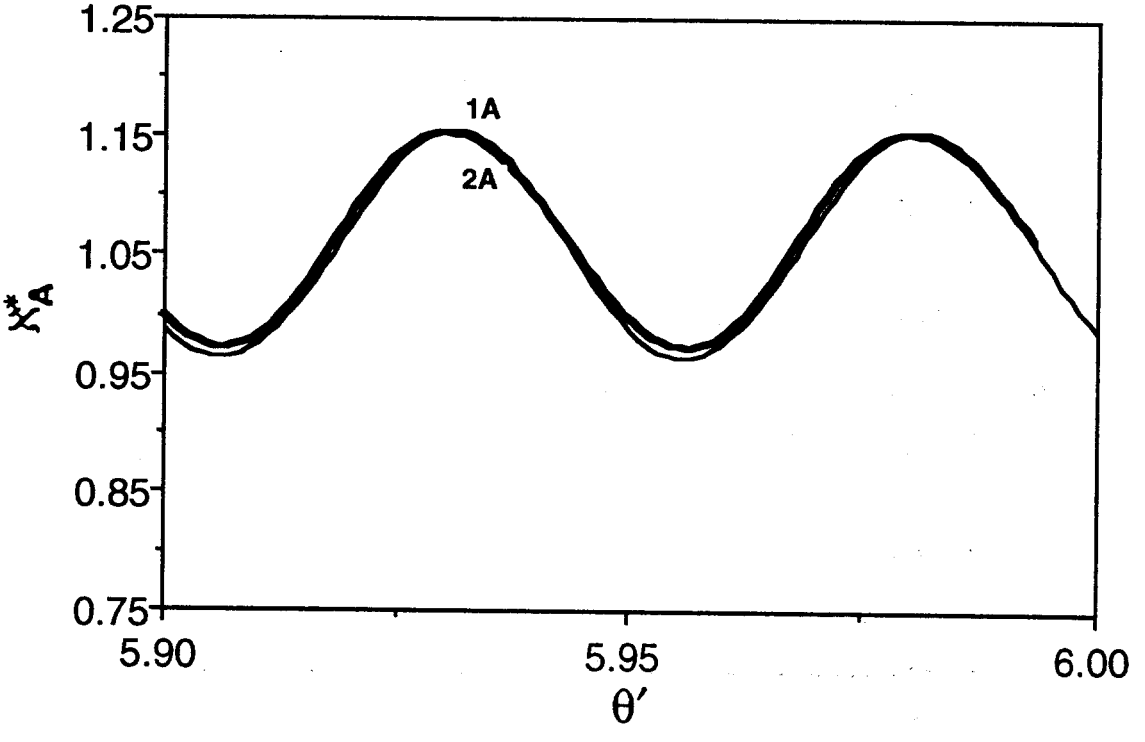


Figura 2.35.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 6.3\text{x}10^{-3}$ e $\varphi_B = 5.3\text{x}10^{-3}$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10$; $R_{kk} = 5$; $R_{g\mu} = 100$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 172.1$ e $\overline{\Omega}_B = 42.4$.

• Isotérmicas lineares:

$$\gamma_A = \frac{\Im}{\tau_{k_A} + \omega\tau_{g_A}\hat{P}^*} \cdot \frac{1}{1+R_A^\ell} \qquad \gamma_B = \frac{\Im}{\tau_{k_B} + \tau_{g_B}\hat{P}^*/\omega} \cdot \frac{1}{1+R_B^\ell}$$

$$R_{kk} \geq 1,\ \omega = R_{kk} \qquad R_{kk} \leq 1,\ \omega = R_{kk} \qquad (2.119)$$

$$R_{kk} \leq 1,\ \omega = \sqrt{R_{kk}} \qquad R_{kk} \geq 1,\ \omega = \sqrt{R_{kk}}$$

• Isotérmicas de Langmuir bicomponente:

$$\gamma_A = \frac{\Im}{\tau_{k_A} + \omega\tau_{g_A}\hat{P}^*} \cdot \frac{1}{1+\dfrac{R_A^Q}{1+R_A^k\hat{p}_A^* + R_B^k\hat{p}_B^*}} \qquad \gamma_B = \frac{\Im}{\tau_{k_B} + \tau_{g_B}\hat{P}^*/\omega} \cdot \frac{1}{1+\dfrac{R_B^Q}{1+R_A^k\hat{p}_A^* + R_B^k\hat{p}_B^*}}$$

$$R_{kk} \geq 1,\ \omega = R_{kk} \qquad R_{kk} \leq 1,\ \omega = R_{kk}$$

$$R_{kk} \leq 1,\ \omega = \sqrt{R_{kk}} \qquad R_{kk} \geq 1,\ \omega = \sqrt{R_{kk}} \qquad (2.120)$$

onde a correcção para $R_{kk} \neq 1$ já foi incluida, à semelhança do que acontecia na região de difusão molecular controlante.

Podemos agora perguntar o que se passará se D_t^e deixar de ser constante isto é, se a pressão total variar ao longo do tempo. Quando o escoamento viscoso é importante, isto não constitui problema: do mesmo modo que para a região de difusão molecular controlante, se o gradiente de pressão total é importante, o escoamento viscoso domina; caso contrário a pressão total mantém-se aproximadamente constante. Nos casos em que o escoamento viscoso é pequeno ($R_{g\mu} < 10R_{gk}$ ou $R_{g\mu} < 10$) este deixa de ser dominante nas regiões de pressão total variável e quando a difusividade molecular é significativa ($P^* R_{gk} > 0.1$) podem surgir pequenos desvios entre o DGM e o modelo LDFM em consequência da variação de D_t^e com a pressão total. Esta situação tende, contudo, a ser rara e uma forma de a ultrapassar será estudada no ponto 5.5.

Nas figuras 2.36 e 2.37 são comparados os dois modelos na região intermédia ($R_{gk} = 1$), para perturbações desfasadas de 180° (perturbação na composição) em onda quadrada e isotérmicas de Langmuir bicomponente. As ondas de perturbação são representadas na figura 2.18.a. De novo, uma vez que a contribuição do escoamento viscoso ainda não foi introduzido no modelo LDFM, os modelos são comparados apenas para perturbação na composição de modo a minimizar a contribuição deste escoamento. Mas como nesta região este escoamento pode não ser desprezável, o DGM foi resolvido para $R_{g\mu} = 0$ na figura 2.36 e para $R_{g\mu} = 1$ na figura 2.37. Entretanto, e depois de corrigido o desfasamente entre os dois modelos, o modelo LDFM continua a reproduzir correctamente o DGM, em ambas as situações da região intermédia: o gradiente da pressão total deverá ser pouco importante.

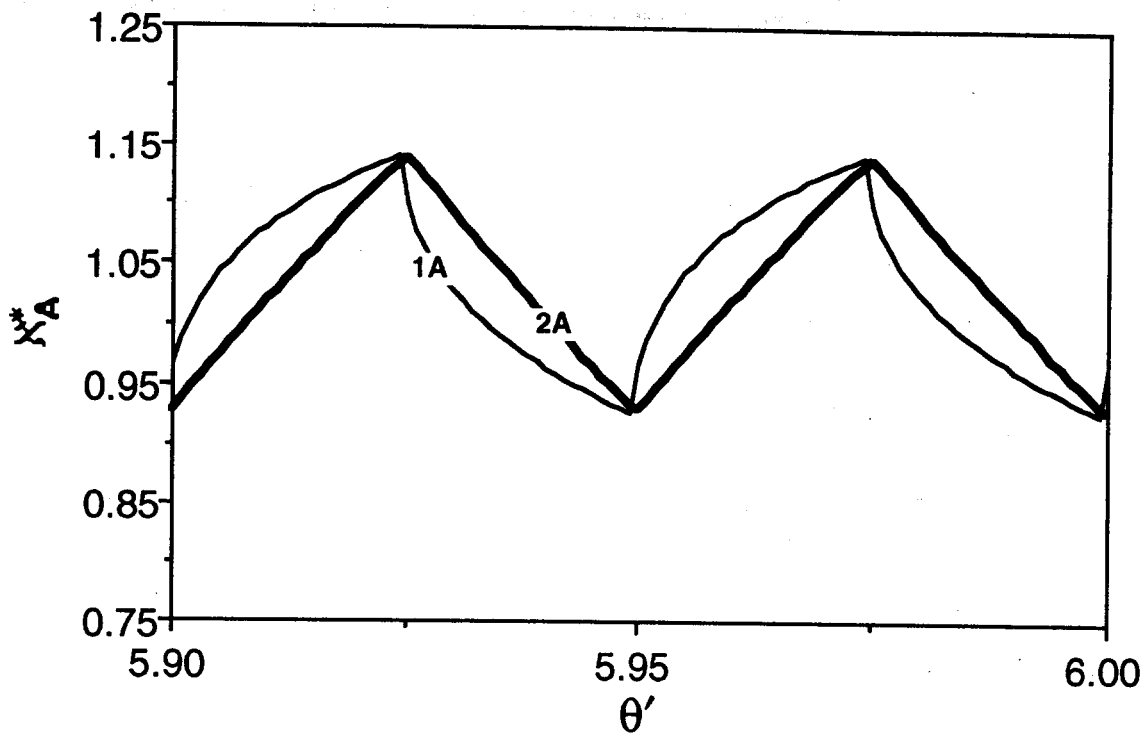


Figura 2.36.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda quadrada e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 1$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 0$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 102.8$ e $\overline{\Omega}_B = 85.1$.

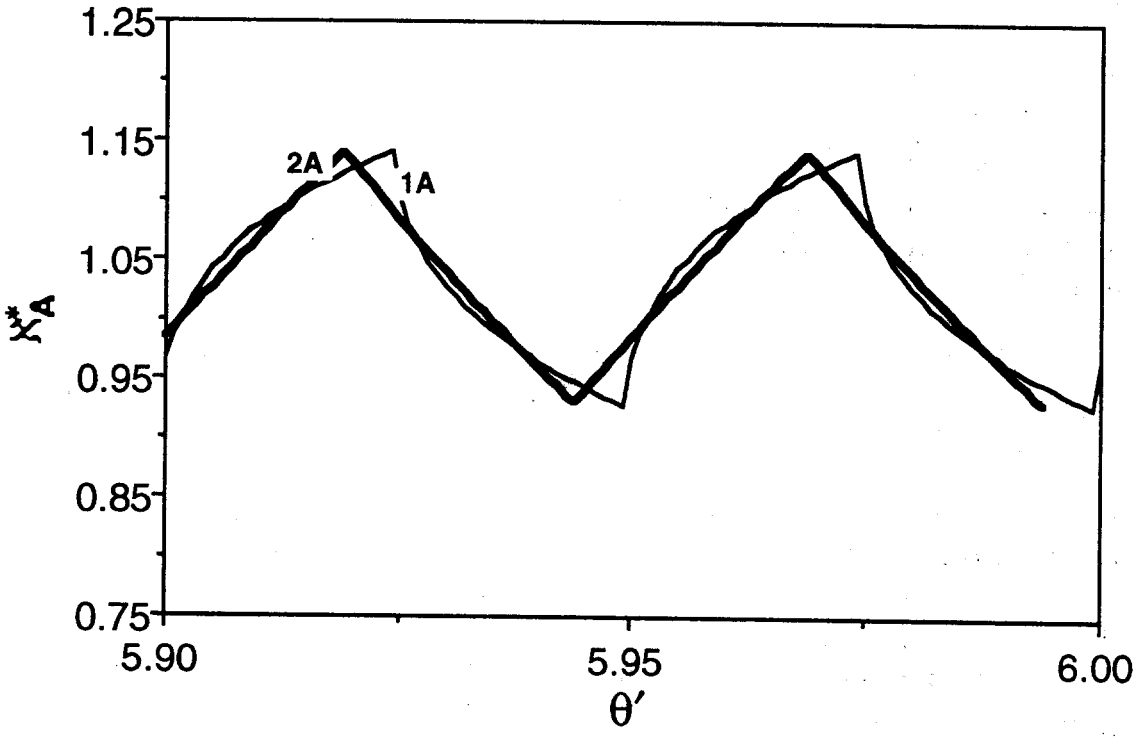


Figura 2.36.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda quadrada e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 6\text{x}10^{-3}$ e $\varphi_B = 5.9\text{x}10^{-3}$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 1$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 0$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 102.8$ e $\overline{\Omega}_B = 85.1$.

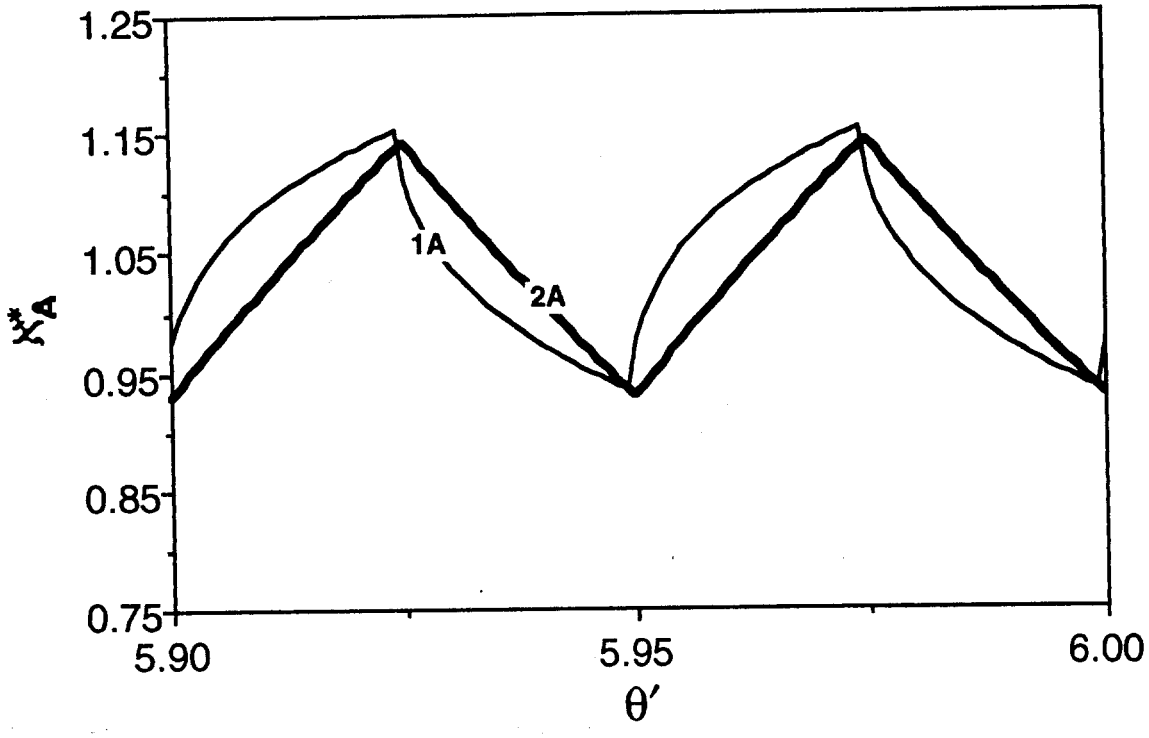


Figura 2.37.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda quadrada e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 1$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 102.8$ e $\overline{\Omega}_B = 85.1$.

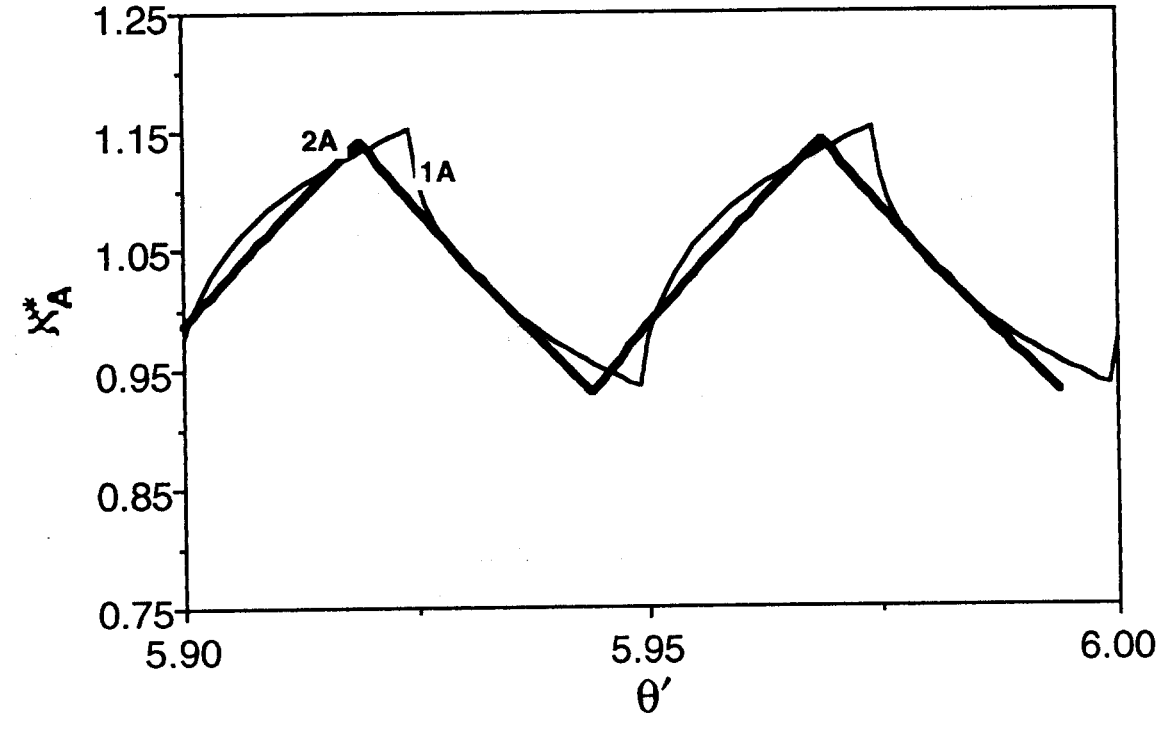


Figura 2.37.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda quadrada e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 6\text{x}10^{-3}$ e $\varphi_B = 5.9\text{x}10^{-3}$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 1$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 102.8$ e $\overline{\Omega}_B = 85.1$.

5.4 Escoamento viscoso

Na construção do novo modelo, precisamos ainda de adicionar ao fluxo difusivo o escoamento viscoso, assumindo assim a mesma hipótese de fluxos em paralelo já usada no desenvolvimento do DGM.

A expressão do escoamento viscoso no DGM é,

$$N_i^v = -\frac{p_i}{\Re T}\frac{B_o}{\mu_M}\frac{\partial P}{\partial r} \tag{2.121}$$

Esta equação difere basicamente da equação (2.86), pelo facto de o coeficiente multiplicativo do gradiente de pressão (força directriz) não ser constante. Na verdade, um balanço material feito à partícula esférica adsorvente, onde o fluxo molar seja apenas o viscoso, dá, introduzindo as equações (2.121) e (2.30) na equação (2.29) e admitindo isotérmicas lineares e depois de adimensionalizado:

$$p_i^* R_{g\mu}\left(\frac{\partial^2 P^*}{\partial r^{*2}} + \frac{2}{r^*}\frac{\partial P^*}{\partial r^*}\right) + R_{g\mu}\left(\frac{\partial p_i^*}{\partial r^*}\right)\left(\frac{\partial P^*}{\partial r^*}\right) = \left(1 + R_i^\ell\right)\frac{\partial p_i^*}{\partial \theta} \tag{2.122}$$

formalmente muito diferente da equação (2.87) e aparentemente impossivel de resolver analiticamente ou através de métodos perturbativos, mesmo para isotérmicas lineares.

Empiricamente tentou-se, partindo de novo do modelo da força directriz linear, encontrar um padrão de variação para $\overline{\Omega}$ tal que, o fluxo molar ao fim de cada semi-período fosse igual ao traduzido pela equação (2.122), para perturbações em forma de onda quadrada. Os resultados a que se chegou foram surpreendentes.

A equação do modelo da força directriz linear para escoamento viscoso é,

$$N_{is}^v = -\frac{\overline{\psi}_i}{3r_o}\frac{B_o}{\mu_M}\frac{\wp_i}{\Re T}\left(P^s - \overline{P}\right) \tag{2.123}$$

onde $\overline{\psi}_i$ é o novo parâmetro do modelo, P^s a pressão total à superfície da partícula, $\overline{P}$ a pressão total média dentro da partícula e $\wp_i$ a pressão parcial de i à superfície se $P^s > \overline{P}$ ou $\wp_i = \overline{p}_i$ se $P^s < \overline{P}$.

A expressão de $\overline{\psi}_i$ foi conseguida empiricamente e difere algo da expressão de $\overline{\Omega}_i$:

$$\overline{\psi}_i = \frac{\overline{\Omega}_i(\gamma_i)}{\eta_i} \qquad \text{com} \qquad \overline{\psi}_i \geq \pi^2 \tag{2.124}$$

onde η_i é um factor de correcção, definido seguidamente.

Para o escoamento viscoso γ, vem definido do seguinte modo:

• Isotérmicas lineares:

$$\gamma_i = \frac{\Im}{\tau_\mu}.\frac{P^*_{max}/2}{1 + R_i^\ell} \qquad \text{com} \qquad i \in \{A, B\} \tag{2.125}$$

BIBLIOTECA F.E. PORTO

• Isotérmicas de Langmuir bicomponente:

$$\gamma_i = \frac{\Im}{\tau_\mu} \cdot \frac{P^*_{max}/2}{1 + \dfrac{R_i^Q}{1 + R_i^k \hat{p}_i^* + R_j^k \hat{p}_j^*}} \qquad \text{com} \quad i \in \{A, B\} \tag{2.126}$$

onde P^*_{max} é a pressão total máxima adimensional da onda de perturbação .

O factor de correcção η_i, é função de Φ_i:

$$\Phi_i = \frac{1 + \dfrac{R_i^Q}{1 + R_i^k \hat{p}_i^* + R_j^k \hat{p}_j^*}}{1 + \dfrac{R_j^Q}{1 + R_i^k \hat{p}_i^* + R_j^k \hat{p}_j^*}} \qquad \text{com} \quad i, j \in \{A, B\} \tag{2.127}$$

A expressão analítica interpoladora para η_i toma duas formas, conforme Φ_i é menor ou maior que 1:

• $\Phi_i \geq 1$,

$$\eta_i = \sum_{j=0}^{3} C_j (\ln \Phi_i)^j \tag{2.128}$$

• $\Phi_i \leq 1$,

$$\eta_i = \sum_{j=0}^{3} D_j (\ln \Phi_i)^j \tag{2.129}$$

em que C_j e D_j estão listados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Parâmetros das funções de ajuste – C_j e D_j

i	0	1	2	3
C	1.65	0.47972	1.599×10^{-2}	-7.3997×10^{-3}
D	1.65	-0.75441	0.17026	-6.7108×10^{-3}

Na Tabela 2.8 são apresentados alguns valores de η_i obtidos por simulação, o erro relativo entre estes valores e os correspondentes interpolados, η_{cal}, e o desvio padrão, σ_{n-1}.

Como anteriormente, o modelo da força directriz linear não reproduz o fluxo molar do DGM, senão quando é atingido o estado estacionário cíclico. Aqui acresce ainda que os fluxos molares cumulativos previstos pelos dois modelos não estabilizam ao mesmo nivel (ver figuras 2.38.b, 2.39.b e 2.40.b). Mas o que pretendemos é que o fluxo molar previsto pelos dois

modelos seja o mesmo ao longo de cada ciclo e não a posição onde o fluxo cumulativo estaciona. A posição onde estaciona o fluxo cumulativo reflecte apenas as quantidades molares residuais de A e B, existentes no adsorvente e prevista pelos modelos, ou seja, o trajecto antes de ser atingido o estado estacionário cíclico.

O desfasamento φ_i continua a ser obtido pela equação (2.108), onde $\overline{\Omega}_i$ vem agora substituido por $\overline{\psi}_i$.

Tabela 2.8 - η_i função de Φ_i

	Φ_i	η_i	$\lvert\eta - \eta_{cal}\rvert/\eta$ x100
$\Phi_i \geq 1$	1	1.65	0
	1.86	1.95	0.1
	3.93	2.32	0.1
	6.32	2.54	0.1
	16.2	2.95	0.0
			$\sigma_{n-1} = 2\times10^{-3}$
$\Phi_i \leq 1$	1	1.65	0
	1 / 1.86	1.24	0.5
	1 / 3.93	0.926	0.7
	1 / 6.32	0.789	0.9
	1 / 16.2	0.724	0.1
			$\sigma_{n-1} = 5.6\times10^{-3}$

Embora esta aproximação não tenha qualquer suporte teórico-matemático, a sua eficácia pode ser facilmente demonstrada através das inúmeras simulações já realizadas. Foram seleccionadas as apresentadas nas figuras 2.38 a 2.40. As ondas de perturbação são sinusoidais e estão em fase (perturbação na pressão total) sendo as isotérmicas de Langmuir bicomponente e o fluxo difusivo nulo. Nas figuras 2.38.c, 2.39.c e 2.40.c, além da curva de fluxo cumulativo correspondente ao modelo LDFM ser apresentada com a correcção do atraso da resposta, fez-se uma translação desta de forma a colocá-la ao nivel da resposta do DGM.

As ondas de perturbação correspondentes à figura 2.38 são representadas na figura 2.30.a, sendo o período $T' = 0.05$ e os parâmetros (eq. (2.96)) $a = 0.5$, $b = 1$ e $k = 40$. Na figura 2.39 as ondas de perturbação oscilam entre a pressão adimensional 0 e 2 e são representadas na figura 2.39.a, sendo o período $T' = 0.05$ e os parâmetros $a = 1$, $b = 1$ e $k = 40$. Na figura 2.40 as ondas de perturbação oscilam entre a pressão adimensional 1 e 2 e são representadas na figura 2.40.a, sendo o período $T' = 0.05$ e os parâmetros $a = 0.5$, $b = 3$ e $k = 40$. A constante de tempo do sistema foi definida como sendo $\tau = \varepsilon_p \tau_g$, mas uma vez que se assume que o fluxo difusivo é nulo, aquela expressão perde o seu significado. Para a podermos continuar a usar fez-se $R_{g\mu} = 1$ e assim $\tau_\mu = \tau_g$, vindo a constante de tempo do sistema, de forma indirecta, $\tau = \varepsilon_p \tau_\mu$.

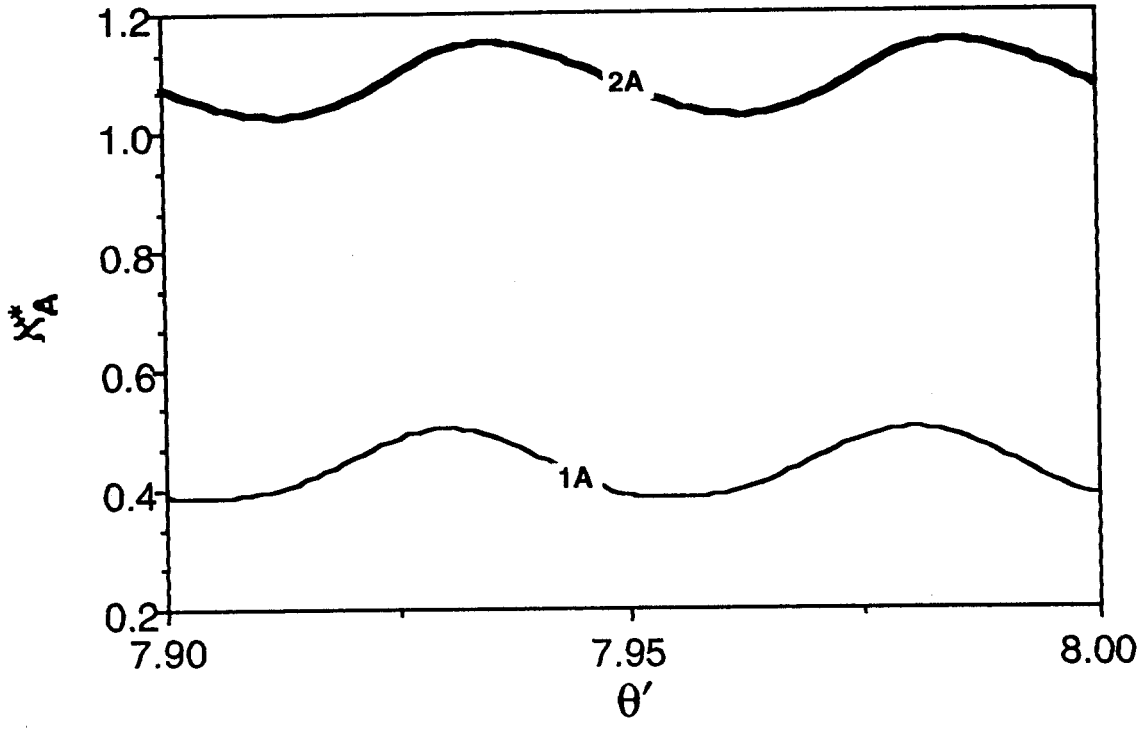


Figura 2.38.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{g\mu} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\psi_A = 33.6$ e $\psi_B = 38.6$.

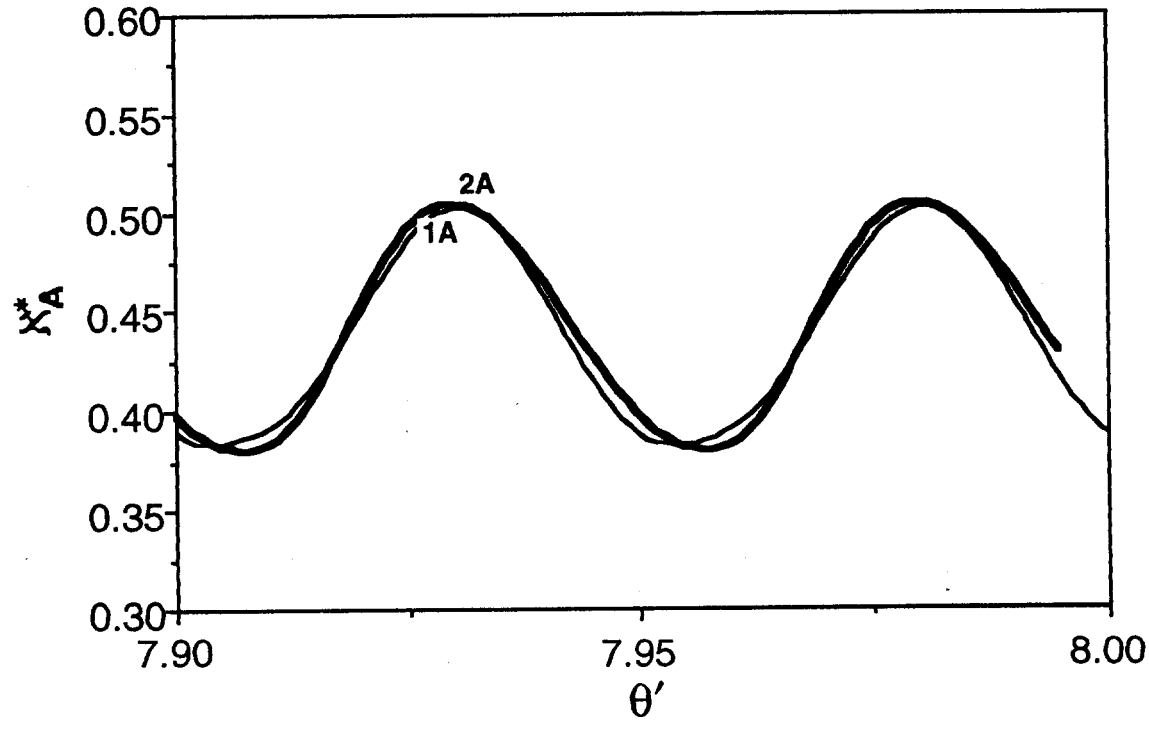


Figura 2.38.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.2 \times 10^{-3}$ e $\varphi_B = 5.3 \times 10^{-3}$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{g\mu} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\psi}_A = 33.6$ e $\overline{\psi}_B = 38.6$. Nota: com translação do fluxo cumulativo do modelo LDFM.

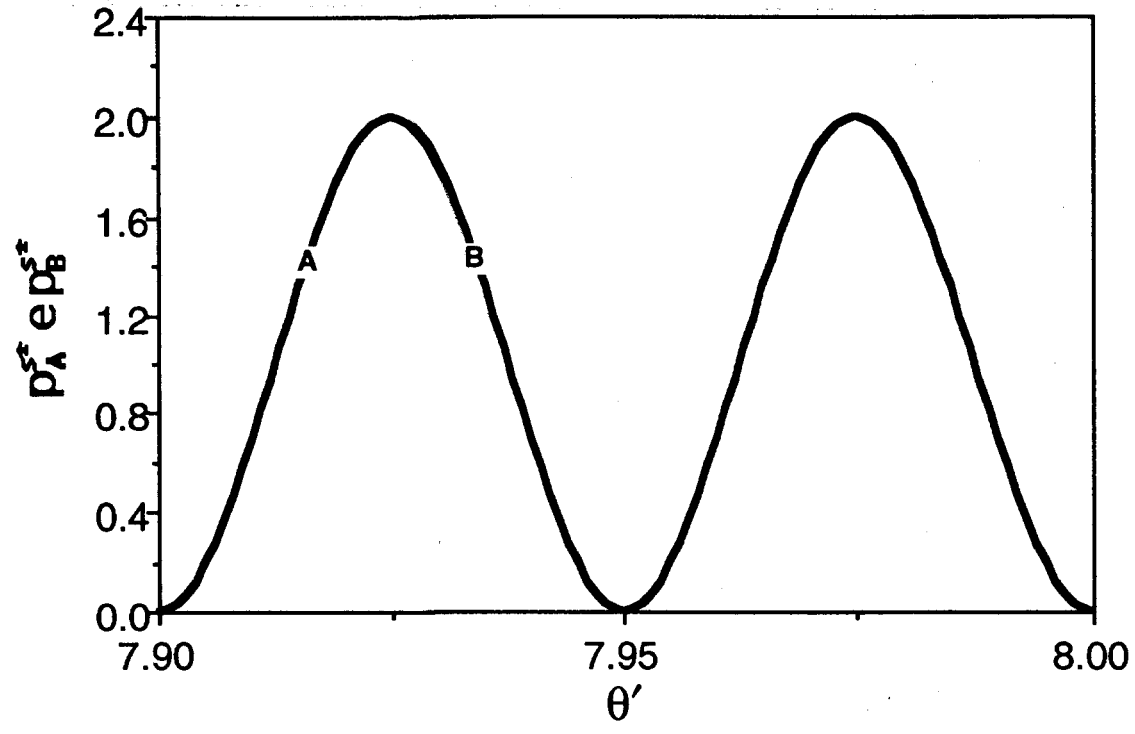


Figura 2.39.a - Perturbação na pressão total imposta ao sistema: pressão parcial adimensional à superfície em função do tempo adimensional.

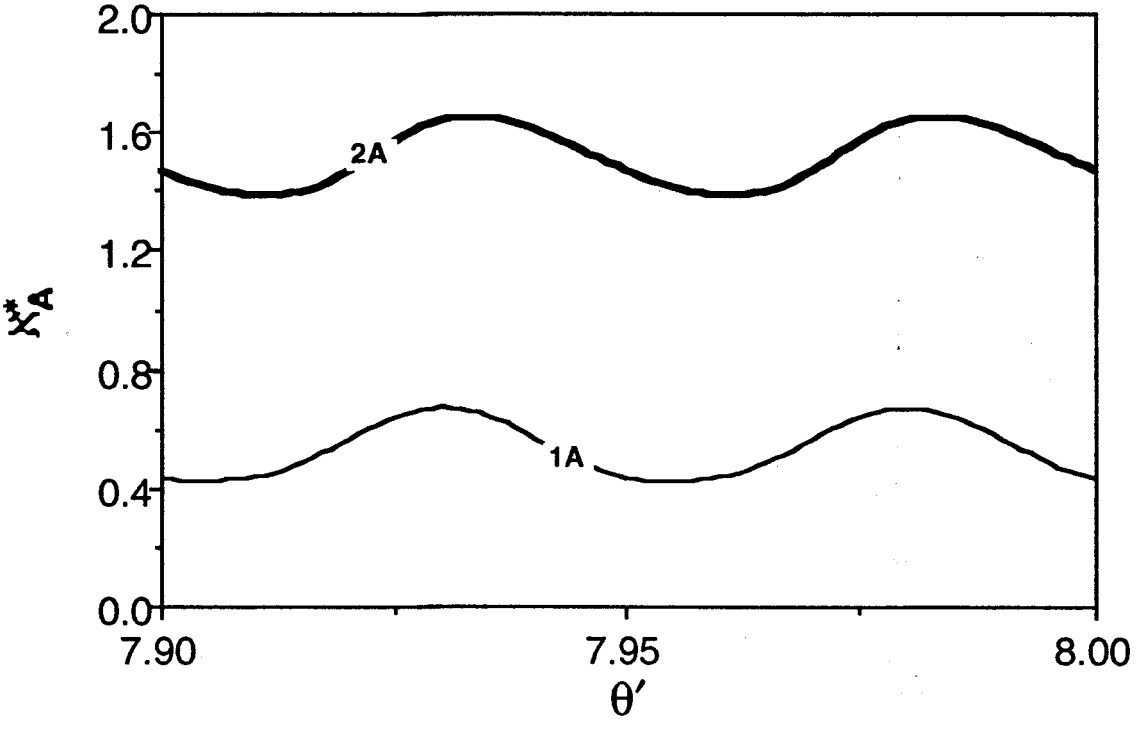


Figura 2.39.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{g\mu} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\psi}_A = 19.5$ e $\overline{\psi}_B = 22.1$.

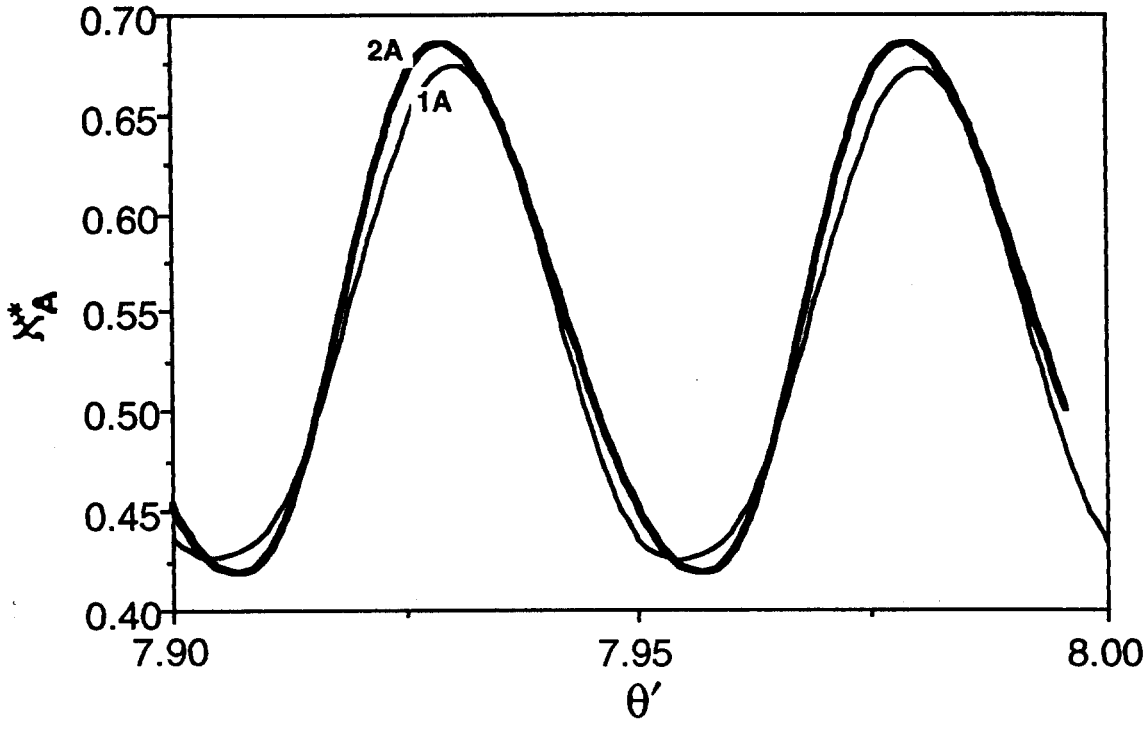


Figura 2.39.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 4.4 \times 10^{-3}$ e $\varphi_B = 4.5 \times 10^{-3}$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{g\mu} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\psi}_A = 19.5$ e $\overline{\psi}_B = 22.1$. Nota: com translação do fluxo cumulativo do modelo LDFM.

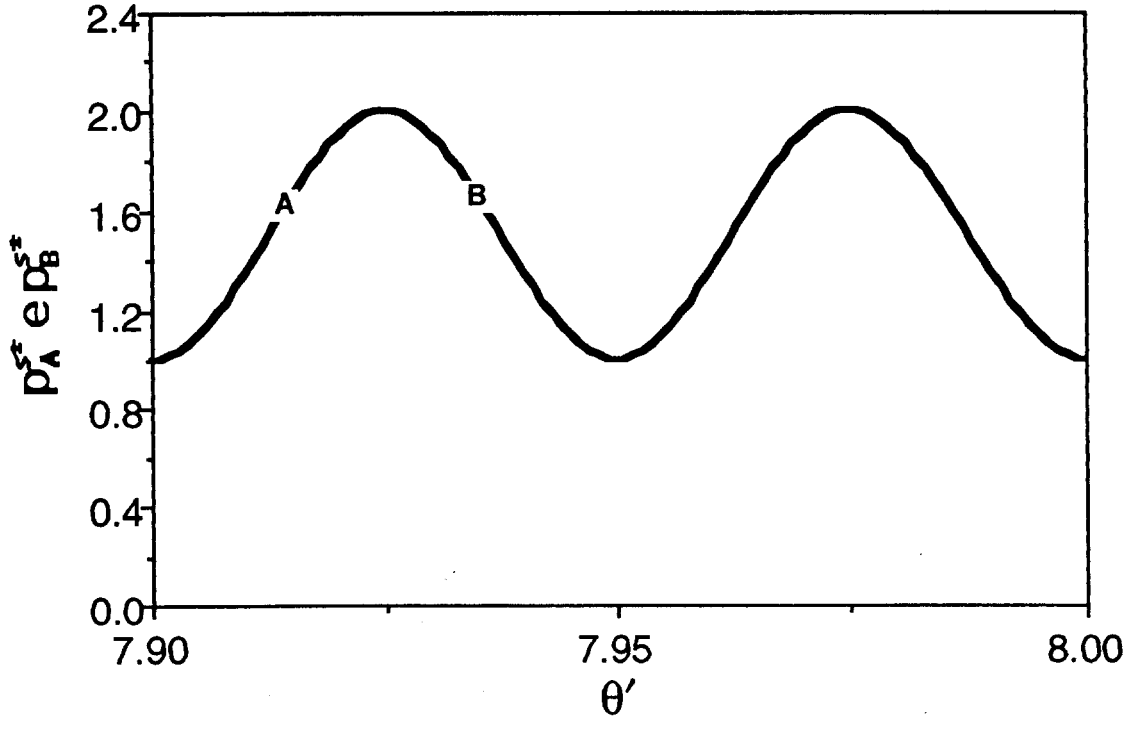


Figura 2.40.a - Perturbação na pressão total imposta ao sistema: pressão parcial adimensional à superfície em função do tempo adimensional.

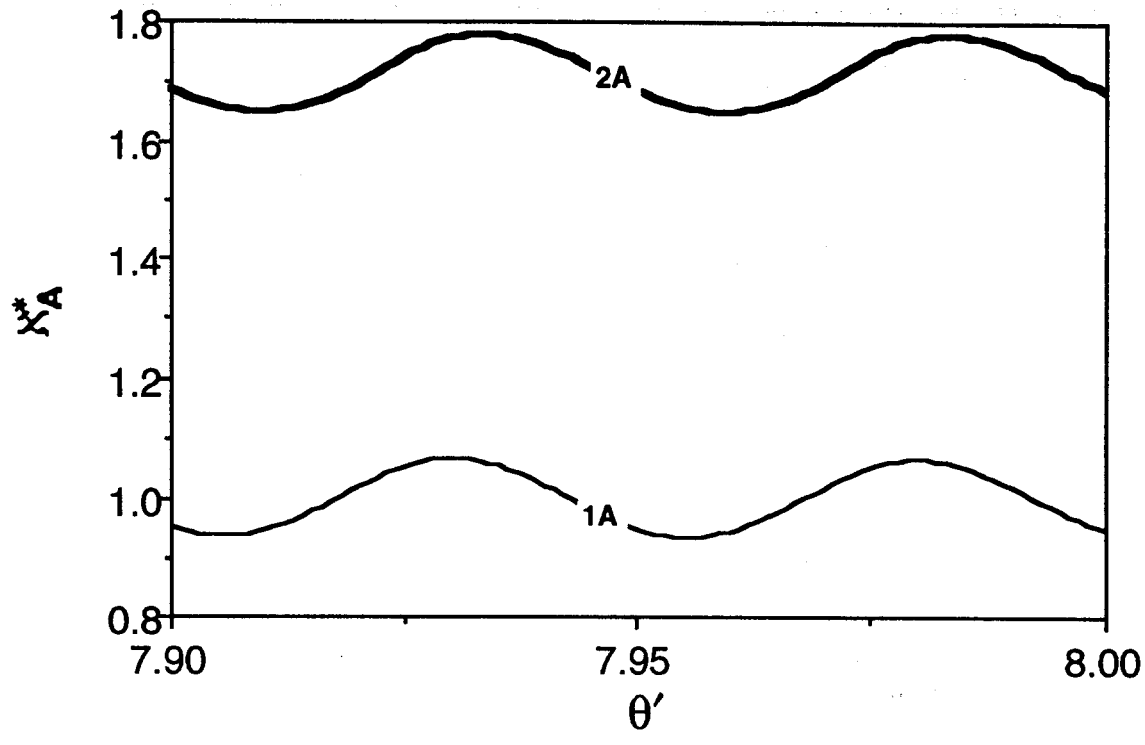


Figura 2.40.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{s\mu} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\psi}_A = 15.6$ e $\overline{\psi}_B = 17.5$.

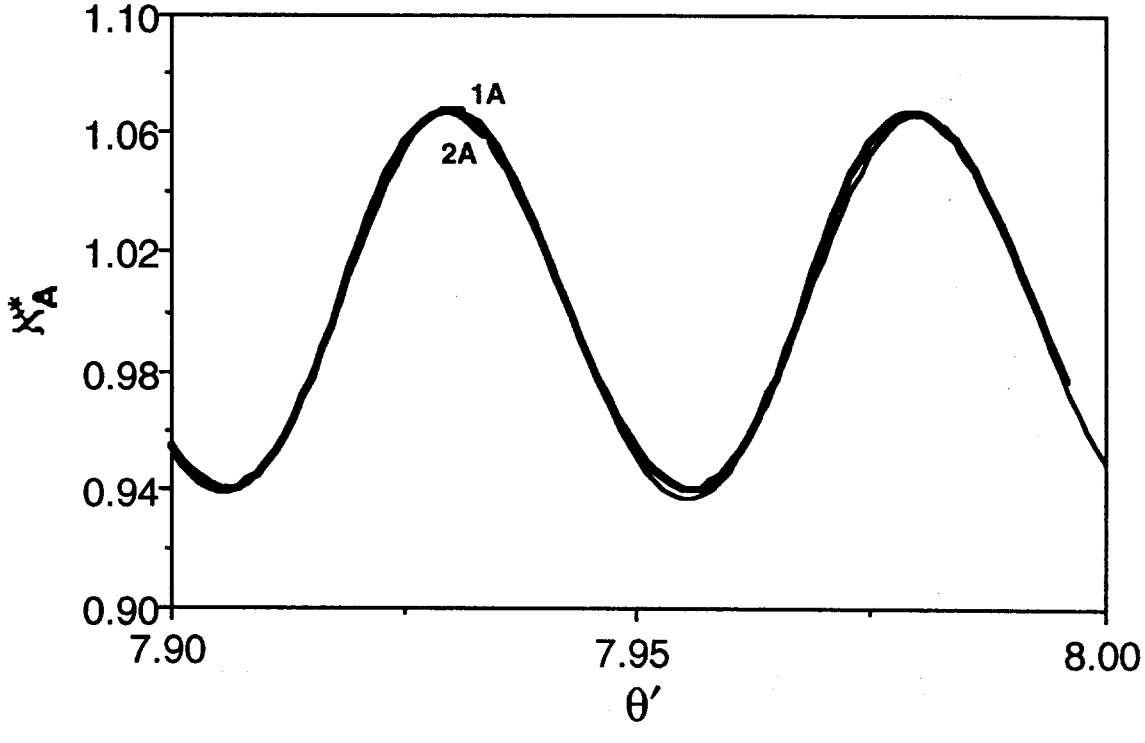


Figura 2.40.c - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na concentração em onda sinusoidal e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 3.9 \times 10^{-3}$ e $\varphi_B = 4.1 \times 10^{-3}$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{s\mu} = 1$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\psi}_A = 15.6$ e $\overline{\psi}_B = 17.5$. Nota: com translação do fluxo cumulativo do modelo LDFM.

Como podemos ver das figuras 2.38 a 2.40, o modelo LDFM responde correctamente quando comparado com o DGM relativamente aos fluxos molares no estado estacionário cíclico. As ondas de perturbação estão todas em fase, porque o escoamento viscoso quando isolado não responde a perturbações na composição: a foça directriz do escoamento viscoso é o gradiente da pressão total e este não sofre qualquer alteração durante uma perturbação na composição.

5.5 Reunindo todas as peças do novo modelo

A associação em paralelo do fluxo difusivo com o escoamento viscoso resulta na seguinte expressão para o novo modelo:

$$N_{i_s} = -\frac{\overline{\Omega}_i}{3r_o}\frac{D_i^c}{\Re T}\left(p_i^s - \overline{p}_i\right) - \frac{\overline{\psi}_i}{3r_o}\frac{B_o}{\mu_M}\frac{\wp_i}{\Re T}\left(P^s - \overline{P}\right) \tag{2.130}$$

sendo D_i^c a difusividade efectiva composta, resultante da associação em série dos fluxos difusivos† e definida do seguinte modo:

$$\frac{1}{D_i^c} = \frac{1}{D_i^e} + \frac{1}{D_{ij}^e} \tag{2.131}$$

Adimensionalizando a equação (2.130) obtem-se, para os componentes A e B

$$3\frac{\tau\Re T}{\varepsilon_p P_{ad}} N_{A_{is}} = -\overline{\Omega}_A \frac{p_A^{*s} - \overline{p}_A^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}} + R_{kk}\overline{p}_A^* + \overline{p}_B^*\right\}} - \overline{\psi}_A R_{g\mu}\wp_A^*\left(P^{*s} - \overline{P}^*\right) \tag{2.132}$$

$$3\frac{\tau\Re T}{\varepsilon_p P_{ad}} N_{B_{is}} = -\overline{\Omega}_B \frac{p_B^{*s} - \overline{p}_B^*}{\left\{\frac{1}{R_{gk}} + \frac{R_{kk}\overline{p}_A^* + \overline{p}_B^*}{R_{kk}}\right\}} - \overline{\psi}_B R_{g\mu}\wp_B^*\left(P^{*s} - \overline{P}^*\right) \tag{2.133}$$

O fluxo molar à superfície está relacionado com a variação da concentração de i dentro da partícula, do seguinte modo:

$$N_{i_s} = -\frac{r_o}{3}\left[\frac{\varepsilon_p}{\Re T}\frac{d\overline{p}_i}{dt} + \rho\frac{d\overline{q}_i}{dt}\right] \tag{2.134}$$

onde $\overline{q}_i$ é a concentração molar média do soluto i na fase adsorvida.

Adimensionalizando a equação (2.134) vem,

$$3\frac{\tau\Re T}{\varepsilon_p P_{ad}} N_{i_s} = -\frac{d\overline{p}_i^*}{d\theta} - \frac{d\overline{q}_i^*}{d\theta} \tag{2.135}$$

† Em rigor, esta expressão só é válida se as massas moleculares de A e B forem as mesmas. Entretanto, o valor de $\overline{\Omega}$ é tal que compensa o fluxo quando as massas são diferentes. (Vide ponto 5.2)

com $\overline{q}_i^* = \overline{q}_i / q_o$.

Introduzindo a equação (2.135) nas equações (2.132) e (2.133), vem,

$$\frac{d\overline{p}_A^*}{d\theta} + \frac{d\overline{q}_A^*}{d\theta} = \overline{\Omega}_A \frac{p_A^{*'} - \overline{p}_A^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}} + R_{kk}\overline{p}_A^* + \overline{p}_B^*\right\}} + \overline{\psi}_A R_{g\mu} \wp_A^* \left(P^{*'} - \overline{P}^*\right) \tag{2.136}$$

$$\frac{d\overline{p}_B^*}{d\theta} + \frac{d\overline{q}_B^*}{d\theta} = \overline{\Omega}_B \frac{p_B^{*'} - \overline{p}_B^*}{\left\{\frac{1}{R_{gk}} + \frac{R_{kk}\overline{p}_A^* + \overline{p}_B^*}{R_{kk}}\right\}} + \overline{\psi}_B R_{g\mu} \wp_B^* \left(P^{*'} - \overline{P}^*\right) \tag{2.137}$$

Estas são as equações finais do modelo da força directriz linear modificado.

Os parâmetros $\overline{\Omega}_i$ e $\overline{\psi}_i$ são calculados de acordo com as equações (2.110) e (2.124), ambas função de γ_i, enquanto o desfasamento é calculado de acordo com as equações (2.108) e (2.140).

Quando as ondas de perturbação de A e B estão em fase, a contribuição do escoamento viscoso para o fluxo global pode ser importante. Verificou-se que para $R_{g\mu} \geq 0.1 R_{gk}$ esta contribuição deixa de ser desprezável. A sua participação no fluxo total vai, no entanto, crescendo progressivamente. Até $R_{g\mu} \leq R_{gk}$, $\overline{\psi}_i = \pi^2$, enquanto para $R_{g\mu} > R_{gk}$ $\overline{\psi}_i$ segue a seguinte relação empírica:

$$\overline{\psi}_i = \left(\overline{\psi}_{i_{cal}} - \pi^2\right).F_c^{\psi} + \pi^2 \qquad \text{com} \quad \overline{\psi}_i \geq \pi^2 \tag{2.138}$$

onde $\overline{\psi}_{i_{cal}}$ é obtido através da equação (2.124) para um sistema equivalente onde só esteja presente o escoamento viscoso, sendo F_c^{ψ} o factor de correcção. Este factor de correcção é função da razão $R_{g\mu}/R_{gk}$ se $R_{gk} \leq 1$ ou de $R_{g\mu}$ se $R_{gk} \geq 1$:

$$F_c^{\psi} = \sum_{j=0}^{5} E_j (\ln \beta)^j \tag{2.139}$$

com,

$$R_{gk} \leq 1, \ \beta = \frac{R_{g\mu}}{R_{gk}}$$

$$R_{gk} \geq 1, \ \beta = R_{g\mu}$$

Os parâmetros desta função interpoladora são listados na Tabela 2.9, enquanto na Tabela 2.10 se representam alguns valores empíricos de F_c^{ψ} função de $R_{g\mu}/R_{gk}$ e de $R_{g\mu}$, obtidos por simulação, o erro relativo entre estes valores e os interpolados pela função de ajuste, $F_{c\ cal}^{\psi}$, e desvio padrão.

Tabela 2.9 - Valores dos parâmetros da função de ajuste – E_j

E_0	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
0	0.56946	-0.18557	4.0549×10^{-2}	-4.7651×10^{-3}	2.1653×10^{-4}

Tabela 2.10 - F_c^{Ψ} função de $R_{g\mu}/R_{gk}$

$R_{g\mu}/R_{gk}$	F_c^{Ψ} (±0.05)	$\lvert F_c^{\Psi} - F_{c\ cal}^{\Psi}\rvert / F_c^{\Psi}\times100$
1	0	0
3.0×10^{0}	0.45	0.3
1.0×10^{1}	0.70	0.3
3.0×10^{1}	0.85	0.4
1.0×10^{2}	0.95	0.3
3.0×10^{2}	1.0	0.1
1.0×10^{3}	1.0	0.0
$R_{g\mu}=100$†	0.70	0.3
		$\sigma_{n-1}=8\times10^{-4}$

O desfasamento φ_i, é obtido para esta região de transição substituindo na equação (2.108), $\overline{\Omega}_i$ por $\overline{\Omega}_i\left(1-F_c^{\Psi}\right)+\overline{\psi}_i F_c^{\Psi}$. Obtendo-se:

$$\varphi_i = T\sum_{j=0}^{5} A_j\left\{\ln\left[\overline{\Omega}_i\left(1-F_c^{\Psi}\right)+\overline{\psi}_i F_c^{\Psi}\right]\right\}^j \qquad (2.140)$$

que traduz uma média pesada dos dois parâmetros que participam no transporte de massa do modelo. Esta expressão, de origem empírica, tem alguma justificação teórica: o desfasamento é proporcional aos valores dos parâmetros $\overline{\Omega}_i$ e $\overline{\psi}_i$ e à fracção de participação no transporte de massa do fluxo difusivo e do escoamento viscoso. É duma certa forma intuitivo que, embora o parâmetro do fluxo difusivo possa ser elevado ($\overline{\Omega}_i$), se a participação do fluxo difusivo no transporte de massa for pequena, o desfasamento associado ao modelo LDFM estará mais ligado ao escoamento viscoso, que por hipótese tem uma contribuição maior. Idêntico raciocínio é ainda válido para a situação contrária, quando a contribuição do escoamento viscoso é pequena. O factor de proporcionalidade da contribuição dos dois mecanismos de transporte é precisamente F_c^{Ψ}, justificando-se assim a forma da equação (2.140).

Quando as ondas de perturbação de A e B estão desfasadas de 180° (perturbação na composição), a contribuição do escoamento viscoso para o fluxo global é geralmente pequena

† Este resultado serve para mostrar que F_c^{Ψ} é equivalente, função de $R_{g\mu}/R_{gk}$ ou função de $R_{g\mu}$.

ou nula e uma avaliação empírica rigorosa do valor de $\overline{\psi}_i$ não pode ser feita. Entretanto, por analogia com o que acontece no transporte difusivo, $\hat{p}_i^*$ toma a definição habitual em γ_i e Φ_i e assume-se a validade da equação (2.138). O desfasamento está relacionado com a contribuição para o transporte global de cada mecanismo de transporte: difusivo e viscoso. Uma vez que se assume ser o escoamento viscoso pequeno ou nulo, o atraso deverá estar ligado apenas ao fluxo difusivo.

Foi dito que na região intermédia o modelo LDFM podia afastar-se, em certas circunstâncias, do DGM (ponto 5.3). Vamos agora ver porquê e como ultrapassar essa dificuldade.

O problema surge quando o gradiente da pressão total é significativo.

Reescrevamos a equação de fluxo do DGM para $R_{kk}=1$:

$$N_i^* = -\frac{R_{gk}}{1+P^*R_{gk}}\frac{\partial p_i^*}{\partial r^*} - p_i^*\left[R_{gk}\frac{R_{gk}}{1/P^*+R_{gk}} + R_{g\mu}\right]\frac{\partial P^*}{\partial r^*} \tag{2.141}$$

Junto com o número adimensional $R_{g\mu}$, existe uma outra parcela, fazendo ela também parte do coeficiente do gradiente da pressão parcial. Já vimos que nas regiões limite esta desaparece, simplificando de forma significativa a equação de fluxo. Na região intermédia isto pode não acontecer e ela deverá ser tida em linha de conta. Tudo se passa como se tivessemos um novo $R'_{g\mu}$:

$$R'_{g\mu} = R_{gk}\frac{R_{gk}}{1/\hat{P}^*+R_{gk}} + R_{g\mu} \tag{2.142}$$

onde $\hat{P}^*$ é a pressão total adimensional média da onda de perturbação. τ'_μ será agora:

$$\tau'_\mu = \frac{1}{\frac{1}{\tau_k}\frac{R_{gk}}{1/\hat{P}^*+R_{gk}} + \frac{1}{\tau_\mu}} \tag{2.143}$$

e estamos aptos a utilizar as ferramentas desenvolvidas para o escoamento viscoso.

Embora a equação (2.143) tenha sido desenvolvida para $R_{kk}=1$, ela pode ser usada para valores de R_{kk} não muito afastados de 1, devendo-se então usar as expressões:

$$\tau'_{\mu_A} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{kA}}\frac{R_{gk}/R_{kk}}{1/\hat{P}^*+R_{gk}/R_{kk}} + \frac{1}{\tau_\mu}} \qquad \tau'_{\mu_B} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{kB}}\frac{R_{gk}}{1/\hat{P}^*+R_{gk}} + \frac{1}{\tau_\mu}} \tag{2.144}$$

Nas figuras 2.41 a 2.44 são comparados os dois modelos na região mista fluxo difusivo/escoamento viscoso, para ondas de perturbação em fase e isotérmicas de Langmuir bicomponente. As perturbações relativas às figuras 2.41, 2.43 e 2.44 são em onda quadrada e são representadas na figura 2.29.a, enquanto as perturbações relativas à figura 2.42 são em onda sinusoidal e são representadas na figura 2.30.a. Nas figuras 2.41 e 2.42 o período da per-

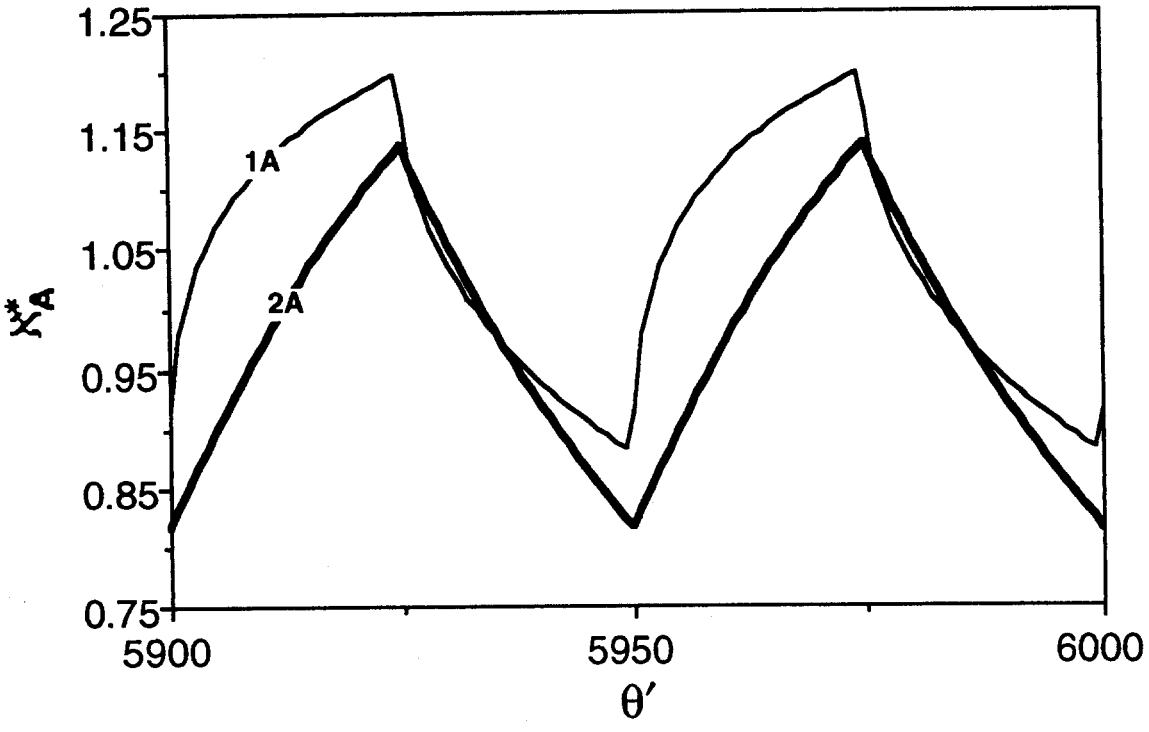


Figura 2.41.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $\underline{R}_{gk} = 10^{-3}$; $\underline{R}_{kk} = 1$; $\underline{R}_{g\mu} = 10^{-3}$; $R^k_{A} = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 65.5$; $\overline{\Omega}_B = 48.2$; $\psi_A = \pi^2$ e $\psi_B = \pi^2$.

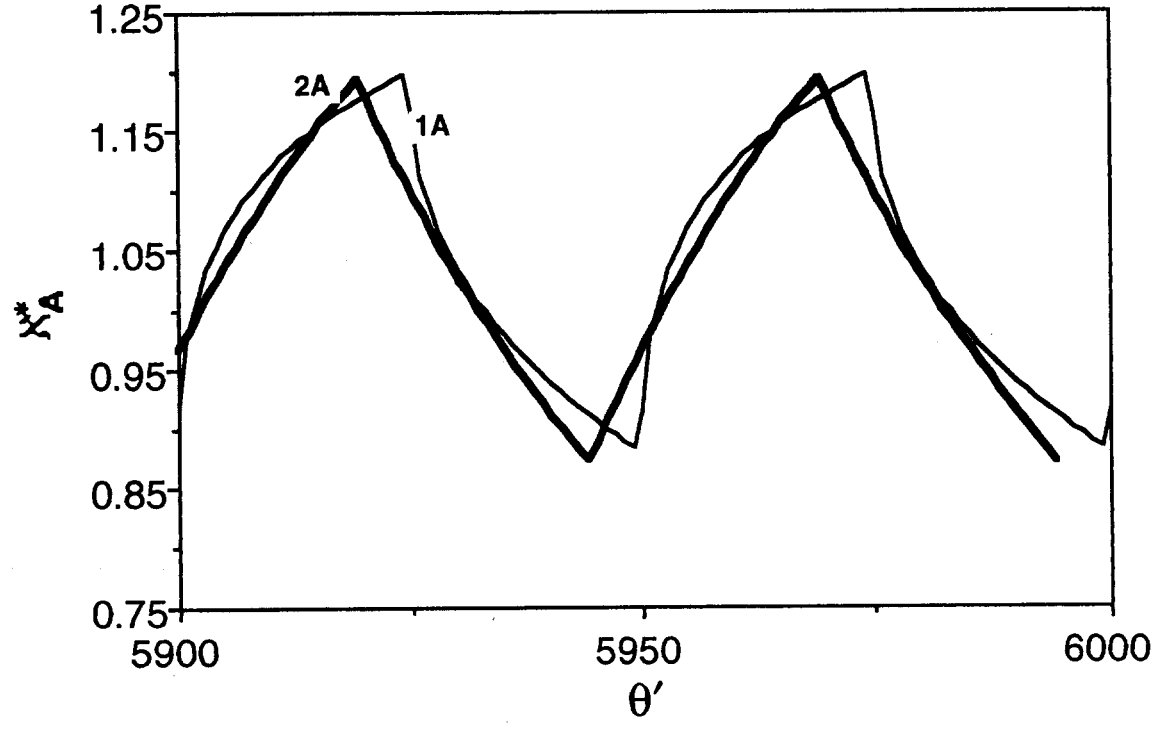


Figura 2.41.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.7$ e $\varphi_B = 5.4$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $\underline{R}_{gk} = 10^{-3}$; $\underline{R}_{kk} = 1$; $\underline{R}_{g\mu} = 10^{-3}$; $R^k_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 65.5$; $\overline{\Omega}_B = 48.2$; $\psi_A = \pi^2$ e $\psi_B = \pi^2$. Nota: com translação do fluxo cumulativo do modelo LDFM.

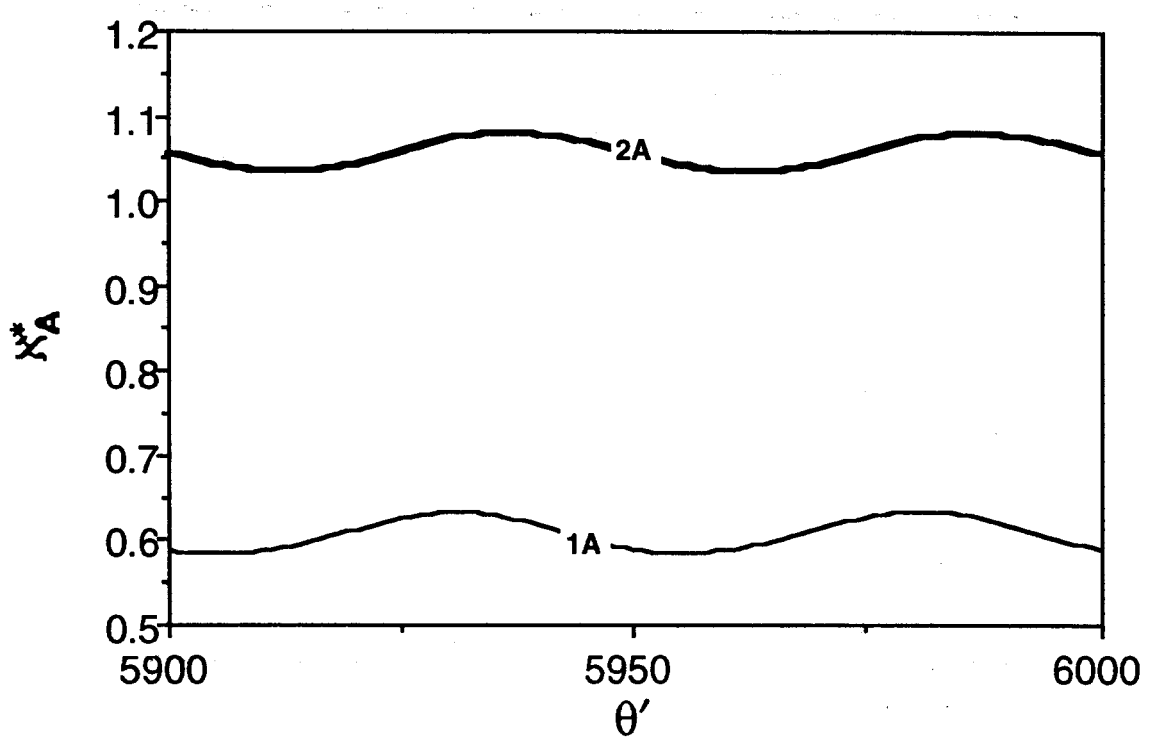


Figura 2.42.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda sinusoidal e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-5}$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 10^{-4}$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 673$; $\overline{\Omega}_B = 496$; $\overline{\psi}_A = 75.6$ e $\overline{\psi}_B = 86.0$.

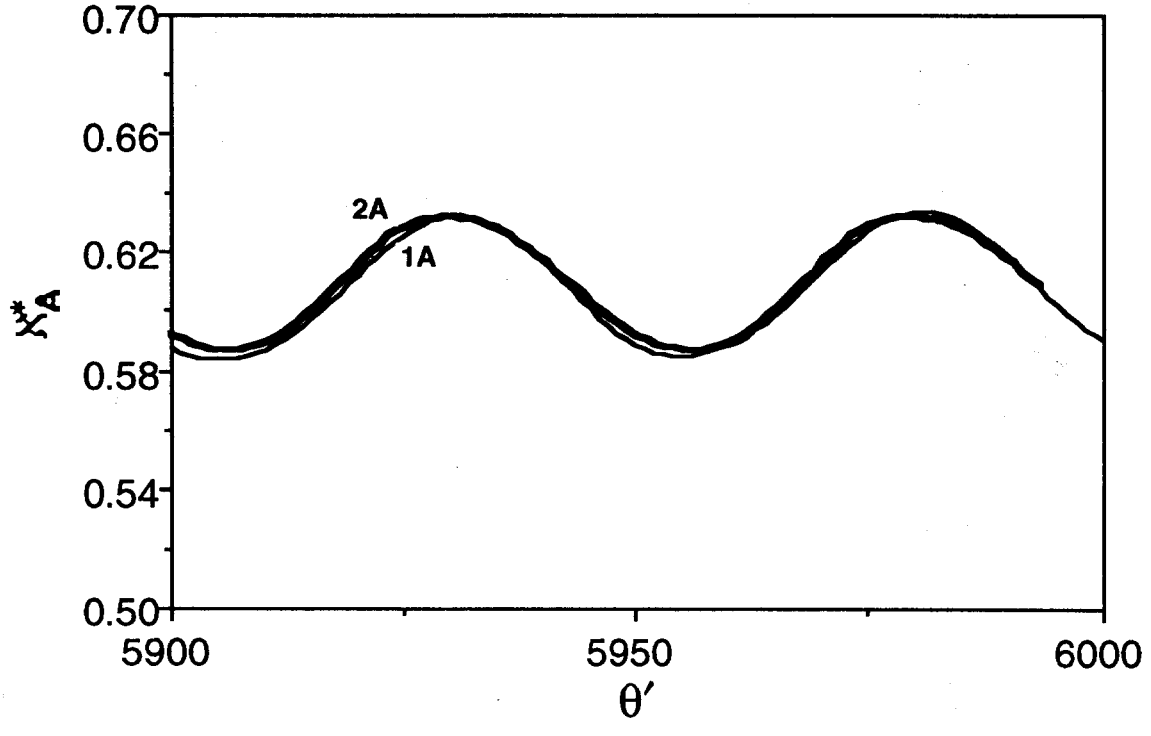


Figura 2.42.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda sinusoidal e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 6.6$ e $\varphi_B = 6.4$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-5}$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 10^{-4}$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 673$; $\overline{\Omega}_B = 496$; $\overline{\psi}_A = 75.6$ e $\overline{\psi}_B = 86.0$. Nota: com translação do fluxo cumulativo do modelo LDFM.

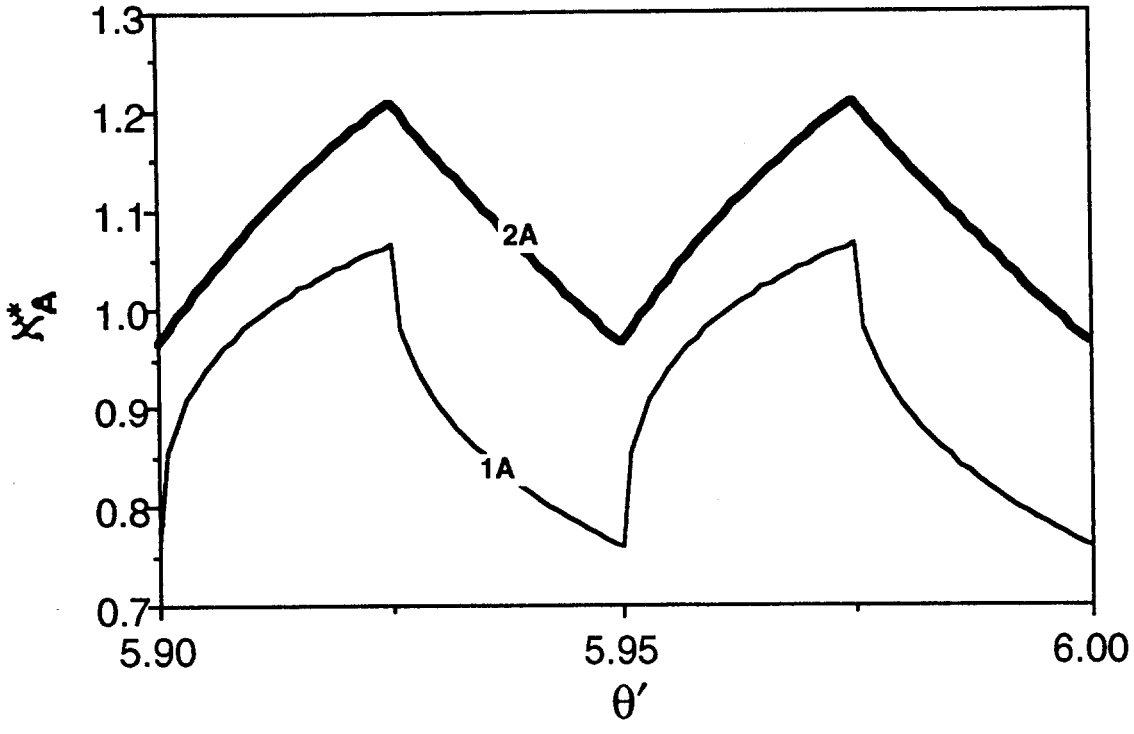


Figura 2.43.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 1$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 1$; $R^k_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\Omega_A = 92.6$; $\Omega_B = 67.9$; $\psi_A = \pi^2$ e $\psi_B = \pi^2$.

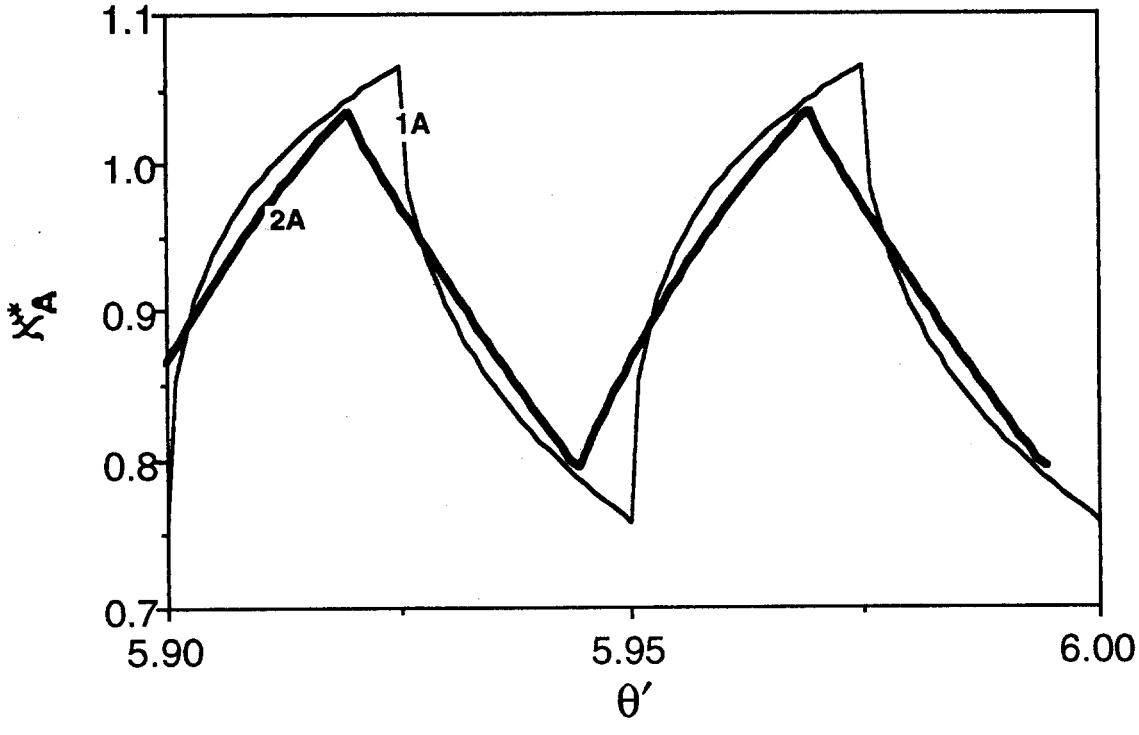


Figura 2.43.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.9\text{x}10^{-3}$ e $\varphi_B = 5.7\text{x}10^{-3}$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 1$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 1$; $R^k_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\Omega_A = 92.6$; $\Omega_B = 67.9$; $\psi_A = \pi^2$ e $\psi_B = \pi^2$. Nota: com translação do fluxo cumulativo do modelo LDFM.

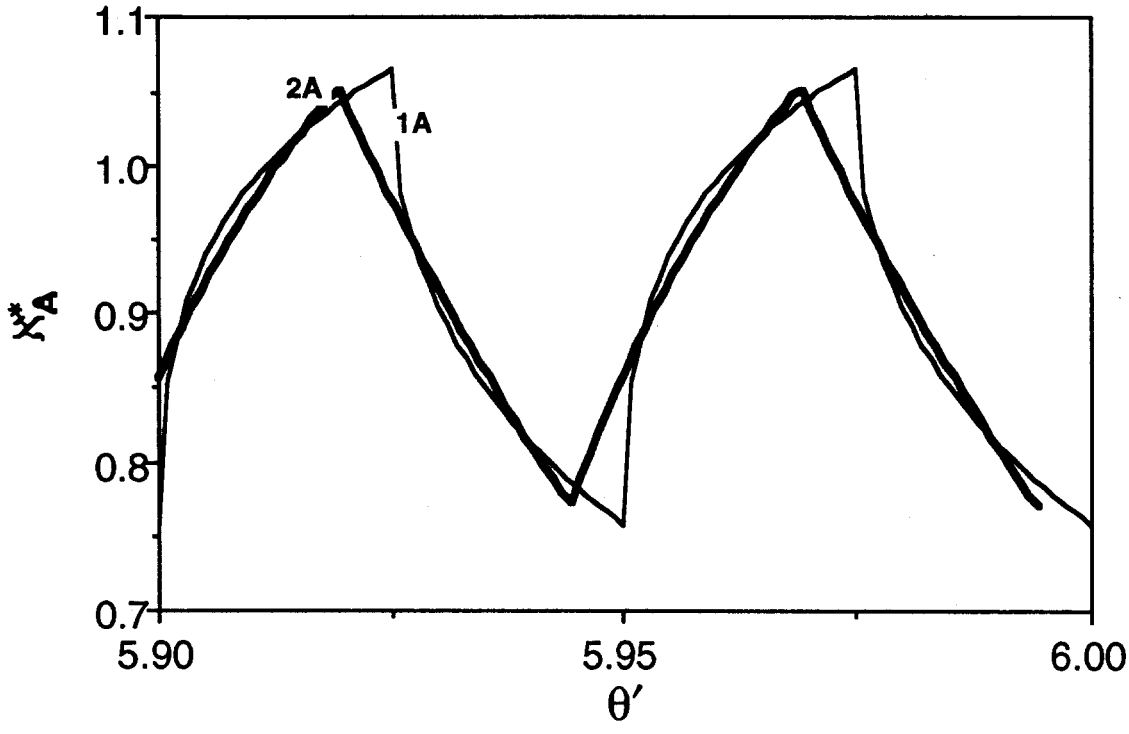


Figura 2.44 - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda quadrada e o período $T' = 0.05$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.8\text{x}10^{-3}$ e $\varphi_B = 5.7\text{x}10^{-3}$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 1$; $R_{kk} = 1$; $R_{g\mu} = 1$; $R^k_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 92.6$; $\overline{\Omega}_B = 67.9$; $\overline{\psi}_A = 17.5$ e $\overline{\psi}_B = 18.9$. Nota: com translação do fluxo cumulativo do modelo LDFM.

turbação é $T' = 50$, enquanto nas figuras 2.43 e 2.44 o período é $T' = 0.05$. As ondas de perturbação ao estarem em fase permitem que a contribuição do escoamento viscoso no transporte de massa seja muito mais importante, sendo assim possivel analisar melhor o comportamento do modelo LDFM na região mista.

Nas figuras 2.41 e 2.42, $R_{gk} = 10^{-3}$. Na figura 2.41 a contribuição do escoamento viscoso é baixa ($R_{g\mu} = R_{gk}$), mas na figura 2.42 a sua participação já é significativa: $R_{g\mu} = 10R_{gk}$. Em ambas as figuras, porém, o modelo LDFM reproduz correctamente o DGM: figuras 2.41.b e 2.42.b.

Nas figuras 2.43 e 2.44 são comparados os dois modelos na região intermédia, $R_{gk} = 1$; $R_{g\mu} = 1$ foi escolhido de tal forma que fossem válidas as condições referidas no ponto 5.3, sobre a dependência da difusividade efectiva da pressão total. Na figura 2.43 não é feita a correcção da constante de tempo do escoamento viscoso, enquanto na figura 2.44 é feita. É visível o afastamento do modelo LDFM do DGM, no caso de não haver correcção. Esta, porém, coloca de novo a curva do fluxo cumulativo do modelo LDFM sobre a curva do fluxo cumulativodo DGM – figura 2.44.

5.6 Quadro final das equações e dos parâmetros do novo modelo

O presente estudo baseia-se em resultados semi-analíticos, mas sobretudo num conhecimento empírico, resultado de inúmeras simulações. O objectivo foi encontrar o padrão de variação dos parâmetros do modelo da força directriz linear modificado tais que, este modelo e o DGM, produzissem os mesmos fluxos cumulativos no estado estacionário cíclico, quando o adsorvente é solicitado por uma perturbação periódica nas pressões parciais.

Os parâmetros foram obtidos para isotérmicas lineares e de Langmuir bicomponente, embora alguns resultados possam ser facilmente estendidos a outros tipos de isotérmicas.

Quando passamos de isotérmicas lineares para isotérmicas de Langmuir bicomponente, o transporte de massa de A deixa de ser independente do de B. Assim, passa a ser importante saber qual a relação de fase da onda de perturbação de A e B. Foram analisados dois casos limite: perturbações em fase e em oposição de fase.

As equações do modelo da força directriz linear modificado são:

$$\frac{d\overline{p}_A^*}{d\theta}+\frac{d\overline{q}_A^*}{d\theta}=\overline{\Omega}_A\frac{p_A^{*'}-\overline{p}_A^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}\overline{p}_A^*+\overline{p}_B^*\right\}}+\overline{\psi}_A R_{g\mu}\wp_A^*\left(P^{*'}-\overline{P}^*\right) \tag{2.136}$$

$$\frac{d\overline{p}_B^*}{d\theta}+\frac{d\overline{q}_B^*}{d\theta}=\overline{\Omega}_B\frac{p_B^{*'}-\overline{p}_B^*}{\left\{\frac{1}{R_{gk}}+\frac{R_{kk}\overline{p}_A^*+\overline{p}_B^*}{R_{kk}}\right\}}+\overline{\psi}_B R_{g\mu}\wp_B^*\left(P^{*'}-\overline{P}^*\right) \tag{2.137}$$

nas Tabelas 2.11 a 2.13, são apresentadas as equações necessárias ao cálculo dos parâmetros do modelo.

5.7 Quantificação das diferenças entre o DGM e o modelo LDFM em termos de fluxos cumulativos

Ao longo do texto fomos apresentando graficamente os fluxos cumulativos produzidos pelos dois modelos (DGM e LDFM) e realçadas as diferenças de forma qualitativa. Nas Tabelas 2.14 a 2.16, tenta-se agora quantificar essas diferenças.

Foram desenvolvidas duas expressões capazes de quantificarem as diferenças entre os dois modelos, uma baseada no somatório do quadrado das diferenças dos fluxos cumulativos ao longo de um ciclo completo (E1%), a outra baseada no somatório do quadrado das diferença dos fluxos, também ao longo de um ciclo completo (E2%):

$$E1\% = \sqrt{\frac{\sum_i^N\left\{F_i^d-\left[F_i^\ell+\left(\frac{F_{\max}^d-F_{\min}^d}{2}-\frac{F_{\max}^\ell-F_{\min}^\ell}{2}\right)\right]\right\}^2}{\left(F_{\max}^d-F_{\min}^d\right)^2 N}}\text{x}100 \tag{2.145}$$

Tabela 2.11 - Equações gerais dos parâmetros $\overline{\Omega}_i$, $\overline{\psi}_i$ e φ_i do modelo da força directriz linear modificado

$\overline{\Omega}_i$	$\overline{\psi}_i$	φ_i
$\overline{\Omega}_i = \sum_{j=0}^{5} B_j \left(-\ln \gamma_i\right)^j$ • Bj Tabela 2.6 • γ_i Tabela 2.12	$\overline{\psi''}_i = \sum_{j=0}^{5} B_j \left(-\ln \gamma_i\right)^j$; $\overline{\psi'}_i = \frac{\overline{\psi''}_i}{\eta_i}$ $\overline{\psi}_i = \left(\overline{\psi'}_i - \pi^2\right).F_c^{\psi} + \pi^2 \ \wedge \ \overline{\psi}_i \geq \pi^2$ • Bj Tabela 2.6 • γ_i Tabela 2.12 • η_i e F_c^{ψ} Tabela 2.13	$\varphi_i = T \sum_{j=0}^{5} A_j \left[\ln\left(\overline{\Omega}_i\left(1-F_c^{\psi}\right)+\overline{\psi}_i F_c^{\psi}\right)\right]^j$ • Aj Tabela 2.4 • F_c^{ψ} Tabela 2.13

Tabela 2.12 - Equação de γ_i para fluxo difusivo e escoamento viscoso.

Perturbação	γ_i para fluxo difusivo		γ_i para escoamento viscoso
em fase	$\gamma_A = \frac{\Im}{\tau_{k_A} + \omega \tau_{g_A} \hat{P}^*} \cdot \frac{1}{1+\frac{R_A^Q}{1+R_A^k \hat{p}_A^* + R_B^k \hat{p}_B^*}}$ $R_{kk} \geq 1, \ \omega = R_{kk}$ $R_{kk} \leq 1, \ \omega = \sqrt{R_{kk}}$	$\gamma_B = \frac{\Im}{\tau_{k_B} + \tau_{g_B} \hat{P}^*/\omega} \cdot \frac{1}{1+\frac{R_B^Q}{1+R_A^k \hat{p}_A^* + R_B^k \hat{p}_B^*}}$ $R_{kk} \leq 1, \ \omega = R_{kk}$ $R_{kk} \geq 1, \ \omega = \sqrt{R_{kk}}$	$\gamma_i = \frac{\Im}{\tau'_{\mu_i}} \cdot \frac{P^*_{\max}/2}{1+\frac{R_i^Q}{1+R_i^k \hat{p}_i^* + R_j^k \hat{p}_j^*}} \quad \wedge \ i \in \{A, B\}$ $\tau'_{\mu_i} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{ki}} \frac{\tau_g/\tau_i}{1/\hat{P}^* + \tau_g/\tau_i} + \frac{1}{\tau_\mu}}$
	$\hat{p}_i^* = p^*_{i_{\max}} + P^*_{\min}$, $\hat{p}_j^* = p^*_{j_{\max}} + P^*_{\min}$ e $\hat{P}^* = \left(P^*_{\max} + P^*_{\min}\right)/2$ sendo as pressões relativas à onda de perturbação. Para isotérmicas lineares $R_i^k = 0$, $R_j^k = 0$ e $R_i^Q = \rho \Re T k_i^H / \varepsilon_p$.		$\hat{p}_i^* = p^*_{i_{\max}} + P^*_{\min}$ $\hat{p}_j^* = p^*_{j_{\max}} + P^*_{\min}$ e $\hat{P}^* = \left(P^*_{\max} + P^*_{\min}\right)/2$ sendo as pressões relativas à onda de perturbação. Para isotérmicas lineares $R_i^k = 0$, $R_j^k = 0$ e $R_i^Q = \rho \Re T k_i^H / \varepsilon_p$.
em oposição de fase	$\gamma_A = \frac{\Im}{\tau_{k_A} + \omega \tau_{g_A} \hat{P}^*} \cdot \frac{1}{1+\frac{R_A^Q}{1+R_A^k \hat{p}_A^* + R_B^k \hat{p}_B^*}}$ $R_{kk} \geq 1, \ \omega = R_{kk}$ $R_{kk} \leq 1, \ \omega = \sqrt{R_{kk}}$	$\gamma_B = \frac{\Im}{\tau_{k_B} + \tau_{g_B} \hat{P}^*/\omega} \cdot \frac{1}{1+\frac{R_B^Q}{1+R_A^k \hat{p}_A^* + R_B^k \hat{p}_B^*}}$ $R_{kk} \leq 1, \ \omega = R_{kk}$ $R_{kk} \geq 1, \ \omega = \sqrt{R_{kk}}$	$\gamma_i = \frac{\Im}{\tau_\mu} \cdot \frac{P^*_{\max}/2}{1+\frac{R_i^Q}{1+R_i^k \hat{p}_i^* + R_j^k \hat{p}_j^*}} \quad \wedge \ i \in \{A, B\}$
	$\hat{p}_i^* = p^*_{i_{\max}} + p^*_{i_{\min}}$, $\hat{p}_j^* = 0$ e $\hat{P}^* = P^*$ sendo as pressões relativas à onda de perturbação. Para isotérmicas lineares $R_i^k = 0$, $R_j^k = 0$ e $R_i^Q = \rho \Re T k_i^H / \varepsilon_p$.		$\hat{p}_i^* = p^*_{i_{\max}} + P^*_{\min}$ e $\hat{p}_j^* = 0$ sendo as pressões relativas à onda de perturbação. Para isotérmicas lineares $R_i^k = 0$, $R_j^k = 0$ e $R_i^Q = \rho \Re T k_i^H / \varepsilon_p$.

Tabela 2.13 - Equação de η_i, Φ_i e F_c^{Ψ} para escoamento viscoso

Perturbação	η_i	Φ_i	F_c^{Ψ}
em fase	$\Phi_i \geq 1$: $\eta_i = \sum_{j=0}^{3} C_j (\ln \Phi_i)^j$ $\Phi_i \leq 1$: $\eta_i = \sum_{j=0}^{3} D_j (\ln \Phi_i^{-1})^j$ • C_j e D_j tabela 2.7	$\Phi_i = \dfrac{1 + \dfrac{R_i^Q}{1 + R_i^k \hat{p}_i^* + R_j^k \hat{p}_j^*}}{1 + \dfrac{R_j^Q}{1 + R_i^k \hat{p}_i^* + R_j^k \hat{p}_j^*}} \quad \wedge \quad i, j \in \{A, B\}$ $\hat{p}_i^* = p_{i_{max}}^* + P_{min}^*$ e $\hat{p}_j^* = p_{j_{max}}^* + P_{min}^*$ sendo as pressões relativas à onda de perturbação. Para isotérmicas lineares $R_i^k = 0$, $R_j^k = 0$ e $R_i^Q = \rho \Re T k_i^H / \varepsilon_p$.	$F_c^{\Psi} = \sum_{j=0}^{5} E_j \left(\ln \dfrac{R_{g\mu}}{R_{gk}} \right)^j$ para $R_{g\mu} < R_{gk}$, $F_c^{\Psi} = 0$ • E_j tabela 2.10
em oposição de fase	$\Phi_i \geq 1$: $\eta_i = \sum_{j=0}^{3} C_j (\ln \Phi_i)^j$ $\Phi_i \leq 1$: $\eta_i = \sum_{j=0}^{3} D_j (\ln \Phi_i^{-1})^j$ • C_j e D_j tabela 2.7	$\Phi_i = \dfrac{1 + \dfrac{R_i^Q}{1 + R_i^k \hat{p}_i^* + R_j^k \hat{p}_j^*}}{1 + \dfrac{R_j^Q}{1 + R_i^k \hat{p}_i^* + R_j^k \hat{p}_j^*}} \quad \wedge \quad i, j \in \{A, B\}$ $\hat{p}_i^* = p_{i_{max}}^* + p_{i_{min}}^*$ e $\hat{p}_j^* = 0$ sendo as pressões relativas à onda de perturbação. Para isotérmicas lineares $R_i^k = 0$, $R_j^k = 0$ e $R_i^Q = \rho \Re T k_i^H / \varepsilon_p$.	$F_c^{\Psi} = 0$

$$E2\% = \sqrt{\frac{\sum_{i}^{N}\left(f_i^d - f_i^\ell\right)^2}{\left(f_{\max}^d - f_{\min}^d\right)^2 N}} \text{x} 100 \tag{2.146}$$

onde N é o número de pontos considerados por ciclo, F^d o fluxo cumulativo e f^d o fluxo relativos ao DGM e F^ℓ o fluxo cumulativo e f^ℓ o fluxo relativos ao modelo LDFM sendo

$$\frac{F_{\max}^d - F_{\min}^d}{2} - \frac{F_{\max}^\ell - F_{\min}^\ell}{2} \tag{2.147}$$

a correcção de nivel nas curvas de fluxo cumulativo.

Relativamente à primeira expressão, ela contém um mecanismo que lhe permite a comparação das curvas de fluxo cumulativo produzidas pelos dois modelos, ao mesmo nivel (equação (2.147)) isto porque, como vimos, na presença de escoamento viscoso as curvas de fluxo cumulativo produzidas pelo DGM e pelo modelo LDFM tendem a estacionar a niveis diferentes (ver p.ex. figura 2.38.a). Uma vez que o se pretende é a comparação dos modelos relativamente à quantidade de massa cumulativa transportada ao longo de um ciclo, depois de ser atingido o estado estacionário cíclico, a diferença entre as curvas à entrada do ciclo em consideração deverá ser eliminada, ou seja, a diferença de nivel das curvas. Relativamente à segunda expressão, este problema já não se levanta: esta expressão mede a diferença entre os fluxos instantâneos. É de assinalar relativamente à segunda expressão, que os erros na interpolação dos fluxos podem ser elevados, especialmente para as perturbações em onda quadrada e triangular: a tabela dos resultados duma simulação é construida para tempos discretos. Aquando da introdução do desfasamento no modelo LDFM é necessário, por vezes, proceder a interpolações entre dois pontos simulados consecutivos. Devido ao facto de entre os dois pontos considerados o fluxo poder inverter de sinal, os erros de interpolação podem ser elevados.

O primeiro erro (E1%) quantifica as diferenças entre os dois modelos relativamente aos fluxos cumulativos, enquanto que segundo (E2%) quantifica as diferenças relativamente aos fluxos instantâneos.

O objectivo final deste estudo é a introdução de um modelo matematicamente mais simples nos balanços materiais interparticulares, na modelização dum sistema de AMP. Quando integrado nestes balanços, o modelo de transferência de massa na partícula deverá responder correctamente aos fluxos intantâneo e cumulativo, este especialmente ao fim de cada etapa. As expressões para os erros propostas (E1% e E2%) tentam quantificar os desvios do fluxo cumulativo e instantâneo do modelo LDFM relativamente ao DGM.

Como primeira conclusão da análise dos erros apresentados nas Tabelas 2.14, 2.15 e 2.16, podemos dizer que a introdução do desfasamento faz diminuir a diferença entre DGM e LDFM, relativamente aos transportes de massa quer instantâneo, quer cumulativo. Os erros para perturbação em onda sinusoidal e triangular, são significativamente mais baixos que os correspondentes para perturbação em onda quadrada. Uma segunda conclusão é que os erros para cada tipo de perturbação, são muito próximos qualquer que seja a região de transporte mássico que estejamos a analisar. A grandeza média do erro E1% é de aproximadamente 4%, enquanto o erro médio E2% é 2.5%. Isto quer dizer que o modelo LDFM aproximou o DGM, nas simulações estudadas com um erro médio de 2.5% relativamente ao transporte de massa no adsorvente e com um erro médio de 4% relativamente ao fluxo cumulativo .

Tabela 2.14 - Quantificação das diferenças entre o DGM e o LDFM, relativamente aos fluxos cumulativos, na região de difusão de Knudsen controlante, para as simulações efectuadas. Valor dos grupos adimensionais: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$ e $R_{g\mu} = 0$. As ondas de pertubação variam entre $0 \le p_i^* \le 1$.

				⊓⊔			∿			/\		
				E1%	**E2%**	fig.	**E1%**	**E2%**	fig.	**E1%**	**E2%**	fig.
Isotérmicas lineares ($R_A^\ell = 30.3$; $R_B^\ell = 15.2$)		Sem desfasamento	**A**	23.1	4.9	2.18	25.7	3.3	2.20	23.7	3.3	2.21
			B	22.0	4.2		24.5	3.0		22.6	3.1	
		Com desfasamento φ	**A**	7.3	4.4		1.8	0.2		4.6	1.2	
			B	7.5	4.0		1.6	0.2		4.0	1.2	
		Dois $\overline{\Omega}$ por semi-periodo	**A**	12.4	4.5	2.18	–	–		–	–	
			B	11.4	3.6		–	–		–	–	
		Dois $\overline{\Omega}$ por semi-periodo+ φ	**A**	4.1	3.5		–	–		–	–	
			B	4.1	2.9		–	–		–	–	
Isotérmicas de Langmuir multicomponente ($R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$)	Perturbação na concentração	Sem desfasamento	**A**	22.1	4.2	2.26	24.6	3.1	2.27	24.6	3.2	2.28
			B	21.5	4.0		23.8	3.0		23.7	3.0	
		Com desfasamento φ	**A**	7.4	4.0		1.9	0.3		3.2	1.2	
			B	7.4	4.0		1.2	0.2		2.8	1.1	
	Perturbação na pressão total	Sem desfasamento	**A**	21.8	4.0	2.29	24.5	3.1	2.30	24.4	3.3	2.31
			B	20.9	3.9		23.2	3.0		23.1	3.0	
		Com desfasamento φ	**A**	7.9	4.2		3.5	0.6		4.6	1.4	
			B	7.9	4.1		3.0	0.5		4.1	1.3	

Tabela 2.14 - Continuação.

			Onda quasi-quadrada		
			E1%	**E2%**	fig.
Isotérmicas lineares ($R_A^\ell = 30.3$; $R_B^\ell = 15.2$)	Sem desfasamento	**A**	23.4	3.5	2.22
		B	22.4	3.4	
	Com desfasamento φ	**A**	6.5	2.8	
		B	6.6	2.8	

Tabela 2.15 - Quantificação das diferenças entre o DGM e o LDFM, relativamente aos fluxos cumulativos, nas regiões difusão molecular controlante e intermédia entre Knudsen e molecular, para as simulações efectuadas. Valor dos grupos adimensionais da isotérmica é: $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$ e $R_B^Q = 15.2$. Perturbação na composição, com as ondas de pertubação a variar entre $0 \le p_i^* \le 1$.

		Região de difusão molecular controlante ∿; $R_{gk} = 10$; $R_{g\mu} = 100$						Região de difusão intermédia ⊓⊔; $R_{gk} = 1$; $R_{kk} = 1$					
		$R_{kk} = 1$			$R_{kk} = 5$			$R_{g\mu} = 0$			$R_{g\mu} = 1$		
		E1%	**E2%**	fig.	**E1%**	**E2%**	fig.	**E1%**	**E2%**	fig.	**E1%**	**E2%**	fig.
Sem desfasamento	**A**	25.1	3.2	2.34	26.8	3.4	2.35	22.8	4.7	2.36	22.7	4.8	2.37
	B	23.6	3.0		22.9	2.9		22.6	4.5		22.7	4.5	
Com desfasamento φ	**A**	2.0	0.3		2.5	0.4		7.5	4.3		7.6	4.4	
	B	1.8	0.3		2.6	0.5		7.5	4.2		7.5	4.2	

Tabela 2.16 - Quantificação das diferenças entre o DGM e LDFM, relativamente aos fluxos cumulativos, para transporte exclusivamente viscoso e quando estão presentes os mecanismos de transporte difusivo e viscoso, para as simulações efectuadas. Valor dos grupos adimensionais da isotérmica é: $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$.

		Escoamento viscoso, $R_{g\mu} = 10^{-3}$ ∿ (PPT)‡									Transporte difusivo + viscoso, $R_{kk} = 1$					
											⊓⊔ (PC)¥; $R_{gk} = 10^{-3}$			∿ (PPT); $R_{gk} = 10^{-5}$		
		*PT*2 / 0†			*PT*4 / 0†			*PT*4 / 2†			$R_{g\mu}/R_{gk} = 1$			$R_{g\mu}/R_{gk} = 10$		
		E1%	**E2%**	fig.	**E1%**	**E2%**	fig.	**E1%**	**E2%**	fig.	**E1%**	**E2%**	fig.	**E1%**	**E2%**	fig.
Sem desfasamento	**A**	27.1	3.4	2.38	21.7	2.8	2.39	17.2	2.2	2.40	20.9	4.0	2.41	27.4	3.5	2.42
	B	20.7	2.7		16.6	2.3		16.1	2.1		20.0	4.0		26.1	3.3	
Com desfasamento φ	**A**	6.2	1.1		5.3	1.1		1.5	0.6		8.4	4.3		3.4	1.6	
	B	3.0	0.5		5.1	0.8		4.7	0.7		8.8	4.7		3.9	0.8	

† Pressão total máxima / mínima da onda de perturbação.

‡ PPT - Perturbação na pressão total.

¥ PC - Perturbação na composição.

A introdução de dois parâmetros $\overline{\Omega}$ por semi-período numa perturbação em onda quadrada, revelou-se inferior ou igual à introdução do desfasamento e um $\overline{\Omega}$ por semi-período (Tabela 2.14). Contudo, quando se junta o desfasamento aos dois parâmetros $\overline{\Omega}$ por semi-período os erros vêm inferiores. Assim, neste caso, deveremos introduzir mais do que dois parâmetros $\overline{\Omega}$ por semi-período.

5.8 Extensões do modelo força directriz linear modificado

5.8.1 Difusão superficial

O modelo LDFM anteriormente apresentado considera, no transporte de massa numa partícula porosa adsorvente, os mecanismos de difusão de Knudsen e molecular e o escoamento viscoso. Caso a difusão superficial tenha uma contribuição importante no transporte de massa total, ela deverá ser adicionada ao modelo LDFM.

A expressão para o fluxo superficial é:

$$N_i^s = -\rho D_{s_i}^e \frac{\partial q_i}{\partial r} \tag{2.148}$$

onde $D_{s_i}^e$ é a difusividade superficial efectiva de i.

A difusividade superficial é dada, por sua vez, por [Suzuki, 1990]:

$$D_{s_i}^e = \frac{\Re T}{SC_r} q_i \frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln q_i} \tag{2.149}$$

onde S é a área superficial do adsorvente e C_r o coeficiente de fricção entre as moleculas de soluto e a superfície dos poros.

Definindo,

$$D_{s_i}'^e = \frac{\varepsilon_p^2}{\rho S C_r} = \text{const} \tag{2.150}$$

podemos reescrever a equação (2.148), introduzindo nela as equações (2.149) e (2.150):

$$N_i^s = -\frac{\rho^2 \Re T}{\varepsilon_p^2} D_{s_i}'^e \frac{q_i^2}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial r} \tag{2.151}$$

Para isotérmicas lineares a equação (2.151) reduz-se a:

$$N_i^s = -\frac{\rho^2 \Re T}{\varepsilon_p^2} k_i^2 D_{s_i}'^e p_i \frac{\partial p_i}{\partial r} \tag{2.152}$$

Substituindo agora as equações (2.152) e (2.30) na equação (2.29), o balanço material à partícula, na ausência de outros mecanismos de transporte, vem:

$$\left(R_A^{\ell}\right)^2 \frac{R_{gs}}{R_{ss}}\left\{p_A^*\left(\frac{\partial^2 p_A^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)+\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)\right\}=\left(1+R_A^{\ell}\right)\frac{\partial p_A^*}{\partial \theta} \tag{2.153}$$

$$\left(R_B^{\ell}\right)^2 R_{gs}\left\{p_B^*\left(\frac{\partial^2 p_B^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)+\left(\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right\}=\left(1+R_B^{\ell}\right)\frac{\partial p_B^*}{\partial \theta} \tag{2.154}$$

com:

$$\tau_{s_i}=\frac{r_o^2}{P_{ad}D_{s_i}^{'e}}; \qquad R_{gs}=\frac{\tau_{g_B}}{\tau_{s_B}} \quad \text{e} \quad R_{ss}=\frac{\tau_{s_A}}{\tau_{s_B}}$$

onde R_{gs} é a razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e superficial de B e R_{ss} é a razão entre as constantes de tempo de difusão superficial de A e de B.

Se quisessemos seguir aqui a metodologia usada na determinação do valor do parâmetro do modelo da força directriz linear para a região de difusão de Knudsen controlante, esbarrariamos com o mesmo tipo de dificuldade já encontrada aquando da determinação do mesmo parâmetro para o escoamento viscoso: as equações de balanço material (2.153) e (2.154) não têm, aparentemente, solução analítica, nem mesmo quando se recorre a técnicas de aproximação como o método perturbativo.

Embora estas equações não sejam formalmente iguais às obtidas para o escoamento viscoso (equação (2.122)), apresentam com estas algumas semelhanças. Assim, optamos por encontrar um padrão de variação para o parâmetro do modelo da força directriz linear de forma empírica, como o haviamos feito para o escoamento viscoso.

A diferença mais marcante entre as equações de fluxo mássico relativas ao escoamento viscoso e à difusão superficial, está ligada ao facto de a força directriz ser o gradiente da pressão total no caso do escoamento viscoso e o gradiente da pressão parcial no caso da difusão superficial. O transporte de massa de A e B faz-se assim, para isotérmicas lineares, de forma independente.

Uma outra diferença entre estes dosi mecanismos aparece quando escrevemos as equações de balanço material para isotérmicas de Langmuir bicomponente:

$$\left(\frac{R_A^Q}{1+R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*}\right)^2 \frac{R_{gs}}{R_{ss}}\left\{p_A^*\left(\frac{\partial^2 p_A^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)+\frac{\left(1-R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*\right)}{1+R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*}\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)^2-\frac{2R_B^k p_A^*}{1+R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*}\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)\left(\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right\}=$$

$$=\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}+\frac{R_A^Q}{\left\{1+R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*\right\}^2}\left[\left(1+R_B^k p_B^*\right)\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}-\left(R_B^k p_A^*\right)\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right] \tag{2.155}$$

$$\left(\frac{R_B^Q}{1+R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*}\right)^2 R_{gs}\left\{p_B^*\left(\frac{\partial^2 p_B^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)+\frac{\left(1-R_B^k p_B^* + R_A^k p_A^*\right)}{1+R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*}\left(\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)^2-\frac{2R_A^k p_B^*}{1+R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*}\left(\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)\left(\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)\right\}=$$

$$=\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}+\frac{R_B^Q}{\left\{1+R_A^k p_A^* + R_B^k p_B^*\right\}^2}\left[\left(1+R_A^k p_A^*\right)\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}-\left(R_A^k p_B^*\right)\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right] \tag{2.156}$$

Devido ao facto da equação de fluxo molar (2.151) conter q_i, as equações de balanço material tornam-se notoriamente mais dependentes da isotérmica.

As expressões do fluxo molar do modelo da força directriz linear para isotérmicas lineares são:

$$N_{A_{ls}}^{*s} = -\frac{\overline{\phi}_A}{3r_o}\left(R_A^{\ell}\right)^2 \frac{R_{gs}}{R_{ss}} \wp_A^* \left(p_A^{*s} - \overline{p}_A^*\right) \tag{2.157}$$

$$N_{B_{ls}}^{*s} = -\frac{\overline{\phi}_B}{3r_o}\left(R_B^{\ell}\right)^2 R_{gs} \wp_B^* \left(p_B^{*s} - \overline{p}_B^*\right) \tag{2.158}$$

e para isotérmicas de Langmuir bicomponente:

$$N_{A_{ls}}^{*s} = -\frac{\overline{\phi}_A}{3r_o}\frac{R_{gs}}{R_{ss}}\left[\frac{R_A^Q}{1+R_A^k \wp_A^* + R_B^k \wp_B^*}\right]^2 \wp_A^* \left(p_A^{*s} - \overline{p}_A^*\right) \tag{2.159}$$

$$N_{B_{ls}}^{*s} = -\frac{\overline{\phi}_B}{3r_o} R_{gs}\left[\frac{R_B^Q}{1+R_A^k \wp_A^* + R_B^k \wp_B^*}\right]^2 \wp_B^* \left(p_B^{*s} - \overline{p}_B^*\right) \tag{2.160}$$

onde, à semelhança do que acontecia para o escoamento viscoso, $\wp_i^*$ é a pressão parcial adimensional de i à superfície se $P^s > \overline{P}$, ou $\wp_i^* = \overline{p}_i^*$ se $P^s < \overline{P}$ e $\overline{\phi}_i$ é o novo parâmetro do modelo.

As correspondentes equações de balanço material, para isotérmicas lineares, são:

$$\frac{\mathrm{d}\overline{p}_A^*}{\mathrm{d}\theta} = \overline{\phi}_A \frac{\left(R_A^Q\right)^2}{1+R_A^Q}\frac{R_{gs}}{R_{ss}} \wp_A^* \left(p_A^{*s} - \overline{p}_A^*\right) \tag{2.161}$$

$$\frac{\mathrm{d}\overline{p}_B^*}{\mathrm{d}\theta} = \overline{\phi}_B \frac{\left(R_B^Q\right)^2}{1+R_B^Q} R_{gs} \wp_B^* \left(p_B^{*s} - \overline{p}_B^*\right) \tag{2.162}$$

Para isotérmicas de Langmuir bicomponente estas equações tomam a forma seguinte:

$$\begin{aligned} &\overline{\phi}_A \frac{R_{gs}}{R_{ss}}\left[\frac{R_A^Q}{1+R_A^k \wp_A^* + R_B^k \wp_B^*}\right]^2 \wp_A^* \left(p_A^{*s} - \overline{p}_A^*\right) = \\ &= \frac{\mathrm{d}\overline{p}_A^*}{\mathrm{d}\theta} + \frac{R_A^Q}{\left\{1+R_A^k \overline{p}_A^* + R_B^k \overline{p}_A^*\right\}^2}\left[\left(1+R_B^k \overline{p}_B^*\right)\frac{\mathrm{d}\overline{p}_A^*}{\mathrm{d}\theta} - \left(R_B^Q \overline{p}_A^*\right)\frac{\mathrm{d}\overline{p}_B^*}{\mathrm{d}\theta}\right] \end{aligned} \tag{2.163}$$

$$\begin{aligned} &\overline{\phi}_B R_{gs}\left[\frac{R_B^Q}{1+R_A^k \wp_A^* + R_B^k \wp_B^*}\right]^2 \wp_B^* \left(p_B^{*s} - \overline{p}_B^*\right) = \\ &= \frac{\mathrm{d}\overline{p}_B^*}{\mathrm{d}\theta} + \frac{R_B^Q}{\left\{1+R_A^k \overline{p}_A^* + R_B^k \overline{p}_A^*\right\}^2}\left[\left(1+R_A^k \overline{p}_A^*\right)\frac{\mathrm{d}\overline{p}_B^*}{\mathrm{d}\theta} - \left(R_A^Q \overline{p}_B^*\right)\frac{\mathrm{d}\overline{p}_A^*}{\mathrm{d}\theta}\right] \end{aligned} \tag{2.164}$$

Chamando A e B aos primeiros membros das equações (2.163) e (2.164), podemos explicitar este sistema em ordem às derivadas temporais:

$$\frac{\mathrm{d}\overline{p}_A^*}{\mathrm{d}\theta} = \frac{Ab_A + Ba_B}{a_A b_A - a_B b_B} \tag{2.44}$$

$$\frac{\mathrm{d}\overline{p}_B^*}{\mathrm{d}\theta} = \frac{Ab_B + Ba_A}{a_A b_A - a_B b_B} \tag{2.45}$$

com,

$$a_i = 1 + \frac{R_i^Q\left(1 + R_j^k \overline{p}_j^*\right)}{\left\{1 + R_A^k \overline{p}_A^* + R_B^k \overline{p}_B^*\right\}^2} \qquad i,j \in \{A,B\}$$

$$b_i = \frac{R_i^Q\left(R_j^k \overline{p}_i^*\right)}{\left\{1 + R_A^k \overline{p}_A^* + R_B^k \overline{p}_B^*\right\}^2} \qquad i,j \in \{A,B\}$$

Mais uma vez, o padrão de variação do parâmetro $\overline{\phi}_i$ é função de γ_i que aqui toma a seguinte forma:

• Isotérmicas lineares:

$$\gamma_i = \frac{\Im}{\tau_{s_i}} . p_{i_{max}}^* \left(1 + R_i^\ell\right) \quad \text{com} \quad i,j \in \{A,B\} \tag{2.165}$$

• Isotérmicas de Langmuir bicomponente:

$$\gamma_i = \frac{\Im}{\tau_{s_i}} . p_{i_{max}}^* \left(1 + \frac{R_i^Q}{1 + R_i^k \hat{p}_i^* w + R_j^k \hat{p}_j^*}\right) \quad \text{com} \quad i,j \in \{A,B\} \tag{2.166}$$

onde $p_{i_{max}}^*$ se refere à onda de perturbação e é a pressão parcial adimensional máxima de i. Para uma perturbação em fase (perturbação na pressão total) $\hat{p}_i^* = (p_{i_{max}}^* - p_{i_{min}}^*)$ e $w = 1$. Para uma perturbação em oposição de fase (perturbação na composição) $\hat{p}_i^* = p_{i_{max}}^*$ e $w = \frac{R_i^Q}{R_j^Q}(R_i^k + R_j^k) p_{i_{max}}^*$ quando $R_i^Q \geq R_j^Q$ ou $w = 1$ quando $R_i^Q < R_j^Q$.

Estas expressões são empíricas. Baseiam-se em muitas simulações, numa análise cuidada das equações do modelo e numa sensibilidade já criada. Entretanto, e especialmente para a perturbação em oposição de fase, devemos estar alertados de que em situações extremas de isotérmicas fortemente não-lineares ou $p_{i_{max}}^* / p_{i_{min}}^*$ próximo de 1, o erro modelo LDFM relativamente à difusão superficial pode tornar-se significativo. Mas se a contribuição do fluxo superficial no transporte de massa total for modesta, mesmo estas diferenças tenderão a ser pequenas.

O fluxo superficial transporta em paralelo com o fluxo difusivo (Knudsen+molecular) e com o escoamento viscoso [Jackson, 1977]. Vamos pois adicionar às equações do modelo LDFM original, equações (2.136) e (2.137), a contribuição do fluxo superficial:

$$\frac{d\overline{p}_A^*}{d\theta}+\frac{d\overline{q}_A^*}{d\theta}=\overline{\Omega}_A\frac{p_A^{*'}-\overline{p}_A^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}\overline{p}_A^*+\overline{p}_B^*\right\}}+ \\ +\overline{\psi}_A R_{g\mu}\wp_A^*\left(P^{*'}-\overline{P}^*\right)+\overline{\phi}_A\frac{R_{gs}}{R_{ss}}\left[\frac{R_A^Q}{1+R_A^k\wp_A^*+R_B^k\wp_B^*}\right]^2\wp_A^*\left(p_A^{*'}-\overline{p}_A^*\right) \tag{2.167}$$

$$\frac{d\overline{p}_B^*}{d\theta}+\frac{d\overline{q}_B^*}{d\theta}=\overline{\Omega}_B\frac{p_B^{*'}-\overline{p}_B^*}{\left\{\frac{1}{R_{gk}}+\frac{R_{kk}\overline{p}_A^*+\overline{p}_B^*}{R_{kk}}\right\}}+ \\ +\overline{\psi}_B R_{g\mu}\wp_B^*\left(P^{*'}-\overline{P}^*\right)+\overline{\phi}_B R_{gs}\left[\frac{R_B^Q}{1+R_A^k\wp_A^*+R_B^k\wp_B^*}\right]^2\wp_B^*\left(p_B^{*'}-\overline{p}_B^*\right) \tag{2.168}$$

De modo semelhante ao que acontecia com a contribuição do escoamento viscoso, também aqui a participação do fluxo superficial no fluxo total depende da razão R_{gs}/R_{gk} e segue a relação empírica:

$$\overline{\phi}_i=\left(\overline{\phi}_{i_{cal}}-\pi^2\right)F_{c_i}^{\phi}+\pi^2 \qquad \text{com} \qquad \overline{\phi}_i\geq\pi^2 \tag{2.169}$$

onde $\overline{\phi}_{i_{cal}}$ é obtido pela equação (2.110), substituindo $\overline{\Omega}$ por $\overline{\phi}_{i_{cal}}$,para um sistema equivalente onde só exista fluxo superficial e $F_{c_i}^{\phi}$ é o factor de correcção do componente i. O factor de correcção, é-nos dado pela função interpoladora:

$$F_{c_i}^{\phi}=\sum_{j=0}^{3}G_j\left[\ln\left(R_i^{\phi}\right)\right]^j \tag{2.170}$$

onde R_i^{ϕ} é definido por:

- Isotérmicas lineares:

$$R_A^{\phi}=\frac{R_{gs}/R_{ss}}{R_{gk}/R_{kk}}.\left(1+R_A^{\ell}\right) \qquad \text{e} \qquad R_B^{\phi}=\frac{R_{gs}}{R_{gk}}.\left(1+R_B^{\ell}\right) \tag{2.171}$$

- Isotérmicas de Langmuir bicomponente:

$$R_A^{\phi}=\frac{R_{gs}/R_{ss}}{R_{gk}/R_{kk}}.\left(1+\frac{R_A^Q}{1+R_A^k\hat{p}_A^*+R_B^k\hat{p}_B^*}\right) \quad \text{e} \quad R_B^{\phi}=\frac{R_{gs}}{R_{gk}}.\left(1+\frac{R_B^Q}{1+R_A^k\hat{p}_A^*+R_B^k\hat{p}_B^*}\right) \tag{2.172}$$

Os parâmetros desta função interpoladora estão listados na Tabela 2.17, enquanto na Tabela 2.18 são apresentados alguns valores empíricos de F_c^ϕ função de R_i^ϕ, o erro relativo entre estes valores e os calculados através da função interpoladora, $F_{c\,cal}^\phi$ e o desvio padrão, σ_{n-1}.

Tabela 2.17 - Parâmetros da função de ajuste – G_j

G_0	G_1	G_2	G_3
0.58292	0.11161	3.8795×10^{-3}	-2.6401×10^{-6}

Tabela 2.18 - F_c^ϕ função de R_i^ϕ

R_i^ϕ	F_c^ϕ (±0.01)	$\lvert F_c^\phi - F_{c\,cal}^\phi\rvert / F_c^\phi \times 100$
1.033×10^{-3}	0	0.0
1.033×10^{-2}	0.15	2.6
3.099×10^{-2}	0.25	3.2
1.033×10^{-1}	0.34	2.8
3.099×10^{-1}	0.47	2.7
1.033	0.59	0.6
3.099	0.68	5.0
1.033×10^{1}	0.9	3.9
3.099×10^{1}	1.0	1.2
		$\sigma_{n-1} = 1.9\times10^{-2}$

A equação (2.170) só é válida para $10^{-3} \le R_i^\phi \le 30$. Fora desta região, para $R_i^\phi \le 10^{-3}$ deverá tomar-se $F_c^\phi = 0$ e para $R_i^\phi \ge 30$, $F_c^\phi = 1$.

O desfasamento φ_i é obtido substituindo na equação (2.108) $\overline{\Omega}_i$ por $\overline{\Omega}_i\left(1-F_c^\phi\right)+\overline{\phi}_i F_c^\phi$:

$$\varphi_i = T\sum_{j=0}^{5} A_j \left\{\ln\left[\overline{\Omega}_i\left(1-F_c^\phi\right)+\overline{\phi}_i F_c^\phi\right]\right\}^j \qquad (2.173)$$

As expressões relativas à contribuição do fluxo superficial no fluxo total foram desenvolvidas para escoamento viscoso nulo ou desprezável. Não será pois válido usá-las na região de difusão molecular controlante, especialmente na tradução da resposta do sistema a uma perturbação na pressão total. Mas como sempre que o escoamento viscoso se torna significativo, o fluxo relativo à difusão superficial assume uma contribuição desprezável, esta não é

uma restrição importante. Na região de difusão molecular controlante podemos fazer simplesmente $\overline{\phi}_i = 0$, nas equações do modelo.

Nas figuras 2.45 e 2.46 o modelo LDFM é comparado com o DGM na região de fluxo misto Knudsen+superficial: $R_{gk} = 10^{-3}$ e $R_{gs} = 10^{-4}$ ($R_{gs} = 10^{-4}$ significa uma contribuição do fluxo difusivo no transporte de massa total de cerca de 50%) sendo as isotérmicas de Langmuir bicomponente. Relativamente à figura 2.45, as ondas de perturbação são sinusoidais e estão desfasadas de 180°, sendo representadas na figura 2.20.a com período $T' = 50$. Relativamente à figura 2.46, as ondas de perturbação são ainda sinusoidais e estão em fase, sendo representadas na figura 2.30.a com período $T' = 50$.

É fácil de concluir que mais uma vez o modelo LDFM aproxima correctamente o DGM.

5.8.2 Resistência nos microporos

Usualmente em adsorventes bidispersos considera-se que a adsorção nos microporos tem lugar após transporte por macro/mesoporos e microporos.

É ainda habitual considerar-se a resistência nos microporos, como linear e proporcional à diferença entre as concentrações de soluto adsorvido em equilíbrio, à entrada do microporo e média, no seu interior:

$$\frac{\partial \overline{q}_i^m}{\partial t} = k_i^m \left(q_i - \overline{q}_i^m \right) \tag{2.174}$$

sendo k_i^m o coeficiente de resistência à transferência de massa nos microporos, q_i a concentração de soluto na fase adsorvida em equilíbrio com a pressão do soluto na fase gasosa à entrada do microporo e $\overline{q}_i^m$ a concentração média de soluto i na fase adsorvida no seu interior.

Adimensionalizando as equações anteriores obtemos:

$$\frac{\partial \overline{q}_A^{m*}}{\partial \theta} = \frac{R_{gm}}{R_{mm}} \left(q_A^* - \overline{q}_A^{m*} \right) \tag{2.175}$$

$$\frac{\partial \overline{q}_B^{m*}}{\partial \theta} = R_{gm} \left(q_B^* - \overline{q}_B^{m*} \right) \tag{2.176}$$

onde,

$$\tau_{m_i} = \frac{1}{k_i^m} \qquad R_{gm} = \frac{\tau_g}{\tau_{m_B}} \qquad R_{mm} = \frac{\tau_{m_A}}{\tau_{m_B}}$$

R_{gm} é a razão entre as constantes de tempo da difusão molecular e do transporte para o interior dos microporos de B. R_{mm} é a razão entre as constantes de tempo de transporte para o interior dos microporos de A e de B.

O sistema de equações (2.175) e (2.176) com o sistema de equações (2.36) e (2.37), definem o DGM quando a resistência nos microporos é importante.

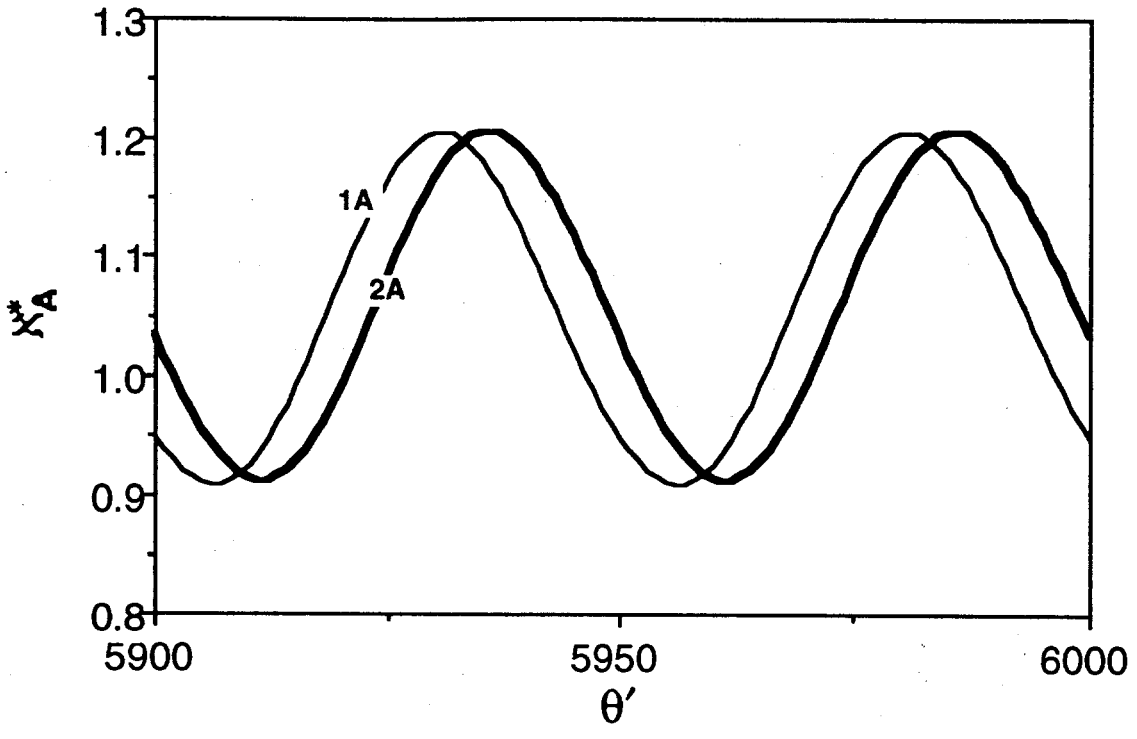


Figura 2.45.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na composição em onda sinusoidal e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_{gs} = 10^{-4}$; $R_{ss} = 1$; $R_{g\mu} = 0$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 72.6$; $\overline{\Omega}_B = 60.3$; $\overline{\phi}_A = 22.3$ e $\overline{\phi}_B = 24.8$.

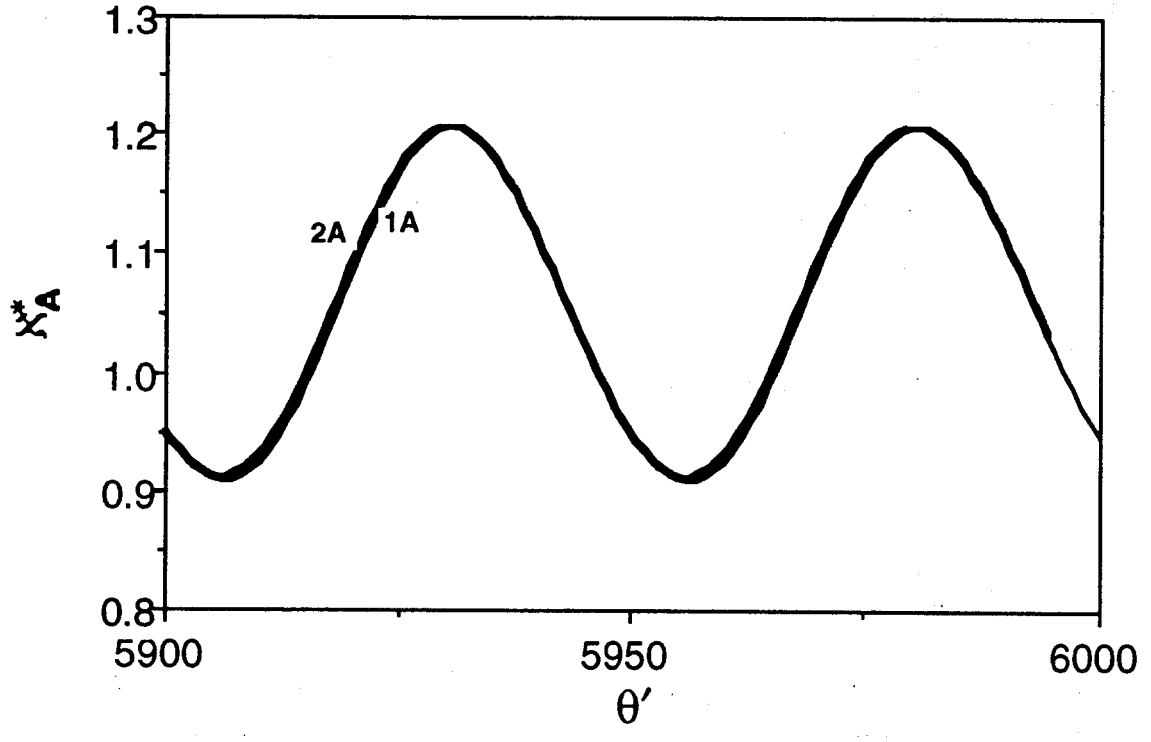


Figura 2.45.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na composição em onda sinusoidal e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.4$ e $\varphi_B = 5.3$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_{gs} = 10^{-4}$; $R_{ss} = 1$; $R_{g\mu} = 0$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A = 72.6$; $\overline{\Omega}_B = 60.3$; $\overline{\phi}_A = 22.3$ e $\overline{\phi}_B = 24.8$.

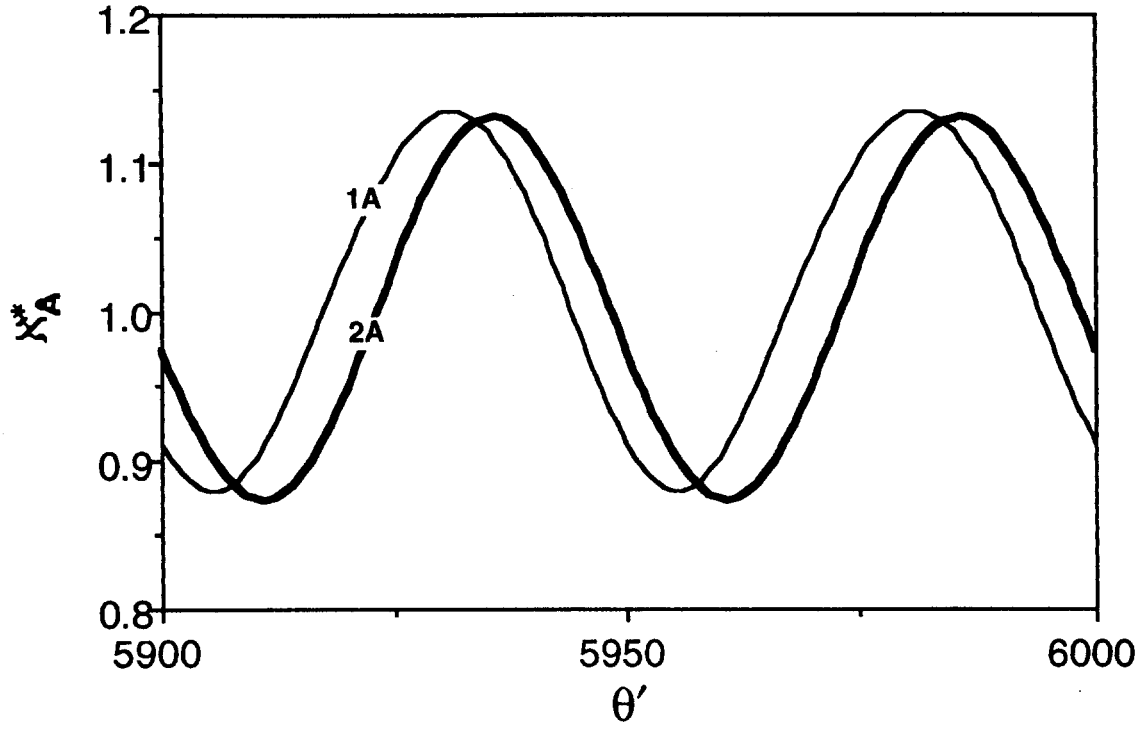


Figura 2.46.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda sinusoidal e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_{gs} = 10^{-4}$; $R_{ss} = 1$; $R_{g\mu} = 0$; $R^k_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\Omega_A = 65.5$; $\Omega_B = 48.2$; $\phi_A = 23.6$ e $\phi_B = 28.0$.

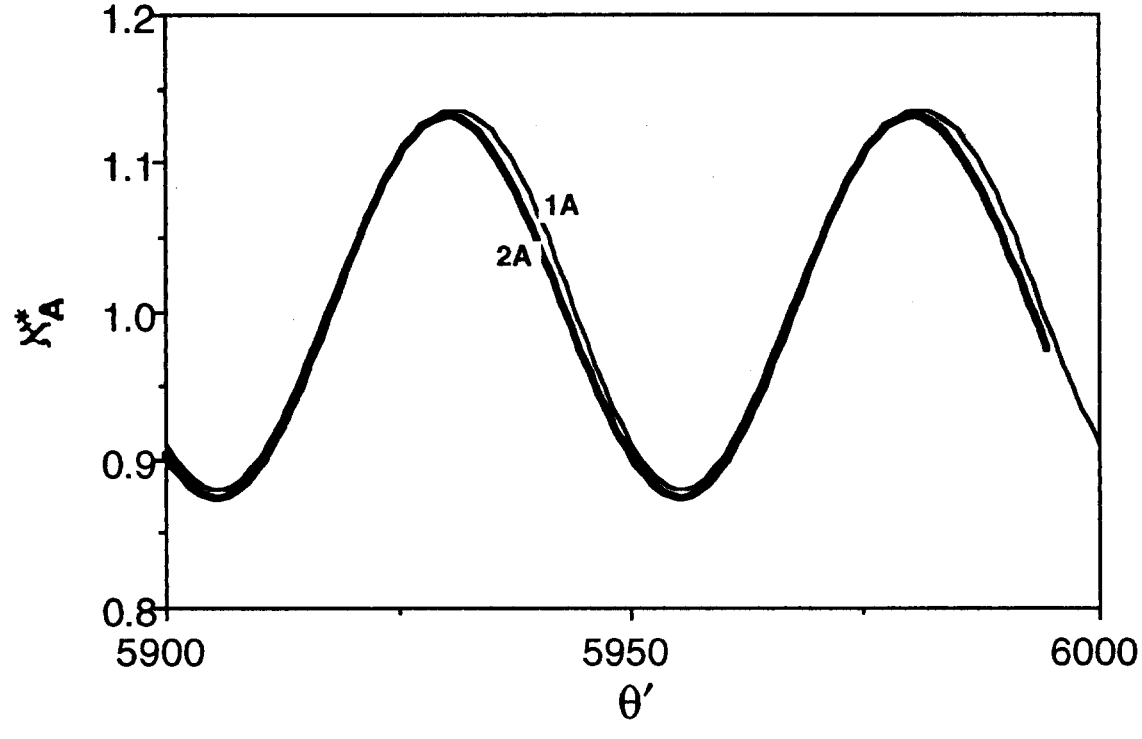


Figura 2.46.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda sinusoidal e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A = 5.4$ e $\varphi_B = 5.3$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_{gs} = 10^{-4}$; $R_{ss} = 1$; $R_{g\mu} = 0$; $R^k_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\Omega_A = 65.5$; $\Omega_B = 48.2$; $\phi_A = 23.6$ e $\phi_B = 28.0$.

Adoptemos agora a metodologia habitual no desenvolvimento das equações do modelo LDFM. Na região de difusão de Knudsen controlante e escoamento viscoso desprezável, as equações de fluxo do DGM são:

$$\frac{R_{gk}}{R_{kk}}\left(\frac{\partial^2 p_A^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)=\frac{\partial p_A^*}{\partial \theta}+\frac{\partial \bar{q}_A^{m*}}{\partial \theta} \tag{2.177}$$

$$R_{gk}\left(\frac{\partial^2 p_B^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)=\frac{\partial p_B^*}{\partial \theta}+\frac{\partial \bar{q}_B^{m*}}{\partial \theta} \tag{2.178}$$

Para isotérmicas lineares, substituindo a equação (2.175) na equação (2.177) e a equação (2.176) na equação (2.77), vem:

$$\frac{R_{gk}}{R_{kk}}\left(\frac{\partial^2 p_A^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_A^*}{\partial r^*}\right)=\left(1+R_A^{\ell}\right)\frac{\partial p_A^*}{\partial \theta}-\frac{R_A^{\ell}}{R_{gm}/R_{mm}}\frac{\partial^2 \bar{p}_A^{m*}}{\partial \theta^2} \tag{2.179}$$

$$R_{gk}\left(\frac{\partial^2 p_B^*}{\partial r^{*2}}+\frac{2}{r^*}\frac{\partial p_B^*}{\partial r^*}\right)=\left(1+R_B^{\ell}\right)\frac{\partial p_B^*}{\partial \theta}-\frac{R_B^{\ell}}{R_{gm}}\frac{\partial^2 \bar{p}_B^{m*}}{\partial \theta^2} \tag{2.180}$$

sendo a segunda parcela do segundo membro a perturbação introduzida pela resistência nos microporos (c.f. equação (2.87)). Mais uma vez, e mesmo para esta região particular, não é aparentemente possivel obter a solução analítica do sistema de equações que define o DGM. A obtenção do parâmetro do modelo LDFM deverá assim ser feita empiricamente.

As equações do modelo LDFM correspondentes são:

$$\frac{\mathrm{d}\bar{p}_A^*}{\mathrm{d}\theta}+\frac{\mathrm{d}\bar{\bar{q}}_A^{m*}}{\mathrm{d}\theta}=\bar{\Omega}_A^m\frac{p_A^{*'}-\bar{p}_A^*}{\left\{\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}\bar{p}_A^*+\bar{p}_B^*\right\}}+\bar{\psi}_A^m R_{g\mu}\wp_A^*\left(P^{*'}-\bar{P}^*\right) \tag{2.181}$$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{p}_B^*}{\mathrm{d}\theta}+\frac{\mathrm{d}\bar{\bar{q}}_B^{m*}}{\mathrm{d}\theta}=\bar{\Omega}_B^m\frac{p_B^{*'}-\bar{p}_B^*}{\left\{\frac{1}{R_{gk}}+\frac{R_{kk}\bar{p}_A^*+\bar{p}_B^*}{R_{kk}}\right\}}+\bar{\psi}_B^m R_{g\mu}\wp_B^*\left(P^{*'}-\bar{P}^*\right) \tag{2.182}$$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\bar{q}}_A^{m*}}{\mathrm{d}\theta}=\frac{R_{gm}}{R_{mm}}\left(\bar{q}_A^*-\bar{q}_A^{m*}\right) \tag{2.183}$$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\bar{q}}_B^{m*}}{\mathrm{d}\theta}=R_{gm}\left(\bar{q}_B^*-\bar{q}_B^{m*}\right) \tag{2.184}$$

sendo $\bar{\bar{q}}_i^{m*}$ a média estendida à partícula, das concentrações molares médias na fase adsorvida nos microporos (o modelo LDFM pressupõe que a pressão parcial é constante ao longo do raio do adsorvente) e $\bar{q}_i^*$ a concentração da fase adsorvida em equilíbrio com a pressão parcial média

no interior do adsorvente. $\overline{\Omega}_i^m$ e $\overline{\psi}_i^m$ são os parâmetros do modelo LDFM, na presença de resistência nos microporos.

A acumulação de massa no adsorvente tem, por hipótese, duas contribuições: acumulação nos poros na fase gasosa e acumulação nos microporos na fase adsorvida. É nos microporos que se encontra a resistência à transferência de massa que pretendemos adicionar ao modelo original. No transporte de massa global, a parcela correspondente à acumulação nos poros permanece inalterada com a variação da resistência à transferência de massa nos microporos. Já a parcela correspondente à acumulação nos microporos, sob a forma adsorvida, vai diminuir à medida que esta resistência aumenta. Os parâmetros do modelo LDFM ($\overline{\Omega}_i^m$ e $\overline{\psi}_i^m$) vão reflectir isto mesmo: originalmente funções de γ_i, são agora funções de γ_i no respeitante à fracção acumulada na fase gasosa nos poros e de R_{gm} (grupo adimensional relativo à resistência nos microporos) no respeitante à acumulação nos microporos. Assim,

$$\overline{\Omega}_i^m = \left(\overline{\Omega}_i - \overline{\Omega}_i^o\right) F_{c_i}^m + \overline{\Omega}_i^o \qquad \text{com} \qquad \overline{\Omega}_i^m \geq \overline{\Omega}_i^o \tag{2.185}$$

$$\overline{\psi}_i^m = \left(\overline{\psi}_i - \overline{\psi}_i^o\right) F_{c_i}^m + \overline{\psi}_i^o \qquad \text{com} \qquad \overline{\psi}_i^m \geq \overline{\psi}_i^o \tag{2.186}$$

onde $\overline{\Omega}_i$ e $\overline{\psi}_i$ são obtidos da forma habitual para um sistema equivalente com resistência nula à transferência de massa nos microporos e $\overline{\Omega}_i^o$ e $\overline{\psi}_i^o$ para adsorção nula. $F_{c_i}^m$ é um factor de correcção.

É agora claro que o factor de correcção $F_{c_i}^m$ só afecta a massa transportada para/dos os microporos, primeira parcela do segundo membro das equações (2.185) e (2.186). A segunda parcela relaciona-se com a massa acumulada na fase gasosa nos poros (adsorção nula) e não vem afectada.

O factor de correcção $F_{c_i}^m$ é função de γ_i para adsorção nula (γ_i^o) e de R_{gm}, ou seja, é função do transporte até aos microporos e depois para dentro destes:

$$F_{c_A}^m = \exp\left\{\sum_{i=0}^{3}\sum_{j=0}^{3} H_{ij}\left[\ln\left(R_{gm}/R_{mm}\right)\right]^i \left(\ln \gamma_A^o\right)^j\right\} \tag{2.187}$$

$$F_{c_B}^m = \exp\left\{\sum_{i=0}^{3}\sum_{j=0}^{3} H_{ij}\left(\ln R_{gm}\right)^i \left(\ln \gamma_B^o\right)^j\right\} \tag{2.188}$$

Os parâmetros destas funções interpoladoras estão listados na Tabela 2.19. Na Tabela 2.20 são apresentados alguns valores empíricos de F_c^m função de R_{gm} e γ_i^o, o erro relativo entre estes valores e os valores interpolados, $\overline{\Omega}_{cal}^m$ e o desvio padrão, σ_{n-1}.

As equações (2.187) e (2.188) são válidas para $0.3 \geq R_{gm} \geq 10^{-4}$ e $0.5 \leq \gamma^o \leq 0.005$; para $R_{gm} \geq 0.3$, $F_c^m = 1$. Para $\gamma^o > 5$, o mais provável é ser $\overline{\Omega}^m = \pi^2$ e $\overline{\psi}^m = \pi^2$, isto porque mesmo para $\gamma = 0.5$ vem $\overline{\Omega} = 11.0$ e $\overline{\psi} \leq 11.0$ e se admitirmos que $F_c^\phi = 0.8$, vem $\overline{\Omega}^m = 10.7 \approx \pi^2$ e $\overline{\psi}^m \leq 10.7 \approx \pi^2$. $\gamma^o < 0.005$ é uma situação muito pouco provável, correspondente a períodos de perturbação muito curtos e/ou constantes de tempo elevadas. Se admitirmos para adsorção nula, por exemplo, que $\tau_k = 1$ s e $\tau_k >> \tau_g > \tau_\mu$, então o período da perturbação deverá ser 0.005 s.

Tabela 2.19 - Parâmetros da função de ajuste – H_{ij}

H_{ij}	i=0	i=1	i=2	i=3
j=0	0	-0.16779	-0.10816	-5.8504×10^{-3}
j=1	0	2.3612×10^{-2}	1.2656×10^{-2}	2.5893×10^{-4}
j=2	0	4.5402×10^{-3}	3.0054×10^{-3}	3.2007×10^{-4}
j=3	0	1.3922×10^{-3}	1.1704×10^{-3}	1.2363×10^{-4}

Tabela 2.20 - F_c^m (±2.5%) função de R_{gm} e γ_i^o.

$R_{gm} \setminus \gamma_i^o$	γ_i^o=0.5	$\frac{\lvert\overline{\Omega}^m-\overline{\Omega}^m_{cal}\rvert}{\overline{\Omega}^m}$x100	γ_i^o=0.05	$\frac{\lvert\overline{\Omega}^m-\overline{\Omega}^m_{cal}\rvert}{\overline{\Omega}^m}$x100	γ_i^o=0.005	$\frac{\lvert\overline{\Omega}^m-\overline{\Omega}^m_{cal}\rvert}{\overline{\Omega}^m}$x100
$1.0\times10^{+1}$	1.0	–	1.0	–	1.0	–
1.0×10^{0}	1.0	–	1.0	–	1.0	–
3.0×10^{-1}			1.0	–		
1.0×10^{-1}	0.92	3.8	0.87	3.0	0.74	4.2
3.0×10^{-2}			0.51	4.7		
1.0×10^{-2}	0.34	4.0	0.23	5.2	0.098	4.4
3.0×10^{-3}			0.098	0.5		
1.0×10^{-3}	0.098	0.4	0.040	0.8	0.010	1.7
3.0×10^{-4}			0.015	1.5		
1.0×10^{-4}	0.029	1.4	0.006	4.0		
		$\sigma_{n-1}=2.2\times10^{-2}$		$\sigma_{n-1}=1.5\times10^{-2}$		$\sigma_{n-1}=2.2\times10^{-2}$

O desfasamento φ_i^m, é obtido substituindo na equação (2.108) $\overline{\Omega}_i$ por:

$$\frac{1}{\dfrac{R_i^Q}{1+R_i^k\hat{p}_i^*+R_j^k\hat{p}_j^*}F_c^{m\varphi}+1}\varphi_i^o+\frac{\dfrac{\dfrac{R_i^Q}{1+R_i^k\hat{p}_i^*+R_j^k\hat{p}_j^*}F_c^{m\varphi}}{\dfrac{R_i^Q}{1+R_i^k\hat{p}_i^*+R_j^k\hat{p}_j^*}F_c^{m\varphi}+1}}{\varphi_i}$$

ou seja,

$$\varphi_i=T\sum_{j=0}^{5}A_j\left\{\ln\left[\frac{1}{\dfrac{R_i^Q}{1+R_i^k\hat{p}_i^*+R_j^k\hat{p}_j^*}F_c^{m\varphi}+1}\varphi_i^o+\frac{\dfrac{\dfrac{R_i^Q}{1+R_i^k\hat{p}_i^*+R_j^k\hat{p}_j^*}F_c^{m\varphi}}{\dfrac{R_i^Q}{1+R_i^k\hat{p}_i^*+R_j^k\hat{p}_j^*}F_c^{m\varphi}+1}}{\varphi_i}\right]\right\}^j \qquad (2.189)$$

onde φ_i^o é o desfasamento para adsorção nula e φ_i o desfasamento para resistência à transferência de massa nos microporos nula. $F_c^{m\varphi}$ é um factor relacionado com a fracção de massa transportada/acumulada nos poros (fase gasosa) e adsorvida nos microporos, ao longo dum ciclo de perturbação. Este factor é descrito pela equação (2.190),

$$F_c^{m\varphi} = \exp\left[\sum_{j=0}^{3} I_j \left(\ln R_{gm}\right)^j\right] \tag{2.190}$$

sendo o parâmetro I_j dado na Tabela 2.18.

Tabela 2.18 - I_j

I_0	I_1	I_2	I_3
0	0.20563	-7.2089×10^{-2}	-2.3291×10^{-3}

O desfasamento do modelo LDFM relativamente ao DGM, traduzido pela equação (2.189), tende para o desfasamento num sistema idêntico com adsorção nula (ou equivalentemente, a um sistema com resistência infinita nos microporos), à medida que a resistência nos microporos aumenta, evoluindo da situação de resistência nos microporos nula para $R_{gm} > 1$, de forma proporcional à fracção de massa transportada/acumulada nos poros e adsorvida nos microporos.

A expressão anterior, do cálculo do desfasamento, é empírica e acumula erros das simulações, da leitura dos desfasamentos e do cálculo dos parâmetros $\overline{\Omega}_i^m$ e $\overline{\psi}_i^m$ e embora se tenha verificado a sua concordância com os resultados das muitas simulações efectuadas, casos houve (capacidade de adsorção muito baixa, p.e.) em que o erro entre o desfasamento previsto e lido foi de cerca de 10%.

A equação interpoladora (2.190) é válida para $1 \geq R_{gm} \geq 10^{-4}$. Para $R_{gm} > 1$, o desfasamento é o mesmo que para resistência nula nos microporos e para $R_{gm} < 10^{-4}$ a resistência nos microporos é tal que o sistema é equivalente a não ter microporos.

Nas figuras 2.47 e 2.48 são comparados o modelo LDFM com o DGM para resistência à transferência de massa nos microporos significativa, resposta a uma perturbação em onda sinusoidal, para isotérmicas de Langmuir bicomponente. Relativamente à figura 2.47, as ondas de perturbação estão desfasadas de 180°, sendo o período $T' = 50$. Estas ondas são representadas na figura 2.20.a. Relativamente à figura 2.48, as ondas de perturbação estão em fase, sendo o período $T' = 50$. Estas ondas são representadas na figura 2.30.a.

Faz-se notar que a variação do fluxo cumulativo do componente A na figura 2.47 vem reduzido, relativamente a um sistema equivalente com resistência nos microporos nula, de aproximadamente 60%, enquanto na figura 2.48 vem reduzido de aproximadamente 70%. Neste último caso, já é quase apenas a acumulação no poros que é transportada em cada ciclo e embora estejamos perante um escoamento viscoso importante, a resistência nos microporos parece dominar ($R_{gm} = 10^{-3}$).

Mais uma vez o modelo LDFM aproxima correctamente o DGM. Na figura 2.48.b é, no entanto, visível um desfasamento ligeiramente sobreavaliado.

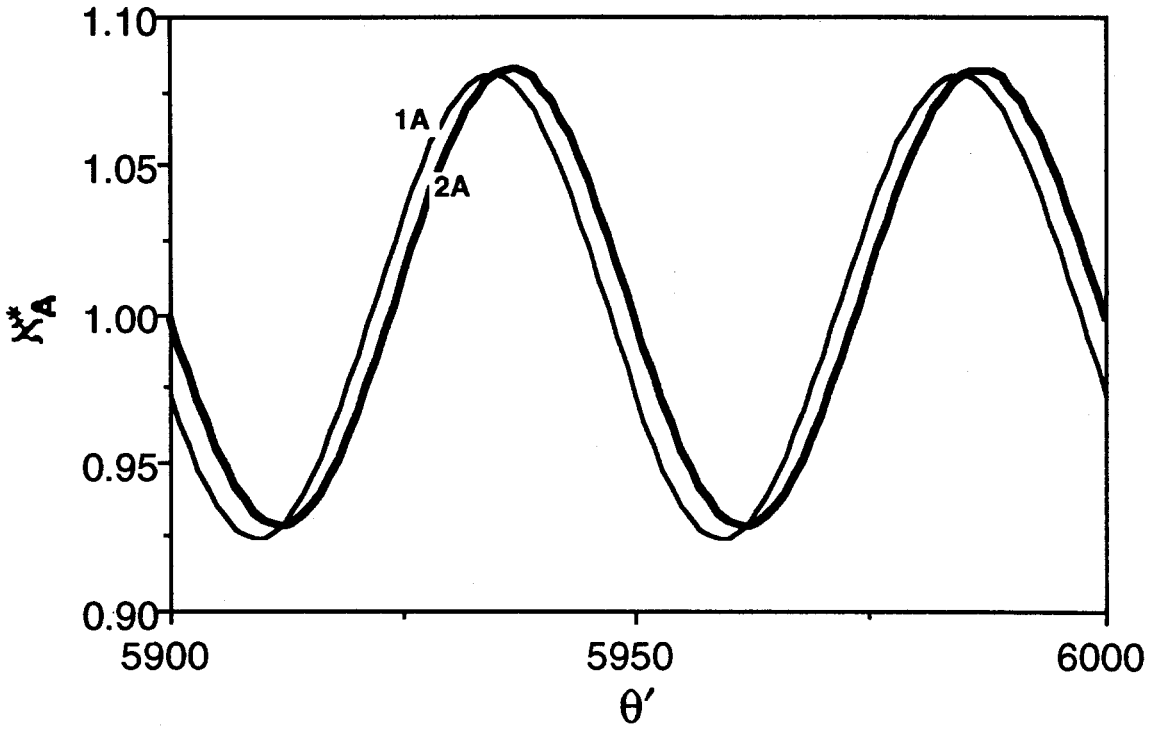


Figura 2.47.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na composição em onda sinusoidal e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_{gm} = 10^{-1}$; $R_{mm} = 1$; $R_{g\mu} = 0$; $R^k_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\overline{\Omega}^m_A = 65.3$; $\overline{\Omega}^m_B = 54.6$.

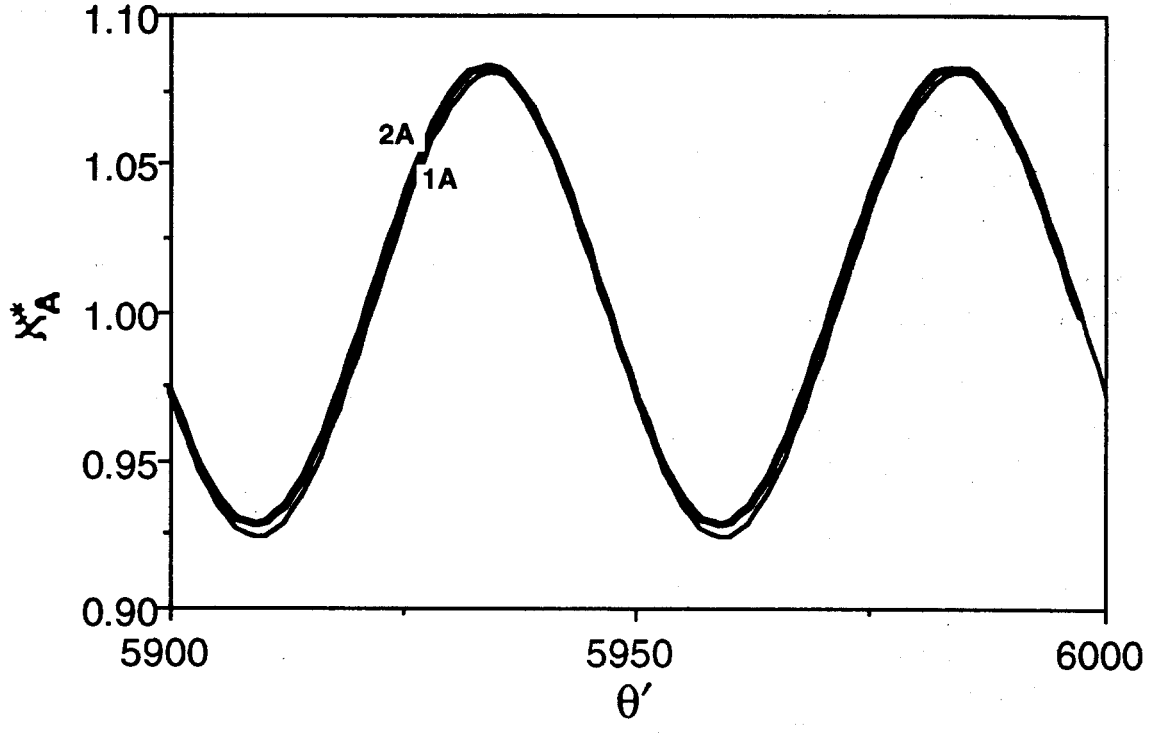


Figura 2.47.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na composição em onda sinusoidal e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi^m_A = 2.7$ e $\varphi^m_B = 2.9$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-3}$; $R_{kk} = 1$; $R_{gm} = 10^{-1}$; $R_{mm} = 1$; $R_{g\mu} = 0$; $R^k_A = 1$; $R^Q_A = 30.3$; $R^k_B = 0.5$; $R^Q_B = 15.2$; $\overline{\Omega}^m_A = 65.3$; $\overline{\Omega}^m_B = 54.6$.

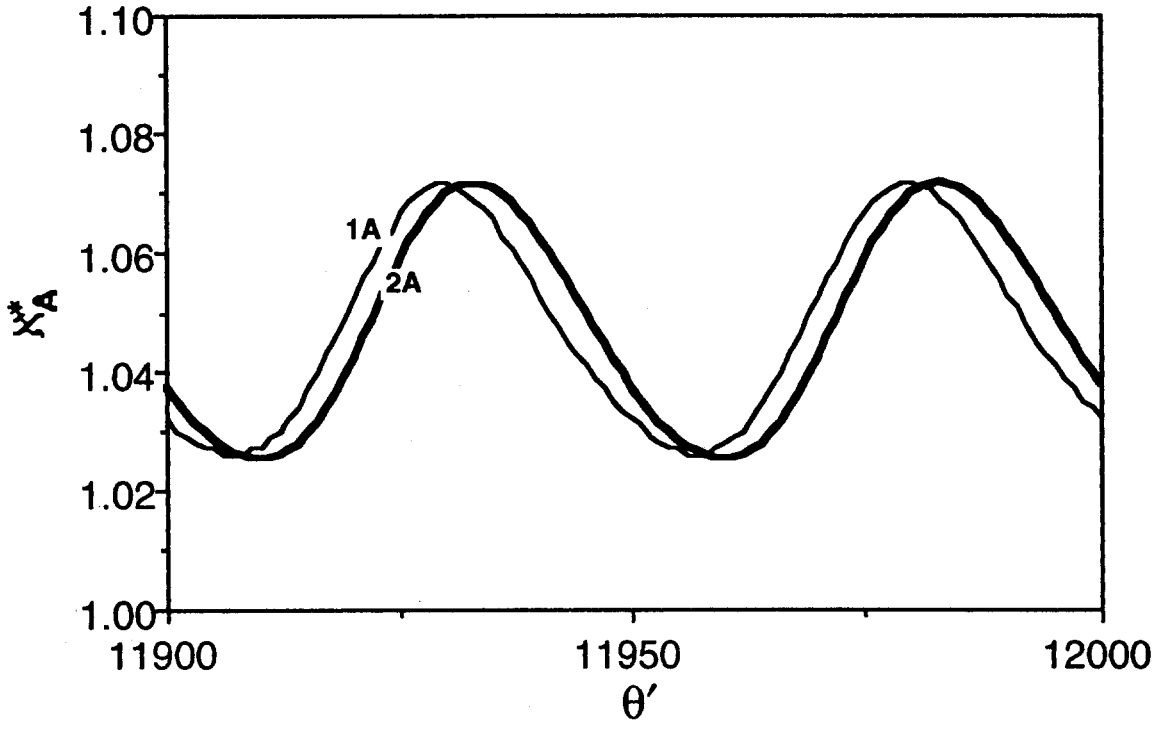


Figura 2.48.a - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda sinusoidal e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimensionais e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-4}$; $R_{kk} = 1$; $R_{gm} = 10^{-3}$; $R_{mm} = 1$; $R_{g\mu} = 10^{-3}$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A^m = 57.3$; $\overline{\Omega}_B^m = 57.3$; $\overline{\psi}_A^m = 11.2$ e $\overline{\psi}_B^m = 11.7$.

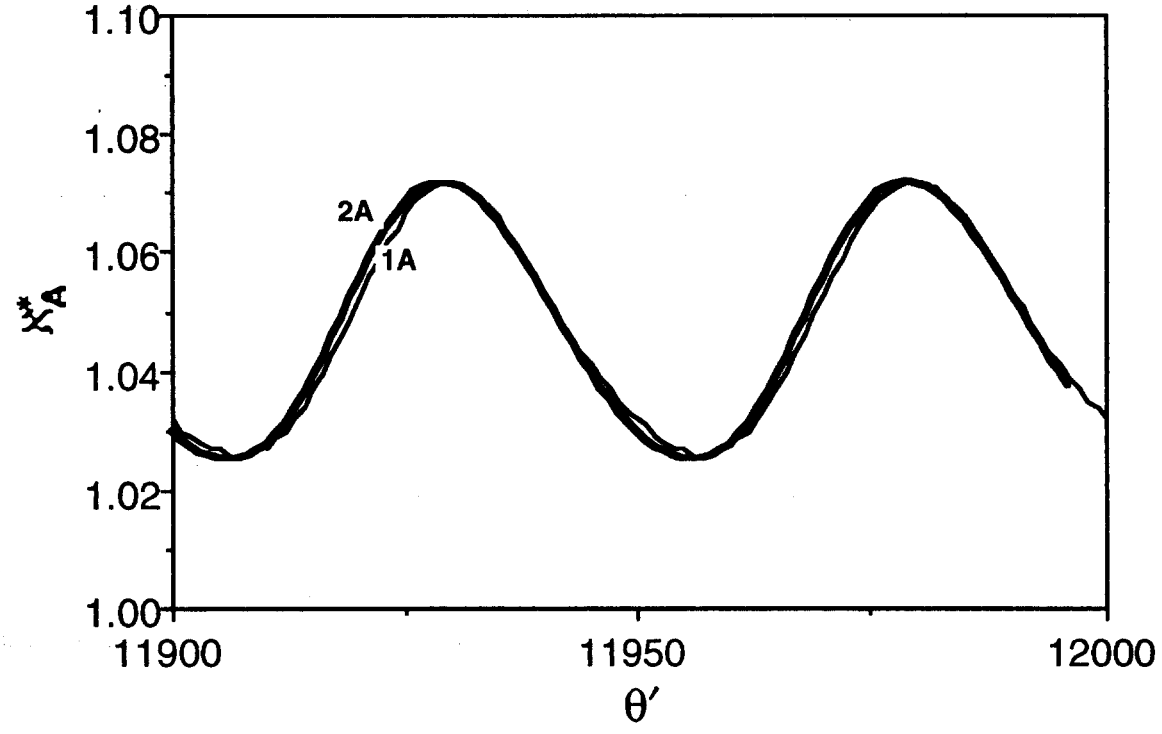


Figura 2.48.b - Fluxo cumulativo em função do tempo adimensional para perturbação na pressão total em onda sinusoidal e o período $T' = 50$. Ampliação para o componente A, com correcção para o desfasamento: $\varphi_A^m = 4.0$ e $\varphi_B^m = 4.3$. DGM (1) e LDFM (2). Valores dos grupos adimen. e dos parâmetros: $R_{gk} = 10^{-4}$; $R_{kk} = 1$; $R_{gm} = 10^{-3}$; $R_{mm} = 1$; $R_{g\mu} = 10^{-3}$; $R_A^k = 1$; $R_A^Q = 30.3$; $R_B^k = 0.5$; $R_B^Q = 15.2$; $\overline{\Omega}_A^m = 57.3$; $\overline{\Omega}_B^m = 57.3$; $\overline{\psi}_A^m = 11.2$ e $\overline{\psi}_B^m = 11.7$.

6. Conclusões

O objectivo do presente capítulo foi o estudo do DGM na descrição do transporte mássico duma mistura gasosa binária numa partícula porosa adsorvente, quando solicitada a uma perturbação em degrau ou periódica, no sentido de ganhar sensibilidade para posterior simplificação matemática do modelo.

Começamos por escrever as equações do modelo base (DGM), onde o transporte mássico é assumido como uma associação em série da difusão de Knudsen e molecular e em paralelo do escoamento viscoso e identificar as regiões limite. Foi feito um estudo sistemático com vista a identificar a influência dos grupos adimensionais de que depende o modelo, na formação dos perfis de sobre/subpressão dentro do adsorvente, no fluxo mássico e no tempo até se atingir o equilíbrio, quando o adsorvente é sujeito a uma perturbação em degrau na composição ou na pressão total; as principais conclusões encontram-se resumidas nas Tabelas 2.1 e 2.2. Os perfis de sobre/subpressão formados no interior do adsorvente resposta a uma perturbação na composição, podem ser importantes e têm origem nas diferenças entre as isotérmicas de A e B e/ou entre as difusividades de Knudsen. O aumento do escoamento viscoso tende a destruir estes perfis, sem contudo alterar os fluxos mássicos ou o tempo até ao equilíbrio. Na resposta a um degrau na pressão total, o aumento do escoamento viscoso leva a que se atinja rapidamente a pressão total final, sendo a composição final de equilíbrio atingida mais tarde por transporte difusivo, fazendo que o tempo até novo equilíbrio seja mais ou menos independente do escoamento viscoso. A forma das isotérmicas pode influenciar o fluxo mássico e o tempo até novo equilíbrio: no início da resposta a uma perturbação, a força directriz para o transporte mássico é maior. Se a forma das isotérmicas é tal que no início da resposta à perturbação se dá a maior parte da adsorção/dessorção, então o fluxo mássico transfere uma quantidade importante de massa a uma força directriz elevada, a que deverá corresponder um tempo menor até o equilíbrio ser atingido.

Este estudo serviu para conhecer melhor o modelo base e analisar duas hipóteses simplificativas: isobaricidade e perfis congelados. A hipótese de isobaricidade no interior do adsorvente, se correcta, permitir-nos-ia desligar as equações do sistema do modelo base e assim simplificar a sua resolução numérica. Infelizmente ela não é válida, especialmente para a resposta a uma perturbação na pressão total. A hipótese de perfis congelados aparece com a dificuldade de simulação das etapas de pressão total variável dos processos de AMP. A hipótese consiste em admitir que durante estas etapas, que se admitem suficientemente curtas, a composição dentro do sólido adsorvente mantem-se constante. Esta hipótese, já muito contestada, é fisicamente muito dificil de sustentar já que é durante as etapas de variação da pressão total que as forças directrizes do fluxo difusivo e escoamento viscoso são maiores. Uma diminuição do tempo reservado a estas etapas, embora deixe menos tempo para a transferência de massa, leva a que a força directriz dessa transferência também aumente.

O modelo base foi comparado com os modelos da força directriz linear, difusão nos poros e difusão nos poros modificado. Estes modelos mostram-se desadequados à simulação do transporte mássico, especialmente na região onde o escoamento viscoso é importante – caso dos modelos força directriz linear e difusão nos poros – ou para tempos curtos – caso do modelo de difusão modificado.

A segunda parte do presente capítulo tratou da simplificação matemática do modelo base. Foram tentadas duas vias, por uma lado tentou-se aplicar uma técnica matemática semi-analítica dita métodos perturbativos. Ela consiste em dividir o problema inicial em problemas mais simples com resolução analítica ou semi-analítica. Foi tentado, mas sem êxito: algumas das

soluções semi-analítica encontradas eram de cálculo mais moroso que o problema numérico original. Seguiu-se assim outra via. Tentou-se utilizar uma vez mais o modelo da força directriz linear e modificar o seu parâmetro de forma a reproduzir o DGM. Ao contrário do que até aqui foi tentado, pretendiamos que o novo modelo, a que chamamos "modelo da força directriz linear modificado" (LDFM), respondesse correctamente a perturbações tão diferentes como em onda quadrada, sinusoidal, triangular, dente de serra, etc. e não apenas a perturbações em onda quadrada. Pretendiamos ainda estender a sua validade a isotérmicas de Langnuir bicomponente, à difusão de Knudsen, molecular ou intermédia e ao escoamento viscoso. As modificações até aqui introduzidas no modelo da força directriz linear, ou outros modelos similares, assumiram sempre isotérmicas lineares e transporte difusivo, na maior parte das vezes sem especificar bem qual – vide revisão bibliográfica.

O modelo LDFM inclui, de forma aditiva, a contribuição do fluxo difusivo e do escoamento viscoso. É um modelo a dois parâmetros ($\overline{\Omega}$ e $\overline{\psi}$) ambos funções simples do período da perturbação, das difusividades efectivas e dos parâmetros da isotérmica. Dado que o modelo LDFM responde mais lentamente que o DGM, foi ainda necessário incluir um desfasamento, φ no modelo, de forma a corrigir o referido atraso. O modelo LDFM reproduz o DGM relativamente aos fluxos cumulativos, depois de ser atingido o estado estacionário cíclico.

No ponto 5.6 são resumidas as equações do modelo. Nas Tabelas 2.14 a 2.16 são quantificados os desvios dos fluxos molares previstos pelo DGM e pelo modelo LDFM, para as simulações efectuadas. O erro médio nos fluxos cumulativos (E1%) é de aproximadamente 4%, enquanto o erro médio nos fluxos instantâneos (E2%) de 2.5%.

O modelo LDFM representa correctamente o DGM nas regiões de difusão de Knudsen controlante, difusão molecular controlante mas ainda na região intermédia e na presença de escoamento viscoso, para virtualmente qualquer tipo de perturbação periódica e para isotérmicas lineares ou de Langmuir bicomponente.

Para perturbações em onda quadrada, foi ainda proposta a utilização de mais do que um valor para os parâmetros do modelo, ao longo de cada semi-período. A aproximação do modelo LDFM da resposta do DGM aos fluxos cumulativos e instantâneos, é progressivamente mais exacta para um número crescente de parâmetros usados por semi-período. Este tipo de procedimento tem como único inconveniente ser limitado a um tipo de perturbação.

A grande falha das correcções ao modelo da força directriz linear até agora propostas por outros autores, dentro do limite de validade para que foram desenvolvidas, foi a não identificação do atraso deste modelo relativamente ao usado para termo de comparação, o modelo de difusão – [Nakoa e Suzuki, 1983], [Alpay e Scott, 1992] e [Carta, 1993].

Foram ainda feitas duas extensões ao modelo LDFM inicial: contribuição da difusão superficial e a da resistência à transferência de massa nos microporos. Sempre que a difusão superficial não possa ser desprezável, esta deverá ser adicionada ao fluxo total. O modelo LDFM vem alterado, contando aditivamente com esta contribuição. A nova parcela inclui um novo parâmetro, $\overline{\phi}$ ligado ao fluxo superficial. A resistência à transferência de massa nos microporos foi contabilizada introduzindo um factor de correcção sobre os parâmetros do modelo LDFM, $\overline{\Omega}$ e $\overline{\psi}$. Os novos parâmetros são $\overline{\Omega}'''$ e $\overline{\psi}'''$.

Nomenclatura

a, b	- parâmetros das ondas de perturbação sinusoidal e triangular	
B_o	- permeabilidade do meio	(m^2)
C_b	- concentração do gás à superfície da partícula	(mol/m^3)
C	- concentração molar total	(mol/m^3)
C_i	- concentração molar de i	(mol/m^3)
C_r	- coeficiente de fricção entre as moleculas de soluto e a superfície do adsorvente	(mol/m^3)
C_i^s	- concentração molar de i à superfície	(mol/m^3)
d_p	- diâmetro dos poros	(m)
D_{ij}	- coeficiente de difusão binário	(m^2/s)
D_i^c	- coeficiente de difusão composto efectivo	(m^2/s)
D^e	- coeficiente de difusão efectiva de Knudsen, quando igual para A e B	(m^2/s)
D_i^e	- coeficiente de difusão efectiva de Knudsen de i	(m^2/s)
D^e	- difusividade efectiva	(m^2/s)
D_t^e	- difusividade efectiva, definida pela eq. (2.62)	(m^2/s)
D_{ij}^e	- coeficiente de difusão efectiva molecular	(m^2/s)
D_{ij}^o	- coeficiente de difusão efectiva molecular dividido pela pressão de adimensionalização	($m^2/s/Pa$)
$D_{s_i}^e$	- coeficiente de difusão efectiva superficial de i	(m^2/s)
$\underline{F}_i$	- vector força	(N)
$F_{c_i}^m$	- factor de correcção usado no cálculo de $\overline{\Omega}_i^m$ e $\overline{\psi}_i^m$, para um sistema com resistência à transferência de massa nos microporos	
$F_c^{m\varphi}$	- factor relacionado com a fracção de massa transportada/acumulada nos poros e adsorvida nos microporos, ao longo dum ciclo de perturbação	
$F_{c_i}^{\phi}$	- factor de correcção de $\overline{\phi}_i$ pela presença de fluxo difusivo molecular/Knudsen	
F_c^{ψ}	- factor de correcção de $\overline{\psi}_i$ pela presença de fluxo difusivo	
k	- parâmetro da onda de perturbação em forma sinusoidal	
k_i	- coeficiente de transfência de massa, para o componente i	(s^{-1})
k_i^H	- constante de Henry	($mol/Kg/Pa$)
k_i^L	- constante da isotérmica de Langmuir	(Pa^{-1})
k_i^m	- coeficiente de resistência à transferência de massa nos microporos	(s^{-1})
m	- número inteiro de semi-períodos	
M_i	- massa molecular de i	(kg/mol)
N	- número de semi-períodos contidos no tempo adimensional θ: $N = \mathrm{INT}(\theta/s)$	
$\underline{N}_i$	- vector fluxo molar da especie i	($mol/m^2/s$)

N_i^g - fluxo difusivo molar da especie i (mol/m²/s)

N_i^s - fluxo superficial molar da especie i (mol/m²/s)

N_{i_s} - fluxo molar à superfície do adsorvente (mol/m²/s)

N_i^v - escoamento viscoso molar da especie i (mol/m²/s)

p_i - pressão parcial de i (Pa)

$p_{i_a}^*$ - pressão parcial adimensional mínima de i na perturbação em onda quadrada

$p_{i_b}^*$ - pressão parcial adimensional máxima de i na perturbação em onda quadrada

p_i^s - pressão parcial de i à superfície do adsorvente (Pa)

$\hat{p}_i^*$ - se as ondas de perturbação de A e B estiverem desfasadas de 180°, $\hat{p}_i^* = p_{i_{max}}^* + p_{i_{min}}^*$ e $\hat{p}_j^* = 0$. No caso de estarem em fase, $\hat{p}_i^* = p_{i_{max}}^* + P_{min}^*$ e $\hat{p}_j^* = p_{j_{max}}^* + P_{min}^*$. As pressões *max* e *min* referem-se às ondas de perturbação

$\wp_i$ - $\wp_i = p_i^s$ para $P^s > \overline{P}$ e $\wp_i = \overline{p}_i$ para $P^s < \overline{P}$ (Pa)

P - pressão total (Pa)

P_{ad} - pressão de adimensionalização (Pa)

P^s - pressão total à superfície do adsorvente (Pa)

$\hat{P}^*$ - pressão total adimensional média da onda de perturbação

q_b - concentração na fase adsorvida em equilíbrio com a concentração à superfície da partícula (mol/kg)

q_i - concentração molar do soluto i na fase adsorvida (mol/kg)

q_o - constante de adimensionalização de q_i, definida como $q_o = \varepsilon_p P_{ad}/\rho \Re T$ (mol/kg)

$\overline{q}_i$ - concentração média do soluto i na fase adsorvida (mol/kg)

$\overline{q}_i^m$ - concentração média do soluto i no interior dos microporos (mol/kg)

$\overline{\overline{q}}_i^m$ - concentração média do soluto i na fase adsorvida (mol/kg)

Q_i - parâmetro da isotérmica de Langmuir para o soluto i (mol/kg)

r - coordenada radial da partícula de adsorvente (m)

r_{poro} - raio médio dos poros (m)

r_o - raio da partículas de adsorvente (m)

R_{gk} - razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e de Knudsen, de B

$R_{g\mu}$ - razão entre as constantes de tempo de difusão molecular de B e de escoamento viscoso

R_{kk} - razão entre as constantes de tempo de difusão de Knudsen de A e B

R_{gg} - razão entre as constantes de tempo de difusão molecular de A e B

R_{gs} - razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e superficial de B

R_{ss} - razão entre as constantes de tempo de difusão superficial de A e B

R_{gm} - razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e do transporte para o interior dos microporos de B

R_{mm} - razão entre as constantes de tempo de transporte para o interior dos microporos de A e B

$R'_{g\mu}$ - razão entre a constante de tempo de difusão molecular e de escoamento viscoso corrigida, para a região de difusão intermédia, molecular/Knudsen

R_i^{ℓ} - número adimensional relacionado com a isotérmica linear

R_i^{Q}, R_i^{k} - números adimensionais relacionados com a isotérmica de Langmuir bicomponente; equação (2.40) e (2.41)

R_i^{ϕ} - parâmetro usado no cálculo de $F_{c_i}^{\phi}$

$\Re$ - constante dos gases perfeitos (Pa.m^3/mol/K)

s - semi-período adimensional

S - área superficial do adsorvente (m^2)

t - tempo (s)

t_c - semi-período (s)

T - temperatura absoluta (K)

$\boldsymbol{T}$ - período adimensional

$\boldsymbol{T}'$ - período adimensional modificado

$\Im$ - período dimensional (s)

x_i - fracção molar de i

y_i - fracção molar de i nos poros

y_i^s - fracção molar de i à superfície do adsorvente

w - variavel auxiliar, usada no cálculo de γ_i para o transporte por difusão superficial

w_i - fracção mássica de i

Letras gregas

α_i - variável auxiliar, usada na determinação dos parâmetros do modelo LDFM

ε_p - porosidade do adsorvente (macro/mesoporosidade)

$\overline{\phi}_i$ - parâmetro do modelo modelo LDFM ligado à difusão superficial

$\overline{\phi}_{i_{cal}}$ - parâmetro do modelo LDFM quando o transporte de massa é apenas por difusão superficial e/ou escoamento viscoso

Φ_i - parâmetro usado no cálculo de η_i e definido pela equação (2.127)

φ_i - desfasamento adimensional do modelo LDFM relativamente ao DGM

φ_i^m - desfasamento adimensional para um sistema com resistência à transferência de massa nos microporos

φ_i^o - desfasamento para um sistema com resistência à transferência de massa nos microporos e adsorção nula

γ_i - variável auxiliar, usada na determinação dos parâmetros do modelo LDFM ($\gamma_i = 2\alpha_i s$)

γ_i^o - variável auxiliar, usada na determinação dos parâmetros do modelo LDFM na presença de resistência à transferência de massa nos microporos e adsorção nula

η_i - factor de correcção usado no cálculo de $\overline{\psi}_i$

μ - viscosidade (Pa.s)

μ_M - viscosidade média dos componentes A e B (Pa.s)

θ - tempo adimensional

θ' - tempo adimensional modificado

θ_c - semi-período adimensional ($\theta_c \equiv D^e t_c / r_o^2$)

θ_v - tempo adimensional ($\theta_v \equiv D^e t / r_o^2$)

ρ - massa específica do adsorvente (kg/m^3)

σ_{n-1} - desvio padrão

τ - constante de tempo (s)

τ_{g_i} - constante de tempo de difusão molecular (s)

τ_{k_i} - constante de tempo de difusão de Knudsen (s)

τ_m - constante de tempo do transporte de massa nos microporos (s)

τ_t - tortuosidade do adsorvente (s)

τ_s - constante de tempo da difusão superficial (s)

τ_μ - constante de tempo do escoamento viscoso (s)

τ'_μ - constante de tempo do escoamento viscoso corrigida para a região intermédia (s)

Ω - parâmetro do modelo da força directriz linear (LDF)

$\overline{\Omega}_i$ - parâmetro do modelo LDFM ligado ao fluxo difusivo do componente i

$\overline{\Omega}_i^m$ e $\overline{\psi}_i^m$ - parâmetros do modelo LDFM na presença de resistência à transferência de massa nos microporos

$\overline{\Omega}_i^o$ e $\overline{\psi}_i^o$ - parâmetros do modelo LDFM na presença de resistência à transferência de massa nos microporos e adsorção nula.

$\overline{\psi}_i$ - parâmetro do modelo modelo LDFM ligado ao escoamento viscoso

$\overline{\psi}_{i_{cal}}$ - parâmetro do modelo LDFM quando o transporte de massa é apenas por escoamento viscoso

$\aleph_i^*$ - fluxo cumulativo adimensional de i

Subscritos

$-$ - vector

g - difusão molecular

k_i - difusão de Knudsen do componente i

μ - escoamento viscoso

Superscritos

* - variável adimensionalizada

^{s} - variável referida à superfície do adsorvente

$^{-}$ - quantidade volúmica média

Bibliografia

- Allawi, Z. e D. Gunn, "Flow and Diffusion of Gases Through Porous Substrates", AIChE J., **33**, 766 (1987)
- Alpay, E. e D. Scott, "The Linear Driving Force Model for Short-Cycle Adsorption and Desorption in a Spherical Particle", Chem. Eng. Sci., **47**, 499 (1992)
- Asaeda, M. e J. Watanabe, "Effect of Total Pressure Gradient on Unsteady-State Diffusion Rates of Gases in Porous Media", J. Chem. Eng. Japan, **14**, 129 (1981)
- Bird, R., W. Stewart e E. Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley &Sons (1960)
- Buzanowski, M. e R. Yang, "Approximations for Intraparticle Diffusion Rates in Cyclic Adsorption and Desorption", Chem. Eng. Sci., **46**, 2589 (1991a)
- Buzanowski, M. e R. Yang, "A Non-Driving-Force Approximation for Intraparticle Diffusion in Cyclic Adsorption and Desorption with Short Cycle Times", Chem. Eng. Sci., **104**, 257 (1991b)
- Buzanowski, M. e R. Yang, "Extended Linear Driving-Force Approximation for Intraparticle Diffusion Rate Including Short Times", Chem. Eng. Sci., **44**, 2683, (1989)
- Carta, G. "The Driving Force Approximation for Cyclic Mass Transfer in Spherical Particles", Chem. Eng. Sci., **48**, 622 (1993)
- Carter, J. e M. Wyszynki, "The Pressure Swing Adsorption Drying of Compressed Air", Chem. Eng. Sci., **38**, 1093 (1983)
- Carver, M., D. Stewart, J. Blair e W. Selander, "Forsim VI", Chalk River Nuclear Laboratories, Ontario (1979)
- Chen, O. e R. Rinker, "Modification of the Dusty-Gas Equation to Predict Mass Transfer in General Porous Media", Chem. Eng. Sci., **34**, 51 (1979)
- Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1975)
- Do, D. e P. Mayfield, "A New Simplified Model for Adsorption in a Single Particle", AIChE J., **33**, 1397 (1987)
- Do, D. e R. Rice, "Validity of Parabolic Profile Assumption in Adsorption Studies", AIChE J., **32**, 149 (1986)
- Espitalier-Noel, P., "Waste Recycle Pressure Swing Adsorption to Enrich Oxygen from Air", Tese de doutoramento apresentada na Universidade de Surrey, Inglaterra (1988)
- Farooq, S., D. Ruthven e H. Boniface, "Numerical Simulation of Pressure Swing Adsorption Oxygen Unit", Chem. Eng. Sci., **44**, 2809 (1989)
- Fernandez, G. e Kenney, C., "Modelling of the Pressure Swing Air Separation Process", Chem. Eng. Sci., **38**, 827, (1983)
- Gloor, P., O. Crosser e A. Liapis, "Dusty-Gas Parameters of Activated Carbon Adsorbent Particles", Chem. Eng. Comm., **59**, 95 (1987)

- Glueckauf, E., "Theory of Chromatography, Part 10. Formula for Diffusion into Spheres and their Application to Chromatography", Trans. Faraday Soc., **51**, 1540 (1955)
- Glueckauf, E. e J. Coates, "Theory of Chromatography. Part 3. Experimental Separation of Two Solutes and Comparison With Theory", J. Chem. Soc., 1308 (1947)
- Gunn, R. e C. King, "Mass Transport in Porous Materials under Combined Gradients of Composition and Pressure", AIChE J., **15**, 507 (1969)
- Jackson, R., "Transport in Porous Catalysts", Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam (1977)
- Kapoor, A. e R. Yang, "Kinetic Separation of Methane-Carbon Dioxide Mixture by Adsorption on Molecular Sieve Carbon", Chem. Eng. Sci., **44**, 1723 (1989)
- Kim, D., "Linear Driving Force Formulas for Diffusion and Reaction in Porous Catalysts", AIChE J., **35**, 343 (1989)
- Klavetter, E., A. Liapis, O. Crosser e R. Litchfield, "Comparison of Mass Fluxes Predicted by the Dusty-Gas and a Modified Dusty-Gas Model", Chem. Eng. Sci., 37, 997 (1982)
- Knaebel, K. e F. Hill, "Analysis of Gas Purification by Pressure Swing Adsorption: Priming the Parametric Pump", Sep. Sci. & Tec., **18** (12 & 13), 1193 (1983)
- Knaebel, K. e F. Hill, "Pressure Swing Adsorption Development of an Equilibrium Theory for Gas Separation", Chem. Eng. Sci, **40**, 2351 (1985)
- Lai, C. e C. Tan, "Approximate Models for Nonlinear Adsorption in a Packed Bed Adsorber", AIChE J., **37**, 461 (1991)
- Liaw, C., J. Wang, R. Greenkorn e K. Chao, "Kinetics of Fixed Bed Adsorption: a New Solution", AIChE J., **25**, 376 (1979)
- Mitchell, J. e L. Shendalman, "Study of Heatless Adsorption in the Model System CO_2 in He: Part II", AIChE Symp. Ser., **69**, 25 (1973)
- Nakano, Y., K. Akai, S. Suzuki, M. Asahina e Y. Tsuneshige, "Non-Isobaric Phenomena in Gaseous Diffusion Through Adsorbent Porous Solids", Chem. Eng. Sci., **41**, 3205 (1986)
- Nakano, Y., A. Takazawa e M. Kimura, "Distribution of Total Pressure within a Bed of Porous Powders Accompanied by Adsorption and Desorption of Gases", J. Chem. Eng. Japan, **15**, 70 (1982)
- Nakao, S. e M. Suzuki, "Mass Transfer Coefficient in Ciclic Adsorption and Desorption", J. Chem. Eng. Japan, **16**, 114 (1983)
- Novak, M., K. Ehrhardt, K. Klusacek e P. Schneider, "Dynamics of Non-Isobaric Diffusion in Porous Catalysts", Chem. Eng. Sci., **43**, 185 (1988)
- Raghavan, N., M. Hassan e D. Ruthven, "Numerical Simulation of a Pressure Swing Adsorption System – Part I: Isothermal Trace Component System with Linear Equilibrium and Finite Mass Transfer Resistence", AIChE J., **31**, 385 (1985)

- Raghavan, N. e D. Ruthven, "Numerical Simulation of a Pressure Swing Adsorption System – Part III: Numerical Simulation of a Kinetically Controlled Bulk Gas Separation", AIChE J., **31**, 2017 (1985)
- Raghavan, N., M. Hassan e D. Ruthven, "Numerical Simulation of a Pressure Swing Adsorption System Using a Pore Diffusion Model", Chem. Eng. Sci., **41**, 2787 (1986)
- Shin, H. e K. Knaebel, "Pressure Swing Adsorption: an Experimental Study of Diffusion Induced Separation", AIChE J., **34**, 1409 (1988)
- Shin, H. e K. Knaebel, "Pressure Swing Adsorption: a Theoretical Study of Diffusion-Induced Separations", AIChE J., **33**, 654 (1987)
- Suzuki, M., "Adsorption Engineering", Chemical Engineering Monographs 25, Elsevier (1990)
- Tomida, T. e B. McCoy, "Polynomial Profile Approximation for Intraparticle Diffusion", AIChE J., **33**, 1908 (1987)
- Yang, R., "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths, (1987)
- Yang, R. e S. Doong, "Gas Separation by Pressure Swing Adsorption: a Pore Diffusion Model for Bulk Separation", AIChE J., **31**, 1829 (1985)
- Yao, C. e C. Tien, "Approximation of Intraparticle Mass Transfer in Adsorption Processes - I. Linear Systems", Chem. Eng. Sci., **47**, 457 (1992)
- Yao, C. e C. Tien, "Approximation of Intraparticle Mass Transfer in Adsorption Processes - II. Non-Linear Systems", Chem. Eng. Sci., **47**, 465 (1992)

III. Simulação da Adsorção em Leito Fixo com Modulação da Pressão Usando o Modelo Força Directriz Linear Modificado

Os modelos para a AMP são constituidos, como habitualmente, por equações de conservação (massa, energia, quantidade de movimento), equações de transporte, equações de equilíbrio e condições iniciais e nos limites.

Na literatura, sendo válida a hipótese de perda de carga desprezável, existem dois modelos para o escoamento no leito: escoamento pistão e escoamento pistão com dispersão axial. É fundamentalmente, na escolha do modelo de transporte intraparticular, que os modelos de AMP divergem. Foram propostos modelos de equilíbrio, da força directriz linear (este com multiplas variantes), difusão na massa, difusão nos poros modificado, etc. Entretanto, não foi feito um estudo cuidado de como esse transporte realmente se dava: difusão de Knudsen, molecular, intermédia, escoamento viscoso, difusão superficial, resistência nos microporos.

O balanço energético é considerado no modelo da AMP apenas por alguns autores. Em algumas circunstâncias ele pode ser desprezado (excursões de temperatura pequenas, próximas de 5°C [Kapoor e Yang, 1989]), mas geralmente deverá ser adicionado. Aqui a concordância entre os modelos propostos volta a ser grande, assumindo-se as hipóteses simplificativas de equilíbrio térmico instantâneo entre as fases fluida e sólida, uniformidade da temperatura dentro do adsorvente e capacidades caloríficas médias. Estas hipóteses simplificam grandemente o problema inicial.

Excluindo os modelos mais simples, as isotérmicas mais usadas são sem dúvida as de Langmuir.

O objectivo do presente capítulo é usar o modelo LDFM, desenvolvido no capítulo II, na construção dum modelo para os processos de AMP tendo como único parâmetro de ajuste experimental a tortuosidade. O modelo LDFM é uma aproximação matematicamente simplificada do DGM. Este é um modelo simples mas efectivo na modelização do transporte de massa em meios porosos [Jackson, 1977]. Um bom modelo de transporte de massa no adsorvente é essencial para um bom modelo de AMP.

O modelo LDFM tem, como vimos no capítulo II, algumas semelhanças com o proposto por Nakoa e Suzuki [1983]. Este último, quando usado na modelização da AMP falha [Raghavan et al., 1986; Kapoor e Yang, 1989 e Ackley e Yang, 1990]. Veremos também a razão deste comportamento.

É ainda objectivo deste capítulo estudar a influência de algumas variáveis operatórias, no desempenho dos processos de separação de equilíbrio por AMP.

1. Revisão da literatura sobre os modelos de AMP

A revisão bibliográfica que vamos apresentar de seguida, pretende dar uma visão dos modelos actualmente disponiveis para AMP, quando é válida a hipótese de perda de carga no leito desprezável.

Há hipóteses subjacentes aos modelos apresentados que foram universalmente usadas. As mais importantes são:

- comportamento de gás perfeito para a fase gasosa;
- resistência à transferência de massa no filme desprezável;

- simetria esférica do adsorvente;
- equilíbrio térmico instantâneo entre as fases fluida e sólida;
- uniforminade da temperatura dentro do adsorvente;
- gradientes radiais desprezáveis;
- energia potencial desprezável;
- porosidade constante;
- conversão de energia mecânica em térmica desprezável.

A dependência temporal da pressão total na fronteira do sistema, durante as etapas onde aquela varia, raramente é descrita.

1.1 As publicações

Os modelos dos processos de adsorção com modulação da pressão podem-se dividir em duas partes: modelização do leito fixo e modelização do transporte mássico no adsorvente.

Na modelização do leito fixo considera-se normalmente perda de carga desprezável. Isto acontece com uma grande parte dos processos de AMP. Tem vindo, no entanto, a surgir uma nova classe de processos de AMP ditos rápidos – AMRP –, onde a perda de carga no leito não é desprezável, sendo mesmo parte integrante do processo de separação [Jones e Keller, 1981]. A granulometria do adsorvente usada no leito é muito pequena (usualmente 20 a 60 mesh) e os tempos de ciclo muito rápidos (tipicamente menos de 10 s). Exemplos de autores que consideraram a perda de carga na modelização do leito fixo são [Hart et al., 1990; Battrum e Thomas, 1991; Scott, 1991; Rodrigues et al., 1991 e Zhong et al., 1992], representando-a pela equação de Darcy, equanto que outros [Lu et al., 1992a e c e Doong e Yang, 1985] usam a equação de Ergun.

No presente estudo a perda de carga axial no leito fixo é desprezável (vide capítulo IV), pelo que focaremos a nosso atenção nos modelos que assumem esta hipótese.

Num processo de AMP, qualquer que seja o ciclo usado, temos dois tipos básicos de etapas: etapas onde a pressão total é constante (p.ex. etapa de produção ou purga, no ciclo de Skarstrom) e etapas onde a pressão total varia (p.ex. etapa de pressurização ou despressurização no ciclo de Skarstrom). Os modelos mais simples de AMP não fazem uma simulação dinâmica das etapas de pressão total variável. Nestes modelos duas hipóteses são assumidas para estas etapas: perfis congelados, ou seja, não há transferência de massa gás-sólido, movendo-se as curvas características com uma velocidade inversamente proporcional à pressão total [Mitchell e Shendalman, 1973; Carter e Wyszynki, 1983; Chihara e Suzuki, 1983; Raghavan e Ruthven, 1985; Raghavan et al., 1985a e 1986; Hassan et al., 1986; Farooq e Ruthven, 1990 e Ackley e Yang, 1990] ou a etapa é considerada instantânea, estando a fase gasosa em equilíbrio com a fase sólida [Shendalman e Mitchell, 1972; Mitchell e Shendalman, 1973; Chan et al., 1981; Fernandez e Kenney, 1983; Knaebel e Hill, 1983 e 1985; Underwood, 1985 e Kayser e Knaebel, 1989].

Nas etapas de pressão total constante podemos ainda considerar que a velocidade intersticial é constante ao longo da coordenada axial, caso das purificações onde o inerte está em grande excesso relativamente ao soluto [Shendalman e Mitchell, 1972; Mitchell e Shendalman, 1973; Chihara e Suzuki, 1983 e Raghavan et al., 1985a]. Nas separações tal hipótese não é razoável.

Durante as etapas de pressão total constante, os modelos mais simples consideram ou equilíbrio entre a fase gasosa e sólida [Shendalman e Mitchell, 1972; Chan et al., 1981; Fernandez e Kenney, 1983; Knaebel e Hill, 1985; Underwood, 1985; Kayser e Knaebel, 1988

e 1989; Suh e Wankat, 1989a e 1989b e Chou et al., 1992a e 1992b] ou uma cinética traduzida pelo modelo da força directriz linear [Mitchell e Shendalman, 1973; Chihara e Suzuki, 1983; Carter e Wyszynki, 1983; Raghavan et al., 1985a; Raghavan e Ruthven, 1985; Cen et al., 1985; Yang e Cen, 1985 e Doong e Yang, 1986b].

Habitualmente os modelos mais simples consideram ainda isotérmicas lineares ou de Langmuir, sistema isotérmico e escoamento pistão. Estes modelos têm ainda solução analítica (normalmente recorrendo ao método das características) ou numérica simples.

Modelos mais sofisticados foram entretanto aparecendo, talvez ligado à disponibilidade de meios de cálculo cada vez mais poderosos e à necessidade de obter modelos mais reais. A hipótese de perfis congelados aparece ligada à dificuldade de simulação das etapas de pressão total variável e é altamente irreal, como foi discutido no capítulo II (ponto 4.3). A hipótese de equilíbrio local parece demasiado simplista, não sendo capaz de explicar, por exemplo, a dependência da pureza do produto da rapidez de pressurização/despressurização (como é demonstrado no presente trabalho experimental – capítulo V) ou de simular separações cinéticas. Liow e Kenney [1990] referem, por exemplo, que deverá verificar-se $D^e\Im/r_o^2 > 1000$ para que o modelo de equilíbrio seja válido ($\Im$ – período dimensional), no caso particular da separação do oxigénio do ar num zeólito 5A usando o ciclo de Skarstrom, enquanto Doong e Yang [1986a] sugerem $D^e\Im_{prod}/r_o^2 > 43$ como critério geral ($\Im_{prod}$ – tempo da etapa de produção). Ora muito poucos ciclos usados obedecem a esta condição, situando-se normalmente bem abaixo, ou seja, fora da zona de validade do modelo de equilíbrio. Assim, os modelos evoluiram para simular todas as etapas utilizando modelos cinéticos para a transferência de massa no adsorvente. O escoamento no leito é traduzido pelo modelo pistão com dispersão axial ou pelo modelo pistão – eq. (3.6). O uso de isotérmicas lineares, eq. (3.23), restringe muito a validade dos modelos desenvolvidos e as conclusões que deles podemos tirar e assim os modelos passaram a incluir isotérmicas de Langmuir mono, eq. (3.25) e multicomponente, eq. (3.26), de Freundlich, eq. (3.24), de Langmuir-Freundlich multicomponente, eq. (3.28) ou "Loading Ratio Correlation" (LRC) eq. (3.29).

A escolha mais comum para o modelo cinético de transferência de massa no adsorvente, é o modelo da força directriz linear (LDF), eqs. (3.11) e (3.15). Muitos autores usaram este modelo [Raghavan et al., 1985a e 1985b; Raghavan e Ruthven, 1985; Hassan et al., 1986 e Farooq e Ruthven, 1990] ainda com a hipótese de perfis congelados durante as etapas de pressão total variável, mas outros autores [Brüggendick et al., 1987; Seemann et al., 1988; Chiang et al., 1988; Kapoor e Yang, 1989; Farooq et al., 1989 e Ackley e Yang, 1990] usaram-no já em todas as etapas o modelo cinético. No entanto não é clara a forma como deve ser calculado o coeficiente de transferência de massa. Todos os autores parecem estar de acordo que este coeficiente é função duma difusividade efectiva e dum parâmetro Ω.

Ruthven e colaboradores, ao longo dos artigos publicados usando o LDF [Hassan et al., 1985; Raghavan et al., 1986; Hassan et al., 1986; Farooq et al., 1989; Farooq e Ruthven, 1990 e Farooq e Ruthven, 1991] adoptaram a expressão seguinte para o coeficiente de transferência de massa do modelo LDF (eq. 3.15):

$$k = \frac{\Omega D^e}{r_o^2}\left(\frac{\varepsilon_p C_o}{q_o}\right) \qquad (3.1)$$

onde C_o é a concentração do soluto na corrente gasosa de alimentação à coluna de AMP e q_o a concentração do soluto na fase adsorvida em equilíbrio com C_o; D^e é a difusividade efectiva nos macro ou micropos.

O parâmetro Ω do modelo tem um tratamento mais irregular. Depois da introdução por Nakoa e Suzuki [1983] da relação entre este parâmetro e o período da perturbação (mais precisamente $D^e\Im/r_o^2$) para uma partícula de adsorvente, Raghavan et al. [1986] mostraram que esta dependência não era válida quando usada no modelo de AMP. Propuseram que aquele parâmetro atingiria um limite para Ω=40, a partir da qual não subiria mais. Mas em [Hassan et al., 1986] a relação estabelecida por Nakoa e Suzuki é seguida, aparentemente com êxito e para valores de Ω superiores a 40. Noutra publicação [Farooq e Ruthven, 1990] é de novo a relação estabelecida por Raghavan et al. [1986] a usada. Farooq e Ruthven [1991] concluem que para um sistema com resistência nos microporos limitante, a relação de Nakoa e Suzuki é a melhor.

Se o desacordo entre publicações de uma mesma escola é grande, entre escolas diferentes não é melhor. Na escola Alemã, Jüntgen e colaboradores publicaram dois artigos sobre a modelização da AMP, usando o modelo LDF: [Brüggendick et al., 1987 e Seemann et al., 1988]. Na primeira publicação adoptaram a seguinte expressão, para o cálculo de k, no modelo LDF:

$$k_i = \frac{15}{r_o^2} \cdot \frac{D_i^e}{1 + \frac{\Re T}{\varepsilon_p} \rho \frac{\partial \mathbf{q}_i}{\partial \mathbf{p}_i}} \tag{3.2}$$

enquanto que na outra usaram:

$$k_i = \frac{15 D_i^e}{r_o^2} \tag{3.3}$$

onde D_i^e é a difusividade efectiva de i, $\mathbf{q}_i$ a concentração de i na fase adsorvida em equilíbrio com a concentração na fase gasosa à superfície da partícula e $\mathbf{p}_i$ a pressão parcial interparticular de i. Em ambos os artigos usaram Ω=15 de acordo com Glueckauf [1955].

Yang e colaboradores usam o modelo LDF em vários modelos de AMP [Cen et al., 1985; Cen e Yang, 1985 e 1986; Kapoor e Yang, 1989 e Ackley e Yang, 1990]. Cen et al. [1895] e Cen e Yang [1985 e 1986] consideraram o coeficiente de transferência de massa, k igual para todos os componentes da mistura a separar. Para Kapoor e Yang [1989], a expressão do coeficiente k é a seguinte:

$$k_i = \frac{\Omega D_i^e}{r_o^2} \tag{3.4}$$

onde D_i^e é a difusividade efectiva de i nos microporos e r_o o raio dos microporos do adsorvente (CMS); aparentemente assume-se que não há resistência nos macroporos. O valor do parâmetro Ω é determinado por ajuste com os resultados experimentais. Os autores concluem que a dependência de Ω de $D_i^e\Im/r_o^2$, não segue nem a relação proposta por Nakoa e Suzuki [1983], nem a relação apresentada por Raghavan et al. [1986], mas os resultados encontram-se entre estas duas últimas relações. Ackley e Yang [1990] usam a equação (3.4) no cálculo do

coeficiente k e concluem que nenhuma das expressões de Ω anteriores se ajusta à simulação da AMP considerada e tomam simplesmente Ω=15.

Para além do modelo LDF, foram propostos outros modelos para a simulação da transferência de massa no adsorvente. Doong e Yang [1986a] e Yang et al. [1985] apresentam um modelo de difusão nos poros modificado (eq. (3.18)), baseado no modelo de difusão nos poros (eq. (3.13)), mas onde as hipóteses de perfis parabólicos e pressão total igual dentro e fora da partícula foram assumidas e onde foram usadas quantidades médias para as concentrações nas fases adsorvida e gasosa. Este modelo foi discutido no capítulo II (ponto 4.4.3), para um sistema isotérmico. Doong e Yang [1986b] propoêm uma variação do modelo anterior que inclui a difusividade superficial, eq. (3.19). Mais tarde Doong e Yang [1987], apresentaram um modelo para zeólitos bidispersos. Estes autores defendem que em adsorventes bidispersos, como no caso dos zeólitos, a resistência à transferência de massa nas cristalites pode ser importante e por isso propõem um novo modelo. Neste, para o transporte de massa nos macroporos é adoptado o modelo de difusão nos poros modificado, [Doong e Yang, 1986a], enquanto que para o transporte nas cristalites é usado o modelo LDF com Ω=15.

Por outro lado Shin e Knaebel [1987] usam o modelo de difusão na massa, eq. (3.16) na simulação da separação do azoto a partir do ar num zeólito 4A.

Kandybin e Beskov [1989] apresentam um modelo idêntico ao apresentado por Doong e Yang [1986b], mas onde a difusão superficial foi substituida pelo escoamento viscoso, eq. (3.20) e a adsorção local é descrita segundo o modelo LDF na massa.

Liow e Kenney [1990] propõem o uso de dois modelos: um para as etapas isobáricas, outro para as etapas não-isobáricas, na separação do oxigénio a partir do ar num zeólito 5A onde os macroporos permitem uma igualização da pressão total quase instantânea. Nas etapas não--isobáricas, o transporte de massa na porosidade do adsorvente para as cristalites é descrito recorrendo ao modelo LDF na massa. O coeficiente k_i é obtido experimentalmente. Nas etapas isobáricas usa as equações de Stefan-Maxwell com concentrações médias na fase adsorvida e na fase gasosa, eq. (3.21) para o transporte de massa na porosidade do adsorvente e o modelo LDF na massa para as cristalites.

Farooq e Ruthven [1991] apresentaram um modelo para a separação do ar num CMS, onde desprezam a resistência nos macroporos e consideram o modelo de difusão na massa, eq. (3.16) para o transporte nos microporos. O coeficiente de difusão nos microporos é apresentado como dependente da concentração e seguindo a relação estabelecida por Habgood e Round [Farooq e Ruthven, 1991] para isotérmicas de Langmuir bicomponente:

$$D_i^e = \frac{D_{jo}^e}{1-\lambda_i-\lambda_j}\left[\left(1-\lambda_j\right)+\lambda_i\frac{\partial q_j/\partial r}{\partial q_i/\partial r}\right] \quad \text{com} \quad i,j\in\{A,B\} \tag{3.5}$$

sendo $\lambda_i = q_i/Q_i$ a razão entre as concentrações adsorvida e na saturação e D_{io}^e a mobilidade intrínseca.

Muitos autores consideram, para além do balanço mássico ao leito e à partícula, um balanço energético. A adsorção é exotérmica e a dessorção endotérmica. Sendo a AMP um processo onde se dá adsorção e dessorção cíclicas, é natural que haja uma variação cíclica da temperatura do leito que acompanha o processo. Esta variação pode atingir em alguns processos industriais 100°C e mais [Yang, 1987], modificando de forma efectiva as características do sistema, principalmente devido à variação da capacidade adsorvente. Yang e colaboradores propõem um modelo muito simples para o balanço energético, baseado nas hipóteses de equilíbrio térmico instantâneo entre as fases fluida e sólida, uniformidade da temperatura dentro

do adsorvente, coeficiente de transferência de massa na partícula e difusividades independentes da temperatura e capacidades caloríficas médias. A equação de balanço energético toma a forma da eq. (3.8) com a condição fronteira representada na eq. (3.9); por vezes a acumulação de calor na fase adsorvida ou na porosidade do adsorvente é desprezada e considerada a dependência da capacidade calorífica da temperatura [Cen e Yang, 1986; Doong e Yang, 1986a, 1986b e 1987 e Yang et al., 1985]. Um modelo semelhante é também usado por Chiang et al. [1988] e Chou et al. [1992a e 1992b]; este último considera ainda a dispersão axial da temperatura e a temperatura da parede na eq. (3.8) é substituida pela temperatura ambiente, deixando de ser necessária a condição fronteira da eq. (3.9). A dependência da isotérmica da temperatura toma diferentes formas sendo a mais comum a equação de van't Hoff, eq. (3.30).

Devido à dificuldade acrescida pela presença de isotérmicas não-lineares multicomponente, muitos autores optaram pelo uso das isotérmicas lineares, especialmente quando ligadas a modelos simples [Fernandez e Kenney, 1983; Raghavan et al., 1985a; Raghavan e Ruthven, 1985; Knaebel e Hill, 1985; Shin e Knaebel, 1987 e Farooq e Ruthven, 1990]. Por vezes não é muito realista representar as isotérmicas pela lei de Henry e Suh e Wankat [1989b] concluiram que enquanto para isotérmicas lineares a recuperação de um sistema de AMP aumenta monotonamente com o aumento da razão entre as pressões de produção e de purga, para isotérmicas de Langmuir bicomponente, o sistema atinge uma recuperação máxima para uma dada razão entre as pressões máxima e mínima. Assim, algumas conclusões importantes só são detectáveis usando isotérmicas mais "reais". As isotérmicas não-lineares mais usadas são as de Langmuir multicomponente, eq. (3.26) [Hassan et al., 1986; Doong e Yang, 1987; Farooq et al., 1989; Kapoor e Yang, 1989; Ackley e Yang, 1990 e Farooq e Ruthven, 1991] e monocomponente, eq. (3.25) [Lu et al., 1988 e Liow e Kenney, 1990]. Yang e colaboradores usam frequentemente o LRC, eq. (3.29) [Cen et al., 1985; Doong e Yang, 1986a e 1986b; Cen e Yang, 1985 e 1986 e Yang et al., 1985]. Jüntgen e colaboradores usam uma representação que resulta da combinação de isotérmicas lineares e de Langmuir multicomponente, eq. (3.27) [Brüggendick et al., 1987 e Seemann et al., 1988]. A isotérmica de Freundlich, eq. (3.24) foi usada por Lu et al. [1987].

Os algoritmos de cálculo usados na resolução dos modelos podem ser analíticos, normalmente usando o método das características, ou numéricos: método das características, colocação ortogonal e diferenças finitas. Foram propostos mais dois métodos de resolução que pelas suas características especiais, discutiremos de seguida.

Hirose e Minoda [1986] propõem o método perturbativo para a resolução de um modelo de purificação, onde o transporte de massa na partícula é traduzido pelo modelo LDF e um só componente duma mistura binária é adsorvido, estando este diluido. São usadas isotérmicas lineares. Como já referimos, o método perturbativo é uma técnica matemática que transforma o problema inicial em problemas mais simples, com solução analítica ou semi-analítica.

Granger et al. [1990] usam o mesmo método na simulação da resposta duma coluna de adsorção, onde é introduzida uma mistura de um inerte e um soluto, assumindo-se escoamento pistão com dispersão axial, transporte de massa segundo o modelo da força directriz linear na massa e isotérmicas não lineares. Este método pode ser adoptado para a simulação de processos de AMP, mas apenas para tempos de ciclo longos, atendendo à validade da aproximação.

Smith IV e Westerberg [1992] apresentaram um novo algorítmo para aceder mais rapidamente ao estado estacionário, numa simulação dum processo de AMP. Os algorítmos até aqui usados podem ser vistos como de substituição sucessiva: calculado o ciclo n, partimos para o calculo do ciclo $n+1$. Ora, existem algorítmos de convergencia mais rápida. O que estes autores propõem é o uso de um método quasi-Newtoniano para aceder ao estado estacionário.

Estes autores usaram este método com o modelo simples apresentado por Raghavan et al. [1985a]: purificação isotérmica duma mistura binária num ciclo de Skarstrom, sendo o gás de arrasto um inerte. Assume-se concentração congelada na fase sólida durante as etapas de pressão total variável e transferência de massa no adsorvente seguindo o modelo da força directriz linear na massa para as outras etapas. Admite-se ainda escoamento pistão e isotérmica linear. Este modelo só atinge o estado pseudo-estacionário ao fim de 269 ciclos (erro 1.0×10^{-9}). Um acelerador do tipo do proposto pode atingir o mesmo estado em apenas 13 ciclos. Entretanto, este método nem sempre é tão eficiente. Aliás o erro proposto para definir o estado estacionário cíclico ($=1.0\times10^{-9}$) é exageradamente baixo: os erros inerentes às simplificações assumidas no modelo físico são de longe superiores. Para situações em que o estado estacionário cíclico se atinja ao fim de 10 ciclos (p. ex.), o método proposto de convergência não traz vantagens: aumenta significativamente a complexidade da resolução do problema, diminui a informação que se pode obter e, eventualmente, a resposta não é mais rápida.

1.2 As equações

1. Balanço mássico ao fluido interparticular:

i - Sistema isotérmico e escoamento com dispersão axial

$$\frac{\partial(u\mathbf{p}_i)}{\partial z}-\frac{\partial}{\partial z}\left(D_{pi}\frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial z}\right)+\frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t}+\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\frac{3\Re T}{r_o}N_{i_s}=0 \qquad (3.6)$$

onde:

D_{pi} - dispersão axial de i
N_{i_s} - fluxo molar de i à superfície do adsorvente
$\mathbf{p}_i$ - pressão parcial do componente i no fluido interparticular
r_o - raio da partícula de adsorvente
$\Re$ - constante dos gases perfeitos
t - tempo
T - temperatura absoluta
u - velocidade intersticial
z - coordenada axial
ε_b - porosidade do leito

Para escoamento sem dispersão axial, a equação (3.6) vem simplificada: $D_{pi}=0$.

ii - Sistema não-isotérmico com equilíbrio instantâneo entre a temperatura da fase gasosa e da fase sólida e escoamento com dispersão axial

$$\frac{\partial(u\mathbf{C}_i)}{\partial z}-\frac{\partial}{\partial z}\left(D_{pi}\frac{\partial \mathbf{C}_i}{\partial z}\right)+\frac{\partial \mathbf{C}_i}{\partial t}+\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\frac{3}{r_o}N_{i_s}=0 \qquad (3.7)$$

sendo $\mathbf{C}_i$ a concentração de i no fluido interparticular.

Esta equação é idêntica à equação (3.6), a menos da substituição da pressão parcial pela concentração. A equação (3.6) é uma simplificação da equação (3.7) para temperatura constante.

Para escoamento sem dispersão axial, a equação (3.7) vem simplificada: $D_{pi} = 0$.

2. Balanço energético ao leito

i - o balanço

$$\beta \frac{\partial T}{\partial t} + u\mathbf{P}Cp_g \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_{i=1}^{N} \rho \Re T \Delta H_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h}{R_b} \Re T\left(T - T_w\right) = 0 \tag{3.8}$$

com

$$\beta = \left\{ \varepsilon_b \mathbf{P} + \left(1 - \varepsilon_b\right)\left[\varepsilon_p \overline{P} + \left(1 - \varepsilon_p\right) \sum_{i=1}^{N} \bar{q}_i \right] \right\} Cp_g + \rho \Re T Cp_s$$

onde:

Cp_g - capacidade calorífica molar da fase gasosa
Cp_s - capacidade calorífica mássica do adsorvente
h - coeficiente global de transferência de calor
ΔH_j - calor molar de adsorção
$\overline{p}_i$ - pressão parcial média de i no interior do adsorvente
$\overline{P}$ - pressão total média no interior do adsorvente
$\mathbf{P}$ - pressão total no fluido interparticular
$\bar{q}_i$ - concentração média molar de i na fase adsorvida
R_b - raio do leito
T_w - temperatura absoluta na parede
ρ - massa específica do adsorvente

ii - a condição fronteira

$$\rho_w Cp_w A_W \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_b h\left(T - T_w\right) \tag{3.9}$$

sendo A_W a área, Cp_w a capacidade calorífica e ρ_w a massa específica da parede.

3. Modelos para o transporte de massa na partícula:

i - modelo de equilíbrio,

$$\frac{3}{r_o} N_{is} = \rho \frac{\partial f_i(\underline{\mathbf{p}})}{\partial t} \tag{3.10}$$

sendo $f_i(\underline{\mathbf{p}})$ a isotérmica de adsorção de i, expressa em moles por unidade de massa de adsorvente e $\underline{\mathbf{p}}$ o vector pressão parcial no fluido interparticular.

ii - difusão nos poros,

• Modelo da força directriz linear

$$\frac{3\Re T}{r_o} N_{i_s} = k_i(\mathbf{p}_i - \bar{p}_i) \tag{3.11}$$

com,

$$\varepsilon_p \frac{\partial \bar{p}_i}{\partial t} + \rho \Re T \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i(\mathbf{p}_i - \bar{p}_i) \tag{3.12}$$

sendo ε_p a porosidade do adsorvente e k_i o coeficiente de transferência de massa do componete i.

• Modelo de difusão

$$\frac{3\Re T}{r_o} N_{i_s} = -\frac{3D_i^e}{r_o} \frac{\partial p_i}{\partial r}_{|r=r_o} \tag{3.13}$$

com,

$$\varepsilon_p \frac{\partial p_i}{\partial t} + \rho \Re T \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{D_i^e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial p_i}{\partial r}\right) \tag{3.14}$$

onde:

D_i^e - difusividade efectiva de i
p_i - pressão parcial de i no interior do adsorvente
q_i - concentração molar de i na fase adsorvida
r - coordenada radial do adsorvente

iii - difusão na massa

• Modelo da força directriz linear

$$\frac{3\Re T}{r_o} N_{i_s} = \rho \Re T \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i(\mathbf{q}_i - \bar{q}_i) \tag{3.15}$$

sendo $\mathbf{q}_i$ a concentração molar de i na fase adsorvida em equilíbrio com o gás à superfície do adsorvente.

• Modelo de difusão

$$\frac{3\Re T}{r_o} N_{i_s} = -\rho \Re T \frac{3D_i^e}{r_o} \frac{\partial q_i}{\partial r}_{|r=r_o} \tag{3.16}$$

com,

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{D_i^e}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial q_i}{\partial r}\right) \tag{3.17}$$

iv - Modelo de difusão nos poros modificado

$$\frac{3\Re T}{r_o}N_{i_s} = \frac{15D_i^e}{r_o^2}\left(\mathbf{p}_i - \bar{p}_i\right) + \rho\Re T\frac{\mathbf{p}_i}{P}\frac{\partial\bar{q}}{\partial t} + \varepsilon_p\Re T\frac{\mathbf{p}_i}{P}\frac{\partial C}{\partial t} \tag{3.18}$$

sendo C a concentração total no interior do adsorvente.

v - Modelo de difusão nos poros modificado, com difusão superficial

$$\frac{3\Re T}{r_o}N_{i_s} = \frac{15D_i^e}{r_o^2}\left(\mathbf{p}_i - \bar{p}_i\right) + \rho\Re T\frac{15D_{s_i}^e}{r_o^2}\sum_j^N\frac{\partial\bar{q}_j}{\partial\bar{p}_j}\left(\mathbf{p}_j - \bar{p}_j\right) \tag{3.19}$$

sendo $D_{s_i}^e$ o coeficiente de difusão efectiva superficial de i.

vi - Modelo de difusão nos poros modificado, com escoamento viscoso

$$\frac{3\Re T}{r_o}N_{i_s} = \varepsilon_p\frac{\partial\bar{p}_i}{\partial t} + \rho\Re T\frac{\partial\bar{q}_i}{\partial t} = \frac{15D_i^e}{r_o^2}\left(\mathbf{p}_i - \bar{p}_i\right) + \frac{15B_o}{r_o^2}\mathbf{p}_i\left(\mathbf{P}_i - \bar{P}_i\right) \tag{3.20}$$

sendo B_o a permeabilidade do adsorvente.

vii - Equação de Stefan-Maxwell para concentração média de soluto

$$\frac{N_{i_s}}{\mathrm{D}_i^e} + \sum_{j\neq i}\frac{y_jN_{i_s} - y_iN_{j_s}}{D_{i,j}^e} = -\frac{1}{\Re T}\nabla p_i - \rho\frac{r_o}{3\mathrm{D}_i^e}\frac{\mathrm{d}\bar{q}_i}{\mathrm{d}t} - \rho\frac{r_o}{3}\sum_{j\neq i}\frac{y_j\dfrac{\mathrm{d}\bar{q}_i}{\mathrm{d}t} - y_i\dfrac{\mathrm{d}\bar{q}_j}{\mathrm{d}t}}{D_{i,j}^e} \tag{3.21}$$

sendo $D_{i,j}^e$ a difusividade molecular efectiva, D_i^e a difusividade efectiva de Knudsen e y_i a fracção molar de i na fase gasosa.

viii - Difusão nos microporos

$$\frac{\partial\bar{q}_i}{\partial t} = k_i\left[f_i\left(\bar{\underline{p}}\right) - \bar{q}_i\right] \tag{3.22}$$

assumindo aqui $\bar{q}_i$ o significado de concentração média adsorvida de i.

Assume-se a hipótese de temperatura uniforme no adsorvente. Sendo assim, o fluxo mássico que atravessa a superfície da partícula de adsorvente, continua a ser traduzido pelo lado direito das expressões anteriores, uma vez que estas neste caso são só função do raio da partícula.

3. Isotérmicas

i - linear

$$q_i = k_i^H p_i \tag{3.23}$$

sendo k_i^H a constante de Henry.

ii - Freundlich, sendo n_i um parâmetro

$$q_i = k_i^H p_i^{n_i} \tag{3.24}$$

iii - Langmuir monocomponente

$$q_i = Q_i \frac{k_i^L p_i}{1 + k_i^L p_i} \qquad i = A, B \tag{3.25}$$

sendo k_i^L constante de equilíbrio e Q_i a concentração molar de i na fase adsorvida na saturação.

iv - Langmuir multicomponente (sendo N o número de componentes)

$$q_i = Q_i \frac{k_i^L p_i}{1 + \sum_{j=1}^{N} k_j^L p_j} \qquad i = 1, \ldots, N \tag{3.26}$$

v - combinação Henry-Langmuir multicomponente

$$q_i = Q_i \left(k_i^H p_i + \frac{k_i^L p_i}{1 + \sum_{j=1}^{N} k_j^L p_j} \right) \qquad i = 1, \ldots, N \tag{3.27}$$

vi - Langmuir-Freundlich multicomponente

$$q_i = Q_i \frac{k_i^L p_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^{N} k_j^L p_j^{n_j}} \qquad i = 1, \ldots, N \tag{3.28}$$

vii - LRC sendo η_i o parâmetro de interacção lateral

$$q_i = Q_i \frac{k_i^L (p_i/\eta_i)^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^{N} k_j^L (p_j/\eta_j)^{n_j}} \qquad i = 1, \ldots, N \tag{3.29}$$

com, $Q_i = k_1 + k_2 T$ e $B_i = \exp(k_3 + k_4 / T)$, sendo k_1, k_2, k_3 e k_4 constantes.

viii - equação de van't Hoff

$$k_i^L = k_{i_o}^L \times e^{\frac{-\Delta H_i}{\Re T^*}\left(\frac{1}{T^*}-1\right)} \tag{3.30}$$

sendo $k_{i_o}^L$ a constante de equilíbrio à temperatura de referência T° e $T^* = T/T^\circ$ a temperatura adimensional.

2. Modelos de adsorção com modulação da pressão

Os ciclos de AMP usados no presente trabalho são o ciclo de Skarstrom e o ciclo de Skarstrom com igualização. O primeiro é o tradicional, primeiramente desenvolvido por Skarstrom (vide capítulo I). Inclui as etapas de pressurização, produção, despressurização e purga. Fisicamente é constituido por duas colunas operando desfasadas de 180°. O segundo inclui adicionalmente uma etapa de igualização em cocorrente. Ambos os processos são descritos pormenorizadamente no capítulo IV, reservado à parte experimental.

O modelo de AMP baseado no modelo LDFM de base e extensões, para separação binária e operação isotérmica, bem como as condições iniciais e fronteira para os ciclos usados no presente trabalho são apresentados seguinte.

Os métodos numéricos usados e desenvolvidos são também apresentados.

2.1 Modelos para operação isotérmica

Na modelização da AMP assumimos como válidas as seguintes hipóteses:

- Sistema isotérmico
- Perda de carga axial desprezável
- Escoamento pistão com dispersão axial
- Gases perfeitos
- Partículas de adsorvente esféricas
- Resistência no filme desprezável [Yang, 1987]
- Isotérmicas de Langmuir bicomponente
- Transporte de massa no adsorvente representado pelo modelo LDFM.

Balanço material à fase interparticular:

$$\frac{\partial(u\mathbf{p}_i)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z}\left(D_{pi}\frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial z}\right) + \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\left(\varepsilon_p \frac{\partial \bar{p}_i}{\partial t} + \rho \Re T \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}\right) = 0 \tag{3.31}$$

ou adimensionalizando e admitindo dispersão axial constante:

$$\frac{\partial(u^*\mathbf{p}_i^*)}{\partial z^*} - \frac{1}{\mathrm{Pe}_i}\frac{\partial^2 \mathbf{p}_i^*}{\partial z^{*2}} + \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial \theta} + \alpha\left(\frac{\partial \bar{p}_i^*}{\partial \theta} + \frac{\partial \bar{q}_i^*}{\partial \theta}\right) = 0 \tag{3.32}$$

onde,

$$z^* = \frac{z}{L} \qquad \theta = \frac{t}{\tau_b} \qquad \mathbf{p}_i^* = \frac{\mathbf{p}_i}{P_{ad}} \qquad u^* = \frac{u}{u_o} \qquad \overline{q}_i^* = \frac{\overline{q}_i}{q_o}$$

$$q_o = \frac{\varepsilon_p P_{ad}}{\rho \Re T} \qquad \tau_b = \frac{L}{u_o} \qquad \mathrm{Pe}_i = \frac{u_o L}{D_{pi}} \qquad \alpha = \varepsilon_p \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}$$

sendo,

L - comprimento da coluna
Pe_i - número de Peclet axial referente ao componente i
u_o - velocidade intersticial de referência - velocidade intersticial a z*=1durante a etapa de produção
τ_b - tempo de passagem
τ_{g_i} - constante de tempo de difusão molecular
α - parâmetro
θ - tempo adimensional no leito

A velocidade intersticial é obtida a partir do balanço de massa global, tendo em atenção que a pressão total do fluido interparticular é independente da posição axial no leito: $\partial \mathbf{P}/\partial z^* = 0$.

Balanço material à partícula:

$$\frac{d\overline{p}_A^*(t)}{dt} + \frac{d\overline{q}_A^*(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_p}\left\{ \overline{\Omega}_A \frac{\mathbf{p}_A^*\left(t+\varphi_A \times \tau_p\right) - \overline{p}_A^*(t)}{\left[\frac{R_{kk}}{R_{gk}} + R_{kk}\overline{p}_A^*(t) + \overline{p}_B^*(t)\right]} + \overline{\psi}_A R_{g\mu} \wp_A^* \left[\mathbf{P}^*\left(t+\varphi_A \times \tau_p\right) - \overline{P}^*(t)\right] \right\} \quad (3.33)$$

$$\frac{d\overline{p}_B^*(t)}{dt} + \frac{d\overline{q}_B^*(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_p}\left\{ \overline{\Omega}_B \frac{\mathbf{p}_B^*\left(t+\varphi_B \times \tau_p\right) - \overline{p}_B^*(t)}{\left[\frac{1}{R_{gk}} + \frac{R_{kk}\overline{p}_A^*(t) + \overline{p}_B^*(t)}{R_{kk}}\right]} + \overline{\psi}_B R_{g\mu} \wp_B^* \left[\mathbf{P}^*\left(t+\varphi_B \times \tau_p\right) - \overline{P}^*(t)\right] \right\} \quad (3.34)$$

onde $\tau_p = \varepsilon_p \tau_g$, é uma constante de tempo da partícula.

O atraso da resposta do modelo LDFM, pode ser traduzido, nas equações de balanço material à partícula, pelo *adiantamento* da onda de perturbação, que aqui são as pressões parciais no fluido interparticular, de $\varphi_i \times \tau_p$ (atraso dimensional do fluxo mássico). A forma alternativa de representar esse desfasamento é atrazar o próprio fluxo mássico, ou seja, o tempo no interior da partícula, mantendo a perturbação em tempo "real".

Note-se que $\wp_i$ deverá ser obtido agora da seguinte forma: $\wp_i = \mathbf{p}_i\left(t+\varphi_i \times \tau_p\right)$ para $\mathbf{P}\left(t+\varphi_i \times \tau_p\right) > \overline{P}$ e $\wp_i = \overline{p}_i$ para $\mathbf{P}\left(t+\varphi_i \times \tau_p\right) < \overline{P}$, para ter em consideração o desfasamento da perturbação.

Adimensionalizando o tempo pela constante de tempo do leito,

$$\frac{d\overline{p}_A^*(\theta)}{d\theta}+\frac{d\overline{q}_A^*(\theta)}{d\theta}=R_{bp}\left\{\overline{\Omega}_A\frac{\mathbf{p}_A^*\left(\theta+\varphi_A/R_{bp}\right)-\overline{p}_A^*(\theta)}{\left[\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}\overline{p}_A^*(\theta)+\overline{p}_B^*(\theta)\right]}+\overline{\psi}_A R_{g\mu}\wp_A^*\left[\mathbf{P}^*\left(\theta+\varphi_A/R_{bp}\right)-\overline{P}^*(\theta)\right]\right\} \tag{3.35}$$

$$\frac{d\overline{p}_B^*(\theta)}{d\theta}+\frac{d\overline{q}_B^*(\theta)}{d\theta}=R_{bp}\left\{\overline{\Omega}_B\frac{\mathbf{p}_B^*\left(\theta+\varphi_B/R_{bp}\right)-\overline{p}_B^*(\theta)}{\left[\frac{1}{R_{gk}}+\frac{R_{kk}\overline{p}_A^*(\theta)+\overline{p}_B^*(\theta)}{R_{kk}}\right]}+\overline{\psi}_B R_{g\mu}\wp_B^*\left[\mathbf{P}^*\left(\theta+\varphi_B/R_{bp}\right)-\overline{P}^*(\theta)\right]\right\} \tag{3.36}$$

onde,

$$R_{bp}=\frac{\tau_b}{\tau_p}$$

é a razão das constantes de tempo do leito e da partícula.

Isotérmica de Langmuir multicomponente:

$$\overline{q}_i^*=\frac{R_i^Q\overline{p}_i^*}{1+R_A^k\overline{p}_A^*+R_B^k\overline{p}_B^*}\qquad i=A,B \tag{3.37}$$

2.1.1 Extensões

2.1.1.1 Difusão superficial

O modelo anterior toma em consideração a difusão de Knudsen e molecular e o escoamento viscoso, no adsorvente. Caso a difusão superficial tenha uma contribuição importante no transporte mássico, o modelo LDFM será agora (vide capítulo II, ponto 5.8.1):

Balanço material à partícula:

$$\frac{d\overline{p}_A^*(\theta)}{d\theta}+\frac{d\overline{q}_A^*(\theta)}{d\theta}=R_{bp}\left\{\overline{\Omega}_A\frac{\mathbf{p}_A^*\left(\theta+\varphi_A/R_{bp}\right)-\overline{p}_A^*(\theta)}{\left[\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}\overline{p}_A^*(\theta)+\overline{p}_B^*(\theta)\right]}+\right.$$

$$\left.+\overline{\psi}_A R_{g\mu}\wp_A^*\left[\mathbf{P}^*\left(\theta+\varphi_A/R_{bp}\right)-\overline{P}^*(\theta)\right]+\overline{\phi}_A\frac{R_{gs}}{R_{ss}}\left[\frac{R_A^Q}{1+R_A^k\wp_A^*+R_B^k\wp_B^*}\right]^2\wp_A^*\left[\mathbf{p}_A^*\left(\theta+\varphi_A/R_{bp}\right)-\overline{p}_A^*(\theta)\right]\right\} \tag{3.38}$$

$$\frac{d\overline{p}_B^*(\theta)}{d\theta}+\frac{d\overline{q}_B^*(\theta)}{d\theta}=R_{bp}\left\{\overline{\Omega}_B\frac{\mathbf{p}_B^*\left(\theta+\varphi_B/R_{bps}\right)-\overline{p}_B^*(\theta)}{\left[\frac{1}{R_{gk}}+\frac{R_{kk}\overline{p}_A^*(\theta)+\overline{p}_B^*(\theta)}{R_{kk}}\right]}+\right.$$

$$\left.+\overline{\psi}_B R_{g\mu}\wp_B^*\left[\mathbf{P}^*\left(\theta+\varphi_B/R_{bps}\right)-\overline{P}^*(\theta)\right]+\overline{\phi}_B R_{gs}\left[\frac{R_B^Q}{1+R_A^k\wp_A^*+R_B^k\wp_B^*}\right]^2\wp_B^*\left[\mathbf{p}_B^*\left(\theta+\varphi_B/R_{bps}\right)-\overline{p}_B^*(\theta)\right]\right\} \tag{3.39}$$

2.1.1.2 Resistência nos microporos

A acumulação nas partículas dá-se, sob a forma não adsorvida, nos macro e mesoporos e sob a forma adsorvida, nos microporos (vide capítulo II, ponto 5.8.2).

Balanço à fase interparticular:

$$\frac{\partial\left(u^*\mathbf{p}_i^*\right)}{\partial z^*}-\frac{1}{\mathrm{Pe}_i}\frac{\partial^2\mathbf{p}_i^*}{\partial z^{*2}}+\frac{\partial\mathbf{p}_i^*}{\partial\theta}+\alpha\left(\frac{\partial\overline{p}_i^*}{\partial\theta}+\frac{\partial\overline{\overline{q}}_i^{m*}}{\partial\theta}\right)=0 \tag{3.40}$$

sendo $\overline{\overline{q}}_i^{m*}$ a média estendida à partícula da concentração molar média adsorvida de i nos microporos.

Balanço à partícula:

$$\frac{d\overline{p}_A^*(\theta)}{d\theta}+\frac{d\overline{\overline{q}}_A^{m*}(\theta)}{d\theta}=R_{bp}\left\{\overline{\Omega}_A^m\frac{\mathbf{p}_A^*\left(\theta+\varphi_A/R_{bp}\right)-\overline{p}_A^*(\theta)}{\left[\frac{R_{kk}}{R_{gk}}+R_{kk}\overline{p}_A^*(\theta)+\overline{p}_B^*(\theta)\right]}+\overline{\psi}_A^m R_{g\mu}\wp_A^*\left[\mathbf{P}^*\left(\theta+\varphi_A/R_{bp}\right)-\overline{P}^*(\theta)\right]\right\} \tag{3.41}$$

$$\frac{d\overline{p}_B^*(\theta)}{d\theta}+\frac{d\overline{\overline{q}}_B^{m*}(\theta)}{d\theta}=R_{bp}\left\{\overline{\Omega}_B^m\frac{\mathbf{p}_B^*\left(\theta+\varphi_B/R_{bp}\right)-\overline{p}_B^*(\theta)}{\left[\frac{1}{R_{gk}}+\frac{R_{kk}\overline{p}_A^*(\theta)+\overline{p}_B^*(\theta)}{R_{kk}}\right]}+\overline{\psi}_B^m R_{g\mu}\wp_B^*\left[\mathbf{P}^*\left(\theta+\varphi_B/R_{bp}\right)-\overline{P}^*(\theta)\right]\right\} \tag{3.42}$$

$$\frac{d\overline{\overline{q}}_A^{m*}}{d\theta}=R_{bp}\frac{R_{gm}}{R_{mm}}\left(\overline{q}_A^*-\overline{\overline{q}}_A^{m*}\right) \tag{3.43}$$

$$\frac{d\overline{\overline{q_B}}^{m^*}}{d\theta} = R_{bp}R_{gm}\left(\overline{q_B}^{*} - \overline{\overline{q_B}}^{m^*}\right) \tag{3.44}$$

sendo $\overline{q_i}^{*}$ a concentração média adsorvida de i em equilíbrio com a pressão média no interior do adsorvente.

2.1.2 Condições iniciais e fronteira

2.1.2.1 Ciclo de Skarstrom

O ciclo de Skarstrom é traduzido fisicamente por duas colunas de adsorção, trabalhando desfasadas de 180° e seguindo a sequência de etapas: pressurização, produção, despressurização e purga, esta feita em contracorrente a partir duma fracção do produto da coluna complementar. No início de cada nova simulação, assume-se que a composição interparticular e intraparticular é a mesma e igual à composição da alimentação. Faz-se notar que a pressão total no leito é a soma das pressões parciais, e é função apenas do tempo.

Condições iniciais:

$$\mathbf{p}_i^* = \overline{p}_i^* = \overline{p}_i^{m^*} = \mathbf{p}_{io}^*(z^*, \theta = 0)$$

No início de cada nova etapa, depois da primeira pressurização, as condições iniciais são as finais da etapa anterior.

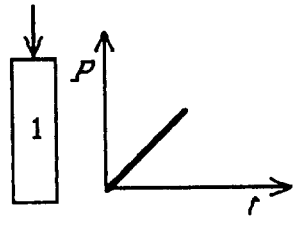
Condições fronteira:

• pressurização

$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p}_i^* = \mathbf{p}_i^*(z^* = 0, \theta)$ - pressão parcial na alimentação

$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \dfrac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = 0$

$u^* = 0$

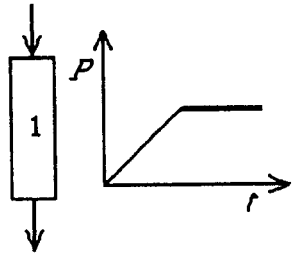


• produção

$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p}_i^* = \mathbf{p}_i^*(z^* = 0, \theta)$ - pressão parcial na alimentação

$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \dfrac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = 0$

$u^* = u^*(z^* = 1, \theta)$ - velocidade na produção

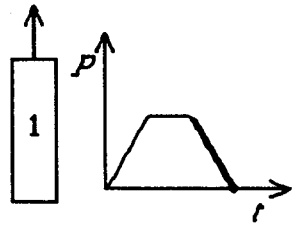


• despressurização

$$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = 0$$

$$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = 0$$

$$u^* = 0$$

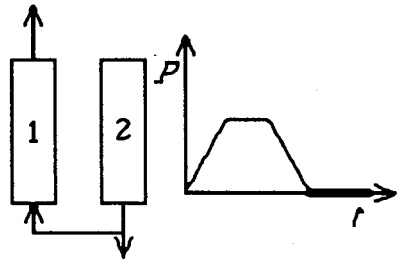


• purga

$$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = 0 \text{ - purga em contracorrente}$$

$$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p}_i^* = \mathbf{p}_i^*(z^* = 1, \theta) \text{ - pressão parcial do produto da outra coluna}$$

$$u^* = u^*(z^* = 1, \theta) \text{ - velocidade na purga}$$



2.1.2.2 Ciclo de Skarstrom com igualização

O ciclo de Skarstrom com igualização difere do anterior nas etapas de pressurização/despressurização. Estas etapas são agora constituidas por uma igualização em cocorrente, ou seja, pela pressurização de uma coluna à custa da despressurização da complementar. Esta igualização poderá ser total ou parcial. Depois da igualização segue-se a pressurização com a alimentação até à pressão final.

A etapa de igualização permite aumentar a recuperação e a pureza do produto: o gás que deixa a coluna durante esta etapa é, em princípio, mais rico no soluto a extrair que a alimentação. Além disso, é recuperada parte da energia mecânica da compressão.

No modelo da igualização, assume-se que não há acumulação no circuito de transporte de gás, duma coluna para a outra, ou seja, num dado momento a de massa que deixa uma coluna é igual à de massa que chega à outra coluna.

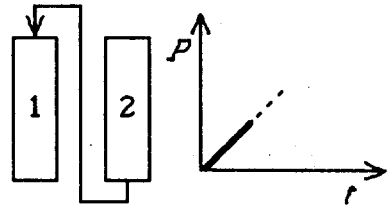
Condições fronteira:

• igualização/pressurização

$$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p}_i^* = \mathbf{p}_i^*(z^* = 1, \theta), \text{ da outra coluna}$$

$$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = 0$$

$$u^* = 0$$

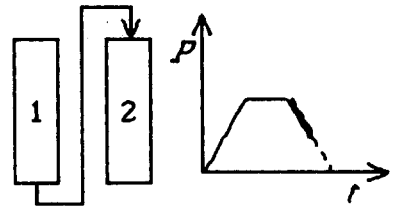


• igualização/despressurização

$$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = 0$$

$$u^* = 0$$

$$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = 0$$



As condição fronteira acima descritas referem-se apenas à hipótese de não acumulação de massa no circuito de transporte do gás. A cinética desta transferência é assumida como descrita pela equação:

$$Pv_{|L_i} = -\frac{\left(P_{L_2}^2 - P_{L_1}^2\right)}{R} \tag{3.45}$$

sendo $P.v_{|L_i}$ o produto da pressão pela velocidade do gás, numa das extremidades do tubo condutor, L_i a referência da extremidade e R a resistência ao transporte de massa através do tubo. Esta equação foi derivada da equação de Pouseille para gases, integrada entre as duas extremidades do tubo que liga as colunas do sistema de AMP durante a igualização.

Adimensionalizando (3.45), vem,

$$P^* v^*_{|L_i} = -\frac{\left(P_{L_2}^{*2} - P_{L_1}^{*2}\right)}{R^*} \tag{3.46}$$

com $R^* = R \times P_{ad}/v_o$.

2.2 Método numérico usado na resolução dos modelos da AMP

O modelo de base proposto para simulação da AMP, é constituido por um sistema de duas equações não lineares do segundo grau e não homogéneas (balanço material à fase interparticular), ligadas a duas equações diferenciais no tempo, não lineares do primeiro grau e não homogéneas (balanço material à partícula de adsorvente). Na sua resolução utilizou-se o *package* FORSIM VI [Carver et al., 1979].

O sistema de equações que constitui o modelo, é de resolução relativamente simples quando o atraso da resposta do transporte mássico na partícula é zero ($\varphi_i = 0$). Por esta constituir uma classe importante de problemas, dividimos a resolução do modelo em: problemas com atraso zero, $\varphi_i = 0$ e problemas com atraso superior a zero, $\varphi_i > 0$, de resolução numérica mais complexa.

Na integração do balanço material à fase interparticular, para atraso nulo, utilizaram-se 31 pontos na discretização da coordenada espacial por diferenças finitas, centradas em 3 pontos. Na integração temporal utilizou-se a Gear, quer para o balanço material à fase interparticular, quer à partícula.

Sendo as equações do balanço material à fase interparticular quasi-hiperbólicas, um esquema de diferenças para trás, em três pontos, é recomendável [Carver et al., 1979].

Contudo, quando utilizado, o método diverge na primeira mudança de etapa. Um esquema de diferenças centradas em 5 e 7 pontos foi também tentado, mas acabava sempre por divergir, mais cedo ou mais tarde.

A exactidão do método numérico usado é governada por [Carver et al., 1979]:

- dimensão da grelha;
- ordem e tipo das diferenças finitas;
- erro de truncatura usado no algorítmo de integração.

Uma vez estabelecidas as condições operatórias experimentais, fizeram-se simulações para estas condições, tentando identificar a melhor combinação daqueles parâmetros. Verificou-se serem suficientes 31 pontos de discretização, quando usado um esquema de diferenças centrais em três pontos: para 41 pontos de discretização, o tempo de computação aumenta muito sendo o erro relativo máximo na pureza média do produto, relativamente às simulações correspondentes usando 31 pontos, de 0.1%. O erro de truncatura usado no algorítmo de integração temporal foi 10^{-4}. É conhecido que as diferenças centrais aumentam a dipersão numérica. Por esta razão foi tomado um cuidado especial, verificando-se ainda que os perfis ligados à resolução com 31 pontos não apresentam mais dispersão que os ligados à resolução com 41 pontos.

A integração da etapa de igualização da AMP em 6 passos, envolve a resolução simultânea dos balanços materiais à fase interparticular e à partícula e da equação de transporte de massa duma coluna para a outra, eq. (3.46). A resolução das equações de balanço material pressupõem o conhecimento explicito da história da pressão total dentro das colunas. Uma vez que esta é desconhecida, a integração do problema é feita de forma iterativa:

1) Atribui-se um dado valor à derivada da pressão total, durante a despressurização da coluna 1 (por hipótese), para o passo de integração Δt. Isto permite-nos a integração dos balanços materiais correspondentes a esta coluna, e assim o conhecimento da velocidade da corrente de despressurização, durante este intervalo de tempo.

2) Através da equação de transporte de massa entre as colunas, eq. (3.46) e do conhecimento da velocidade da corrente de despressurização, determina-se agora a velocidade de pressurização (derivada da pressão total) na coluna 2.

3) Com a velocidade de pressurização da coluna 2, integram-se as equações de balanço material correspondentes a esta coluna. Isto permite-nos o conhecimento da velocidade de entrada do gás.

4) De novo, através da equação de transporte de massa entre as colunas e da velocidade de entrada de gás na coluna 2, determinamos a velocidade de despressurização da coluna 1 para o referido passo de integração, fechando o ciclo iterativo.

O ciclo iterativo termina quando o erro relativo entre a pressão atribuida e calculada é inferior a 10^{-5}.

Por vezes este método diverge. No entanto, se a estimativa inicial da velocidade de despressurização for suficientemente próxima da solução final, o método converge. Foram assim implementados testes de convergência, associados ao método das bisseções sucessivas na atribuição da estimativa inicial. Se uma dada estimativa da velocidade de despressurização se revela grande demais, uma nova estimativa inicial é feita, tendo metade do valor da anterior. Se esta nova estimativa falhar por ser pequena demais, uma nova é feita tendo um valor intermédio entre os dois extremos.

O tempo de CPU típico por ciclo, da resolução do modelo de AMP para o ciclo de 4 etapas, é de 2 a 4.5 minutos num computador DECsystem 5500, enquanto para o ciclo de 6 etapas pode levar até 12 minutos, no mesmo computador. Esta diferença deve-se à forma como é feita a integração da etapa de igualização.

A resolução numérica do modelo de AMP para atraso nulo, à excepção da integração da etapa de igualização, mostrou-se ser robusta, nunca tendo divergido para quaisquer condições operatórias usadas. A etapa de igualização mostrou-se ser mais frágil, mesmo assim convergiu sempre para as condições operatórias experimentais. A maior instabilidade na integração desta etapa acontece quando a igualização da pressão nas duas colunas se faz de forma muito rápida e quando as pressões em ambas se aproximam.

A outra classe de simulações é para atraso não nulo, isto é, para uma dada perturbação nas pressões parciais interparticulares, o modelo LDFM só responde passado φ_i tempo. A implementação deste atraso mostrou-se dificil. O algorítmo desenvolvido é apresentado de seguida.

O modelo começa por ser resolvido para atraso nulo. Dois sistemas de equações, contendo as equações completas do modelo, eqs. (3.40), (3.41) e (3.42), fornecem a informação do fluxo molar para, ou das, partículas a um terceiro sistema. Os dois sistemas estão atrazados relativamente ao terceiro de φ_A e φ_B, respectivamente – ver figura 3.1.

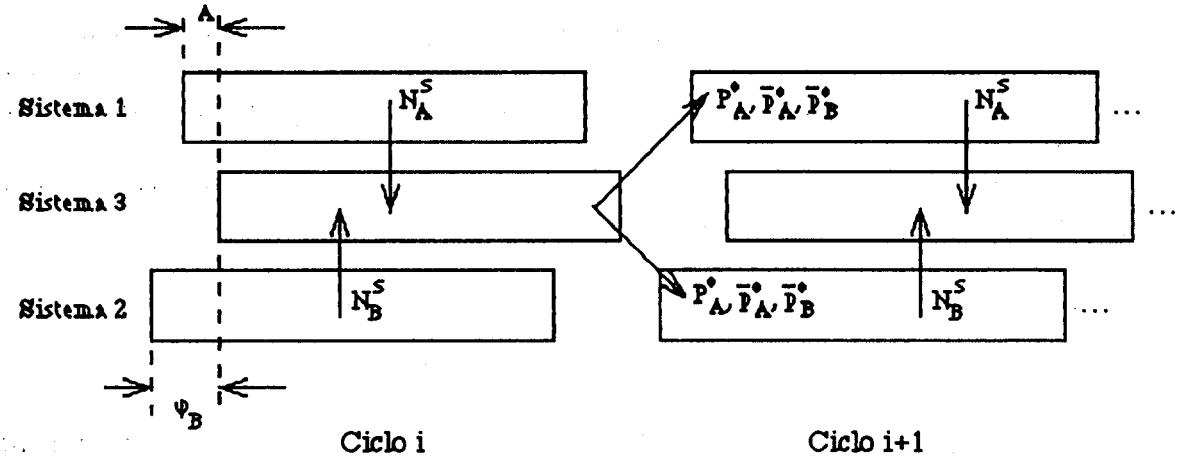


Figura 3.1 – Esquema da estratégia de introdução do atraso no modelo da AMP. Os rectangulos representam o espaço temporal onde se desenvolve a resolução do modelo.

A simulação do atraso é feita no terceiro sistema. Este está a receber a informação do fluxo molar para, ou das, partículas adiantado (calculado pelos outros dois sistemas), o que lhe permite calcular agora o balanço ao fluido interparticular. Assim, embora o modelo LDFM calcule o fluxo molar com atraso, o terceiro sistema recebe-o em tempo corrigido. Esta estratégia corresponde a uma iteração simples. Mais iterações levam a que o método divirja.

No fim de cada ciclo, o terceiro sistema alimenta os outros dois com as condições iniciais – figura 3.1.

O valor do atraso φ_i começa por ser estimado. φ_i é função de $\overline{\Omega}_i$ e de $\overline{\psi}_i$. Estes parâmetros são, por sua vez, função de γ_i que tem uma dependência fraca das pressões parciais interparticulares máxima e mínima, ao longo de cada ciclo. E estes valores máximo e mínimo das pressões parciais, os únicos de que γ_i depende, não são conhecidos *a priori* . Além de ser função do ciclo (tempo), φ_i é função da posição axial no leito, através das pressões parciais

interparticulares máxima e mínima. Por esta dependência ser fraca, e por simplificar tremendamente o problema, toma-se para atraso da espécie i o valor médio para cada ciclo.

A grande dificuldade da implementação do atraso, resulta do facto de estarmos a introduzir uma informação no balanço material ao fluido interparticular, vinda do exterior. O balanço material ao fluido intraparticular deixa de estar ligado ao balanço material ao adsorvente, passando a receber esta informação dos sistemas 1 e 2 (referir figura 3.1). Assim o balanço material interparticular reage por vezes de forma brusca a esta informação, provocando alguma instabilidade nas pressões parciais interparticulares, especialmente durante os primeiros ciclos. Nova iteração dos fluxos molares leva a que o método divirja.

O algorítmo de cálculo do modelo de AMP com atraso φ_i não nulo, provou convergir para $\gamma_i \geq 0.05$ e $Pe \geq 500$. Para valores do número de Peclet menores é possivel obter convergência para valores mais pequenos de γ_i. Uma forma de facilitar a convergência consiste em, durante os dois primeiros ciclos, usar $Pe = 50$, podendo depois tomar o seu valor final. O tempo de CPU por ciclo, envolvido na modelização da AMP usando o modelo LDFM com atraso, é cerca de 6-8 vezes maior do que o tempo correspondentes usando o modelo LDFM sem atraso.

Como já foi referido, o modelo LDFM pretende ser uma representação matematicamente mais simples do DGM. A comparação entre estes dois modelos, relativamente ao transporte de massa, foi feita no capítulo II. E quando integrado no modelo de AMP, será que o modelo LDFM continua a reproduzir o DGM?

Embora as simulações da AMP usando o DGM sejam extremamente lentas, foram feitas algumas, de forma a ser possivel comparar os modelos.

3. Discussão do modelo desenvolvido

Apresentamos de seguida um estudo sobre a influência da etapa de igualização, velocidade de pressurização/despressurização e pressão máxima (pressão de produção) sobre a recuperação e pureza do produto, para separações de equilíbrio baseadas no ciclo de Skarstrom e no ciclo de Skarstrom com igualização.

Comparamos, embora que parcialmente, os resultados obtidos na modelização da AMP, baseada no modelo LDFM e no DGM. Discutimos ainda as condições operatórias e o tipo de adsorvente para os quais o modelo LDFM origina atrasos não nulos, na modelização da AMP, bem assim como a sua capacidade modelizar esses sistemas. Finalmente apresentamos duas simulações usando as extensões do modelo LDFM – difusão superficial e resistência no microporos. Mostra-se assim a capacidade de resolução do modelo para mais estas situações.

3.1 A etapa de igualização

Como referido, a etapa de igualização é introduzida no ciclo de AMP com o fim de aumentar a pureza e/ou a recuperação do produto, além de conservar energia mecânica de compressão. Enquanto o gás que deixa a coluna, durante a etapa de igualização, for mais rico em produto que a alimentação, a pressurização da segunda coluna por igualização é sempre proveitosa, ao nivel de pureza e/ou recuperação do produto. Entretanto, à medida que a igualização completa se aproxima, a velocidade de pressurização/despressurização durante esta

etapa diminui, baixando a produtividade por aumento do tempo de ciclo dedicado a etapas não produtivas. Assim, a igualização deverá realizar-se enquanto a corrente de despressurização for mais rica em produto e as vantagens do aumento da pureza, recuperação e economia energética não se sobrepuserem às desvantagens do aumento do tempo de ciclo.

Realizaram-se quatro simulações, usando condições operatórias e propriedades físicas próximas das do sistema experimental, de forma a demonstrar o aumento da pureza e/ou da recuperação trazidos pela etapa de igualização. Para os diferentes casos, o tempo adimensional de igualização e resistência ao transporte de massa entre as duas colunas (eq. (3.44)) escolhido foi:

1 - igualização nula (4 passos)

2 - tempo da etapa de igualização $\theta_{igual.} = 0.11$ e resistência $R^* = 0.25$

3 - tempo da etapa de igualização $\theta_{igual.} = 0.18$ e resistência $R^* = 0.25$

4 - tempo da etapa de igualização $\theta_{igual.} = 0.11$ e resistência $R^* = 0.10$

O caso **1**, para tempo de igualização nulo (ciclo de Skarstrom), servir-nos-à de referência. O caso **3** tem um tempo de igualização superior ao caso **2**, permitindo assim uma igualização maior das pressões entre as duas colunas. No caso **4**, embora tendo o mesmo tempo de igualização que o **2**, a resistência à transferência de massa entre as duas colunas é menor, permitindo também uma igualização maior: no caso **2** a igualização é cerca de 50% da igualização completa e nos casos **3** e **4** é cerca de 80%. As curvas de pressurização/despressurização, ou seja, da história da pressão total para o estado estacionário cíclico, para as etapas de igualização e pressurização e despressurização, são apresentadas na figura 3.2.a. O tempo adimensional θ' é $\theta' = \theta - k\theta_{ciclo}$, sendo θ_{ciclo} o tempo adimensional do ciclo (período) e k o número suficiente de ciclos até ser atingido o estado estacionário cíclico. A fracção destas curvas, correspondente à etapa de igualização, é para o caso **1** zero, caso **2**: $\theta_{igual.} = 0.11$, caso **3**: $\theta_{igual.} = 0.18$ e caso **4**: $\theta_{igual.} = 0.11$. O tempo das etapas de igualização mais pressurização é constante nos quatro casos. As simulações diferem, no entanto, no tempo de pressurização ou despressurização, como podemos observar na figura 3.2.a.

A história da fracção molar do produto na base da coluna 1 ($z^* = 1$), para um ciclo completo no estado estacionário cíclico, é apresentada na figura 3.2.b, para os quatro casos. Nesta figura, só a fracção correspondente à etapa de produção contribui para a da pureza média do produto. Durante a despressurização por igualização em cocorrente, a fracção do componente mais leve na base da coluna, baixa bastante devido à chegada do gás interparticular vindo do interior desta. Na etapa seguinte, durante a despressurização em contracorrente, a fracção molar do componente mais leve volta a aumentar: o gás adsorvido na região junto à base da coluna é rico em componente leve. Durante a etapa de igualização/pressurização em cocorrente, é ainda visível na figura 3.2.b, a subida rápida da concentração do componente leve. Esta subida não se verifica para o ciclo simples de Skarstrom – caso **1**. Ela tem origem numa pressurização com gás rico no componente leve, nos casos **2**, **3** e **4**.

As restantes variáveis físicas e operatórias usadas são: $R_{gk} = 0.317$, $R_{g\mu} = 1.34 \times 10^{-2}$, $R_{kk} = 1.07$, $R_A^Q = 10.7$, $R_B^Q = 31.2$, $R_A^k = 3.71 \times 10^{-2}$, $R_B^k = 0.138$, $\mathbf{P}_L^* = 1$, $\mathbf{P}_H^* = 4.2$, $y_{A_E} = 0.22$, $\varepsilon_b = 0.36$, $R_{bp} = 211.1$, $\mathrm{Pe}_i = 700$, $\theta_{ciclo} = 6.55$, $\theta_{press} = 1.46$, $u_{prod}^* = 1$, $u_{purga}^* = -3.87$. O índice "press", no tempo adimensional, referem-se ao tempo da etapa de pressurização (incluindo pressurização com igualização). Os índices "prod" e "purga" na velocidade adimensional, referem-se às condições fronteira da velocidade intersticial durante as etapas de produção e purga.

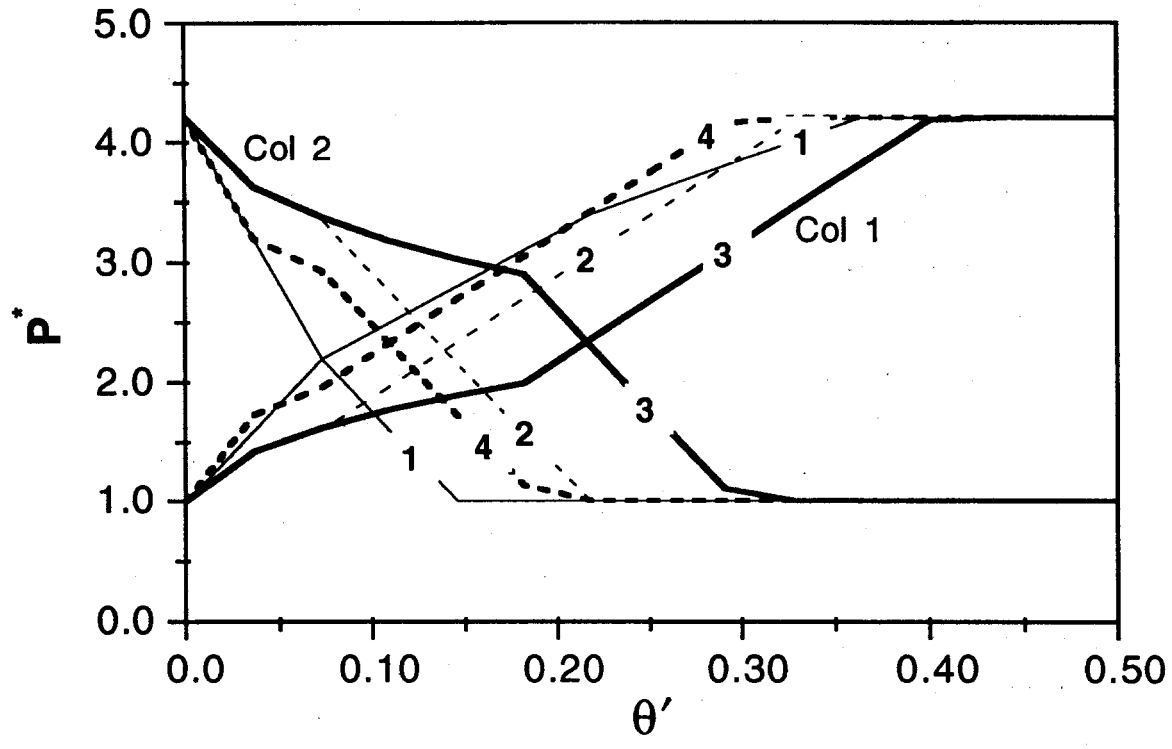


Figura 3.2.a - Pressão total adimensional durante a pressurização mais igualização da coluna 1 e despressurização mais igualização da coluna 2, para o estado estacionário cíclico, função do tempo adimensional corrigido (k=10). Caso 1 - igualização nula; caso 2 - $\theta_{igual.} = 0.11$ com $R^* = 0.25$; caso 3 - $\theta_{igual.} = 0.18$ com $R^* = 0.25$; caso 4 - $\theta_{igual.} = 0.11$ com $R^* = 0.10$.

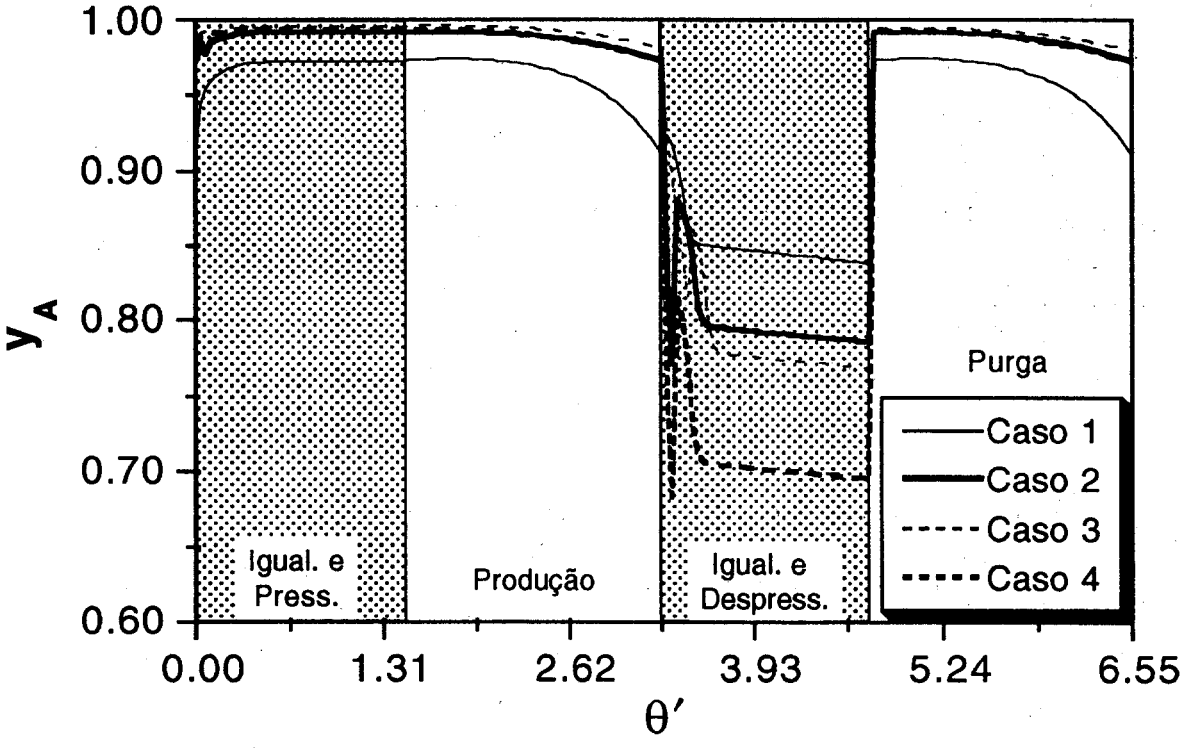


Figura 3.2.b - Fracção molar de A (produto) para o estado estacionário cíclico, função do tempo adimensional corrigido (k=10), para $z^* = 1$. Caso 1 - igualização nula; caso 2 - $\theta_{igual.} = 0.11$ com $R^* = 0.25$; caso 3 - $\theta_{igual.} = 0.18$ com $R^* = 0.25$; caso 4 - $\theta_{igual.} = 0.11$ com $R^* = 0.10$.

A pureza média do produto e a recuperação são apresentados na Tabela 3.1, para os diferentes sistemas. Salienta-se o seguinte:

- a etapa de igualização aumenta a recuperação e a pureza média do produto;
- uma igualização com aproximadamente a mesma extensão, mas mais lenta, originou uma pureza maior: nos casos **3** e **4** a igualização é sensivelmente a mesma (80%), dando-se no caso **3** de forma mais lenta que no caso **4**;
- a etapa de igualização pode, eventualmente, aumentar o tempo reservado às etapas não produtivas e nesse sentido, fazer diminuir a produtividade.

Tabela 3.1 - Pureza média do produto e recuperação função da igualização.

Caso	$\theta_{igual.} / R^*$	Pureza média do produto (%)	Recuperação (%)
1	0	96.0	6.3
2	0.011 / 0.25	98.5	7.3
3	0.028 / 0.25	99.0	8.1
4	0.011 / 0.10	98.5	8.4

3.2 Importância da velocidade de pressurização e de despressurização na separação por AMP

A velocidade de pressurização e de despressurização, é um parâmetro muito importante nas separações por AMP de equilíbrio. A cinética do transporte de massa para/do adsorvente é finita; um aumento da velocidade do gás na coluna, vai fazer diminuir a quantidade de massa trocada com o adsorvente e portanto prejudicar a separação. As etapas de pressurização/despressurização são etapas não produtivas, neste sentido deverão ser tão curtas quanto possivel. Assim, a velocidade de pressurização e de despressurização deverão ser estabelecidas como um compromisso entre pureza e recuperação, por um lado e produtividade por outro.

Nas separações por AMP cinéticas, existe uma velocidade de pressurização e despressurização óptima, relativamente à pureza e recuperação. A velocidade de pressurização e despressurização deverá ser suficientemente lenta para permitir a máxima troca de massa com o adsorvente e entretanto, suficientemente rápida para que a separação se dê ao nivel cinético e não de equilíbrio. O estudo das separações cinéticas não é contudo o objecto do presente trabalho.

Liow e Kenney [1990] tinham chegado à conclusão de que a velocidade de pressurização praticamente não afectava a pureza do produto, para o caso da separação do oxigénio do ar com um zeólito 5A. Os resultados experimentais e teóricos a que chegamos, levam-nos, no entanto, a pensar precisamente o contrário. Aqueles autores chegaram àquela conclusão por simulação teórica, usando um modelo para a partícula bidisperso: durante as etapas não isobáricas, consideram apenas resistência ao transporte de massa nos microporos (desprezam portanto a resistência nos macro/mesoporos). A resistência nos microporos é traduzida pelo modelo da força directriz linear. Estes autores usaram um zeólito cujo raio médio dos macro/mesoporos é superior ao normal ($r_o = 800\ nm$).

Para mostrar o efeito da diminuição da pureza média com o aumento da velocidade de pressurização, seleccionamos três situações, usando o ciclo de Skarstrom:

1 - pressurização em $\theta = 4.33\times10^{-2}$;

2 - pressurização em $\theta = 0.216$;

3 - pressurização em $\theta = 0.735$;

sendo as restantes variáveis operatórias e físicas: $R_{gk} = 0.317$, $R_{g\mu} = 1.34\times10^{-2}$, $R_{kk} = 1.07$, $R_A^Q = 10.7$, $R_B^Q = 31.2$, $R_A^k = 3.71\times10^{-2}$, $R_B^k = 0.138$, $\mathbf{P}_L^* = 1$, $\mathbf{P}_H^* = 6.8$, $y_{A_E} = 0.22$, $\varepsilon_b = 0.36$, $R_{bp} = 351.1$, $\mathrm{Pe}_i = 700$, $\theta_{ciclo} = 3.89$, $\theta_{press} = 0.865$, $u_{prod}^* = 1$, $u_{purga}^* = -6.24$. Mais uma vez, estas condições são próximas das experimentais.

Nota: mais uma vez há que distinguir tempo da etapa de pressurização, de tempo de pressurização. O tempo da etapa de pressurização é o tempo reservado a esta etapa. O tempo de pressurização é o tempo necessário à pressão total atingir o seu ponto máximo.

Na figura 3.3.a, são apresentadas as curvas de pressurização para os três casos em estudo. A velocidade de presssurização diminui do caso **1** para o caso **3**. A velocidade de despressurização é igual para os três casos.

Na figura 3.3.b, é apresentada a fracção molar do produto no estado estacionário cíclico, na base da coluna 1, para os três casos em estudo, em função do tempo adimensional durante um ciclo completo. É perfeitamente visível o aumento da pureza média do produto quando passamos do caso **1** para o **2**, para os quais a velocidade de pressurização diminui cerca de 2.5 vezes. Um aumento menos dramático verifica-se quando passamos do caso **2** para o caso **3**, para os quais a velocidade de pressurização diminuiu cerca de 3.4 vezes. A Tabela 3.2 resume os resultados das simulações, em termos de pureza média do produto e de recuperação e ainda da produtividade adimensional; a adimensionalização da produtividade foi feita com referência ao caso **1** e supondo que o tempo da etapa de pressurização coincide com o tempo de pressurização. É agora visível, para além do aumento da pureza média, o aumento da recuperação, com o aumento do tempo de pressurização. De qualquer forma, embora consigamos purezas e recuperações mais elevadas para pressurizações mais lentas, a produtividade passa por um ponto máximo, compromisso entre o aumento da pureza do produto e a diminuição relativa do tempo da etapa de produção: o aumento do tempo de pressurização corresponde a um aumento da fracção do tempo de ciclo dedicada a etapas não produtivas.

A escolha do tempo de pressurização óptimo resulta dum compromisso entre pureza e produtividade.

Tabela 3.2 - Pureza média do produto, recuperação e produção adimensional função do tempo de pressurização adimensional.

Caso	Tempo de pressurização	Pureza média do produto (%)	Recuperação (%)	Produtividade
1	4.33×10^{-2}	85.7	4.4	1.00
2	0.216	95.4	4.8	1.01
3	0.735	99.5	4.9	0.74

Os perfis da fracção molar do produto, para o estado estacionário cíclico, no fim da etapa de pressurização são apresentados na figura 3.3.c. É visível que o perfil correspondente ao caso **1** é o mais disperso, sendo os outros progressivamente mais "abruptos". Quase podiamos ver, através desta figura, o caudal de gás a entrar na coluna e, por não ter tempo de

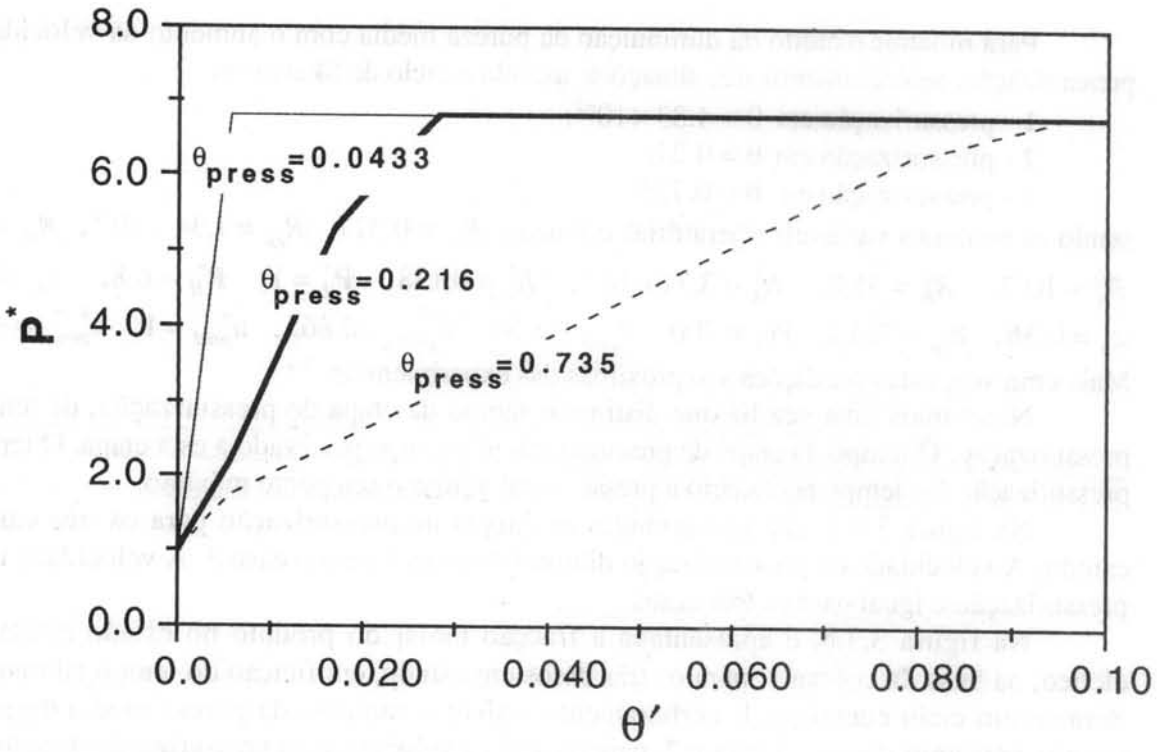


Figura 3.3.a - Pressão total adimensional durante a etapa de pressurização da coluna 1, função do tempo adimensional corrigido (k=10). Caso 1 - pressurização em $\theta = 4.33 \times 10^{-2}$; caso 2 - pressurização em $\theta = 0.216$; caso 3 - pressurização em $\theta = 0.735$.

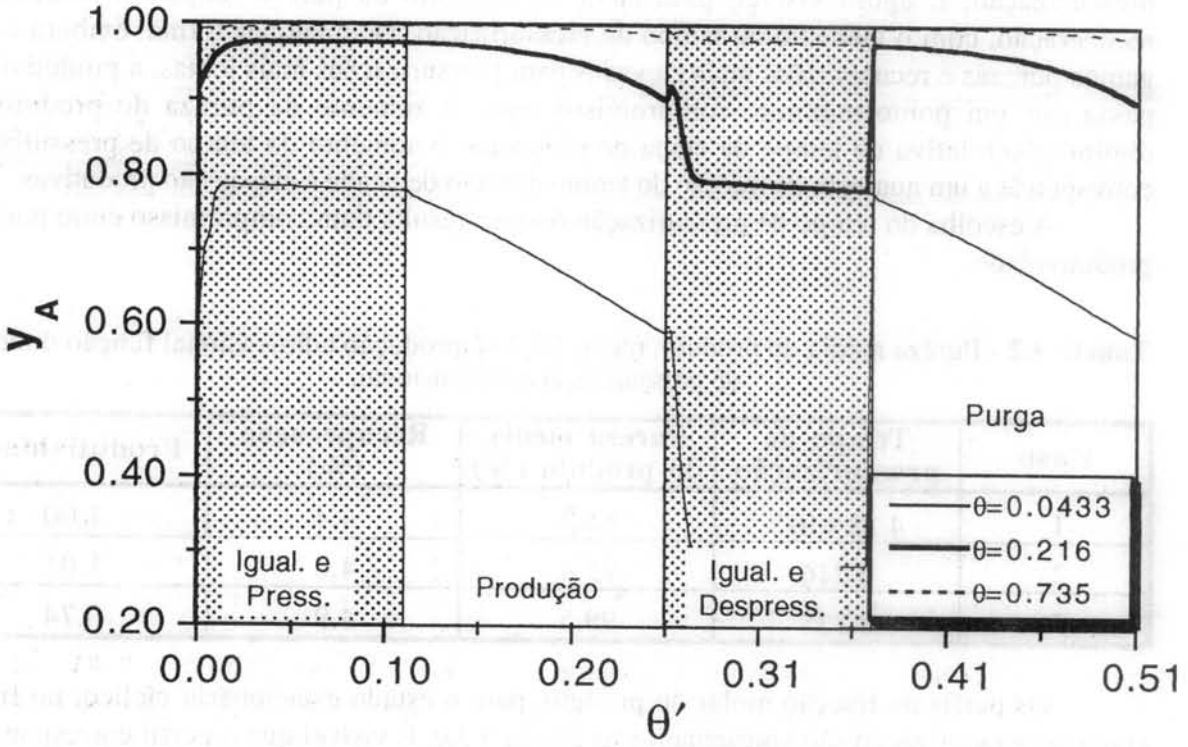


Figura 3.3.b - Fracção molar do produto, para o estado estacionário cíclico, função do tempo adimensional corrigido (k=10), para $z^* = 1$. Caso 1 - pressurização em $\theta = 4.33 \times 10^{-2}$; caso 2 - pressurização em $\theta = 0.216$; caso 3 - pressurização em $\theta = 0.735$.

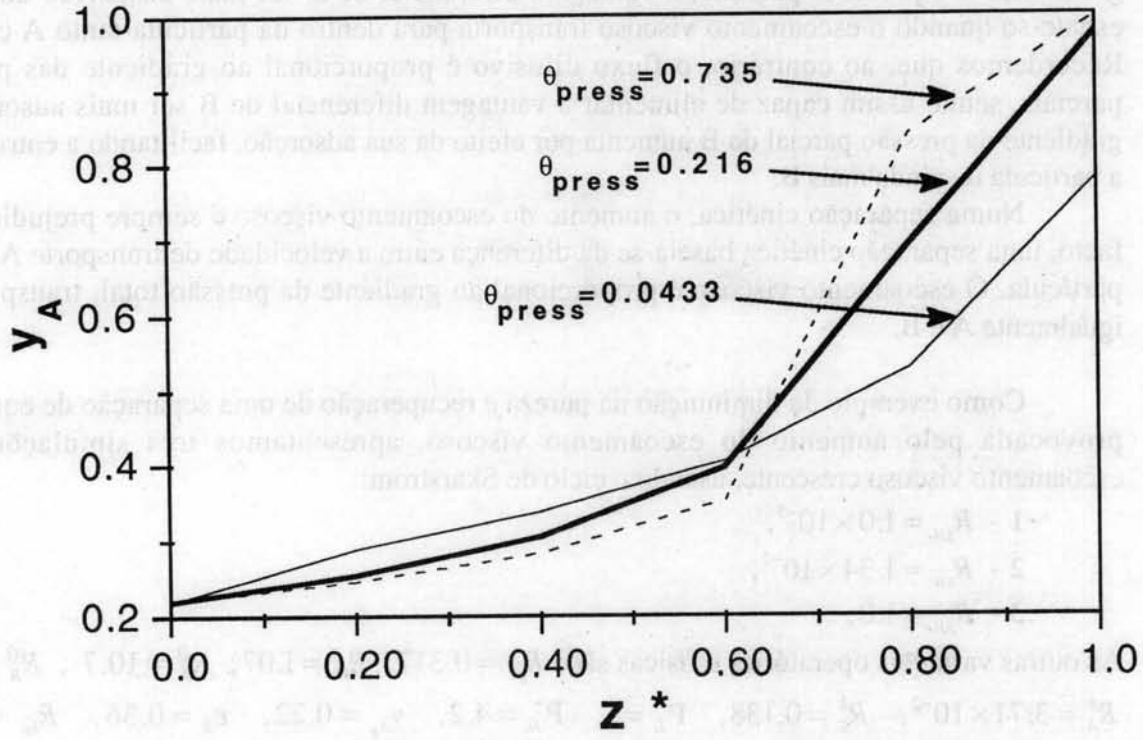


Figura 3.3.c - Perfil de estado estacionário cíclico da fracção molar do produto, no fim da etapa de pressurização. Caso 1 - pressurização em $\theta = 4.33 \times 10^{-2}$; caso 2 - pressurização em $\theta = 0.216$; caso 3 - pressurização em $\theta = 0.735$.

transferir o soluto mais pesado para a fase sólida estacionária, este a chegar ao fundo desta em concentrações elevadas.

O problema da velocidade do gás dentro da coluna põe-se com mais acuidade durante as etapas de pressurização e de despressurização, do que durante as etapas isobáricas, por ser naquelas que a velocidade do gás interparticular é habitualmente maior, embora a força directriz para a transferência de massa nas partículas seja também maior durante estas etapas.

3.3 Influência do escoamento viscoso intraparticular na separação

A separação de uma mistura gasosa binária por AMP, é feita na fase sólida estacionária. Esta fase retém mais um dos componentes da mistura a separar que o outro, na viagem da mistura através do leito. Este fenómeno pode dar-se como resultado de diferenças nas isotérmicas (separação de equilíbrio), ou por um componente ser transportado no adsorvente, mais rapidamente que o outro (separação cinética). Em qualquer dos casos, se não houver transporte dentro do adsorvente, não há separação.

Numa separação de equilíbrio, como é o caso do oxigénio a partir do ar no zeólito 5A, o aumento do escoamento viscoso é normalmente prejudicial à separação. Suponhamos que queremos separar A duma mistura gasosa constituida por A e B, em que B é o soluto mais adsorvido (pesado). À medida que a corrente gasosa evolui na coluna, vai ficando mais pobre em B. Mas como o escoamento viscoso é proporcional ao gradiente de pressão total e não aos

gradientes das pressões parciais, a vantagem diferencial de B ser mais adsorvido do que A, esbate-se quando o escoamento viscoso transporta para dentro da partícula tanto A como B. Recordemos que, ao contrário, o fluxo difusivo é proporcional ao gradiente das pressões parciais, sendo assim capaz de alimentar a vantagem diferencial de B ser mais adsorvido: o gradiente da pressão parcial de B aumenta por efeito da sua adsorção, facilitando a entrada para a particula de ainda mais B.

Numa separação cinética, o aumento do escoamento viscoso é sempre prejudicial. De facto, uma separação cinética baseia-se da diferença entre a velocidade de transporte A e B, na partícula. O escoamento viscoso é proporcional ao gradiente da pressão total, transportando igualmente A e B.

Como exemplo da diminuição da pureza e recuperação de uma separação de equilíbrio, provocada pelo aumento do escoamento viscoso, apresentamos três simulações para escoamento viscoso crescente, usando o ciclo de Skarstrom:

1 - $R_{g\mu} = 1.0 \times 10^{-5}$,

2 - $R_{g\mu} = 1.34 \times 10^{-2}$,

3 - $R_{g\mu} = 1.0$.

As outras variáveis operatórias e físicas são: $R_{gk} = 0.317$, $R_{kk} = 1.07$, $R_A^Q = 10.7$, $R_B^Q = 31.2$, $R_A^k = 3.71 \times 10^{-2}$, $R_B^k = 0.138$, $\mathbf{P}_L^* = 1$, $\mathbf{P}_H^* = 4.2$, $y_{A_E} = 0.22$, $\varepsilon_b = 0.36$, $R_{bp} = 211.1$, $\mathrm{Pe}_i = 700$, $\theta_{ciclo} = 6.55$, $\theta_{\mathrm{press}} = 1.46$, $u_{prod}^* = 1$, $u_{purga}^* = -3.87$.

No caso **1**, o escoamento viscoso é desprezável. O caso **2** é a simulação de referência, uma vez ser para este o escoamento viscoso muito próximo do experimental. No caso **3** o escoamento viscoso é já muito elevado, sendo 1 a razão entre as constantes de tempo da difusão molecular e do escoamento viscoso.

Na figura 3.4 apresentamos a fracção molar do produto na base da coluna 1, para o estado estacionário cíclico, para um ciclo completo. Se as histórias das frações molares do produto são muito parecidas para o caso **1** e **2**, o mesmo não podemos dizer para o caso **3**, para o qual se verifica um abaixamento nítido da pureza.

Na Tabela 3.3 são apresentadas a pureza média do produto e a recuperação para as simulações efectuadas. Tornam-se agora ainda mais evidentes as diferenças entre as simulações efectuadas. Como foi estudado no capítulo II (ponto 4.1.2.2.b), é durante as etapas não isobáricas que o escoamento viscoso se torna mais importante mas, se o tempo de ciclo for suficientemente longo, o transporte difusivo corrigirá as disturções provocadas pelo transporte viscoso. Assim, deveremos concluir que o escoamento viscoso aumenta a sua influência sobre a separação, com a diminuição do transporte difusivo ou do tempo de ciclo. No presente exemplo, a sua influência não é grande porque o transporte difusivo é suficientemente rápido, como é indicativa a elevada pureza do produto, relativa ao caso **1**.

Tabela 3.3 - Pureza média do produto e recuperação função do escoamento viscoso.

Caso	$R_{g\mu}$	Pureza média do produto (%)	Recuperação (%)
1	1.0×10^{-5}	96.2	6.3
2	1.34×10^{-2}	96.0	6.3
3	1.0	94.7	6.2

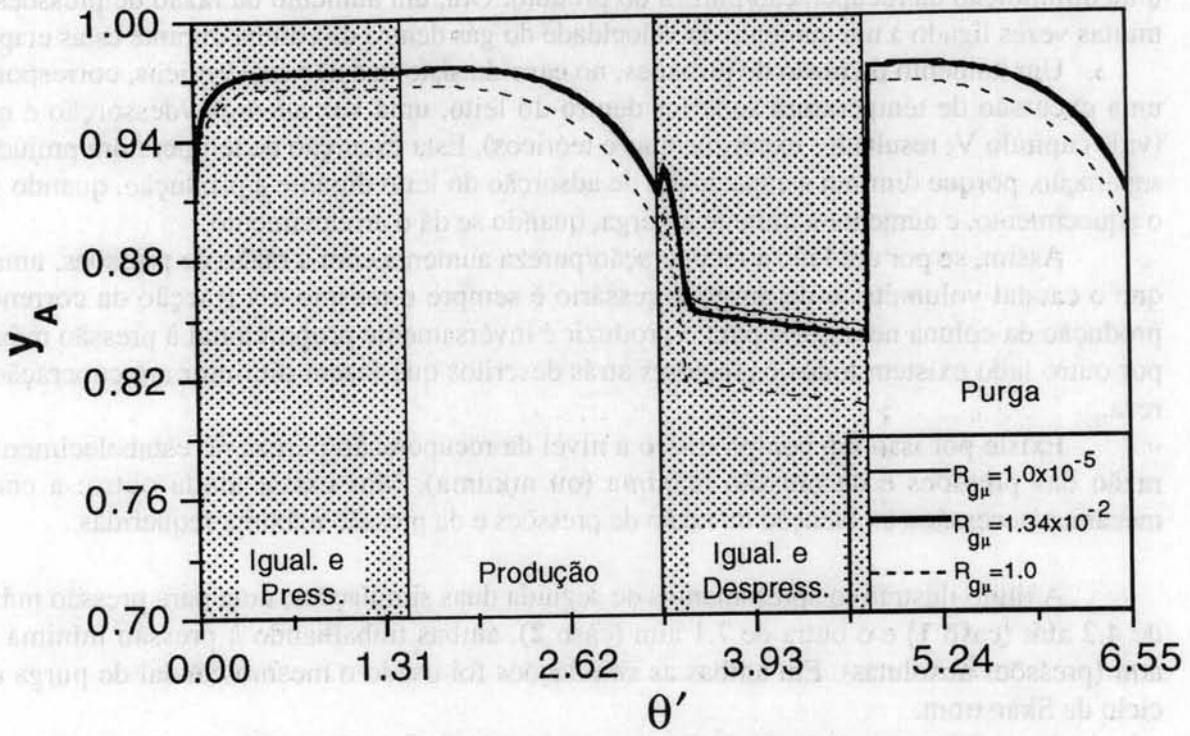


Figura 3.4 - Fracção molar do produto, para o estado estacionário cíclico, função do tempo adimensional corrigido (k=10), para $z^* = 1$. Caso 1 - $R_{g\mu} = 1.0 \times 10^{-5}$; caso 2 - $R_{g\mu} = 1.34 \times 10^{-2}$; caso 3 - $R_{g\mu} = 1.0$.

3.4 Pressão máxima. Sua influência na pureza do produto

Quando na região de difusão de Knudsen controlante, o efeito da pressão no transporte de massa no adsorvente é, em princípio, desprezável. Mas na região intermédia ou de difusão molecular controlante, o aumento de pressão tem um efeito acentuado no transporte difusivo, uma vez que a difusividade molecular é inversamente proporcional à pressão total. O escoamento viscoso, importante na região de difusão molecular controlante, também é afectado pelo aumento da pressão total, aumentando na razão directa.

O aumento da pressão total tem como resultado, na região de difusão molecular controlante, a diminuição do fluxo difusivo e o aumento do escoamento viscoso. Esta modificação no transporte de massa prejudica a separação, como vimos no ponto anterior.

No caso das isotérmicas serem não-lineares, para uma mesma razão de pressões (razão entre as pressões da etapa de produção e de purga, respectivamente pressão máxima e mínima), a separação é tanto melhor quanto menor for a pressão máxima. De facto, como demonstraram diferentes autores [Lu et al., 1988; Kayser e Knaebel, 1989 e Suh e Wankat, 1989b], quanto mais as isotérmicas se aproximam da linearidade, melhor é a separação. Uma vez que as isotérmicas não-lineares se tornam progressivamente mais lineares para pressões mais baixas, assim o desempenho dos processos de AMP melhora com o abaixamento da pressão total, para uma dada razão de pressões.

No ponto 3.2 concluimos que o aumento da velocidade de pressurização e de despressurização (a que corresponde um aumento da velocidade do gás dentro da coluna) pode levar a

uma diminuição da recuperação/pureza do produto. Ora, um aumento da razão de pressões está muitas vezes ligado a um aumento da velocidade do gás dentro da coluna durante estas etapas.

Um aumento da razão de pressões, no caso de sistemas não-isotérmicos, corresponde a uma excursão de temperatura superior dentro do leito, uma vez adsorção/dessorção é maior (vide capítulo V, resultados experimentais e teóricos). Esta excurção de temperatura prejudica a separação, porque diminui a capacidade de adsorção do leito durante a produção, quando se dá o aquecimento, e aumenta-a durante a purga, quando se dá o arrefecimento.

Assim, se por um lado a recuperação/pureza aumenta com a razão de pressões, uma vez que o caudal volumétrico de purga necessário é sempre o mesmo e a fracção da corrente de produção da coluna necessária para o produzir é inversamente proporcional à pressão máxima, por outro lado existem todos os factores atrás descritos que fazem diminuir a recuperação/pureza.

Existe por isso um compromisso a nivel da recuperação/pureza no estabelecimento da razão das pressões e da pressão máxima (ou mínima). Mas existe ainda outro: a energia mecânica necessária à obtenção da razão de pressões e da pressão máxima requeridas.

A titulo ilustrativo apresentamos de seguida duas simulações, uma para pressão máxima de 4.2 atm (caso **1**) e o outra de 7.1 atm (caso **2**), ambas trabalhando à pressão mínima de 1 atm (pressões absolutas). Em ambas as simulações foi usado o mesmo caudal de purga e um ciclo de Skarstrom.

As restantes variáveis físicas e operatórias são: $R_{gk}=0.317$, $R_{g\mu}=1.34\times10^{-2}$, $R_{kk}=1.07$, $R_A^Q=10.7$, $R_B^Q=31.2$, $R_A^k=3.71\times10^{-2}$, $R_B^k=0.138$, $\mathbf{P}_L^*=1$, $y_{A_E}=0.22$, $\varepsilon_b=0.36$, $\mathrm{Pe}_i=700$, $u_{prod}^*=1$.

Embora os caudais mássicos de produção e de purga sejam os mesmos para os dois sistemas, assim como os tempos de ciclo e da etapa de pressurização dimensionais, como a pressão de alimentação é diferente, a velocidade de alimentação também é diferente bem como o grupo adimensional R_{bp} e os tempos adimensionais do ciclo e de pressurização:

1 - $u_{purga}^*=-3.71$, $R_{bp}=211.1$, $\theta_{ciclo}=6.55$, $\theta_{\mathrm{press}}=1.46$

2 - $u_{purga}^*=-6.25$, $R_{bp}=355.1$, $\theta_{ciclo}=3.89$, $\theta_{\mathrm{press}}=0.864$

Devido ao facto dos tempos adimensionais de ciclo serem diferentes para uma situação e outra, apresentamos os resultados das simulações numa escala dimensional de tempo: $t_{ciclo}=180s$ e $t_{\mathrm{press}}=40s$.

Os dois sistemas diferem somente na pressão máxima – P_H^* – e nas curvas de pressurização/despressurização. Esta é feita no mesmo espaço de tempo para os dois sistemas, o que corresponde a uma velocidade de pressurização/despressurização maior para o caso **2**, como podemos ver na figura 3.5.a. O tempo dimensional corrigido t' é $t'=t-k\Im$, sendo $\Im$ o tempo de ciclo (período) e k o número suficiente de ciclos até ser atingido o estado estacionário cíclico. Uma velocidade de pressurização/despressurização maior, corresponde a maior velocidade do gás durante estas etapas.

Na figura 3.5.b apresentamos a fracção molar do produto na base da coluna 1, para o estado estacionário cíclico, para um ciclo completo. Embora a razão das pressões seja 7.1 para o caso **2** e 4.2 para o caso **1**, significando isto que a fracção do caudal de produção da coluna dedicado à purga é 1.7 vezes menor para o caso **2**, a pureza média do produto é superior para o caso **1**.

Na Tabela 3.4 resumem-se os resultados em termos de recuperação e pureza para os dois casos estudados. É de notar que, para além da pureza ter diminuido, também diminuiu a recuperação com o aumento da pressão máxima.

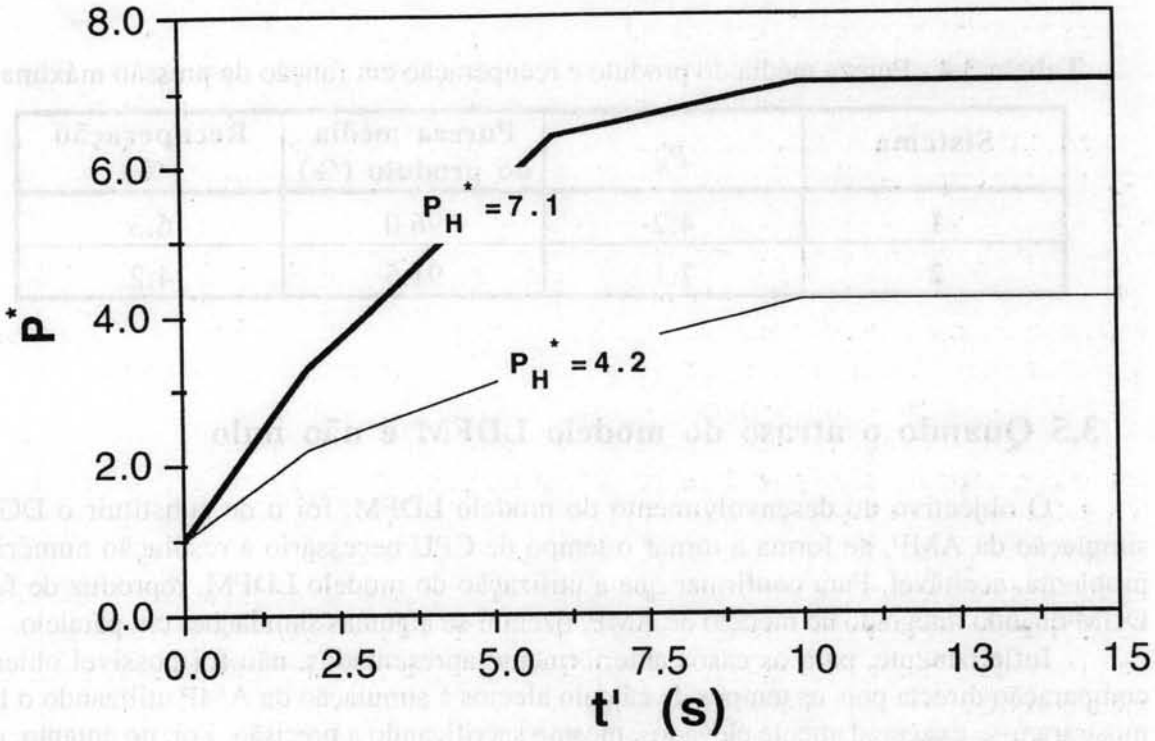


Figura 3.5.a - Pressão total adimensional para as etapas de pressurização da coluna 1 e despressurização da coluna 2, função do tempo corrigido (k=10). Caso 1 - $\mathbf{P}_H^* = 4.2$; caso 2 - $\mathbf{P}_H^* = 7.1$.

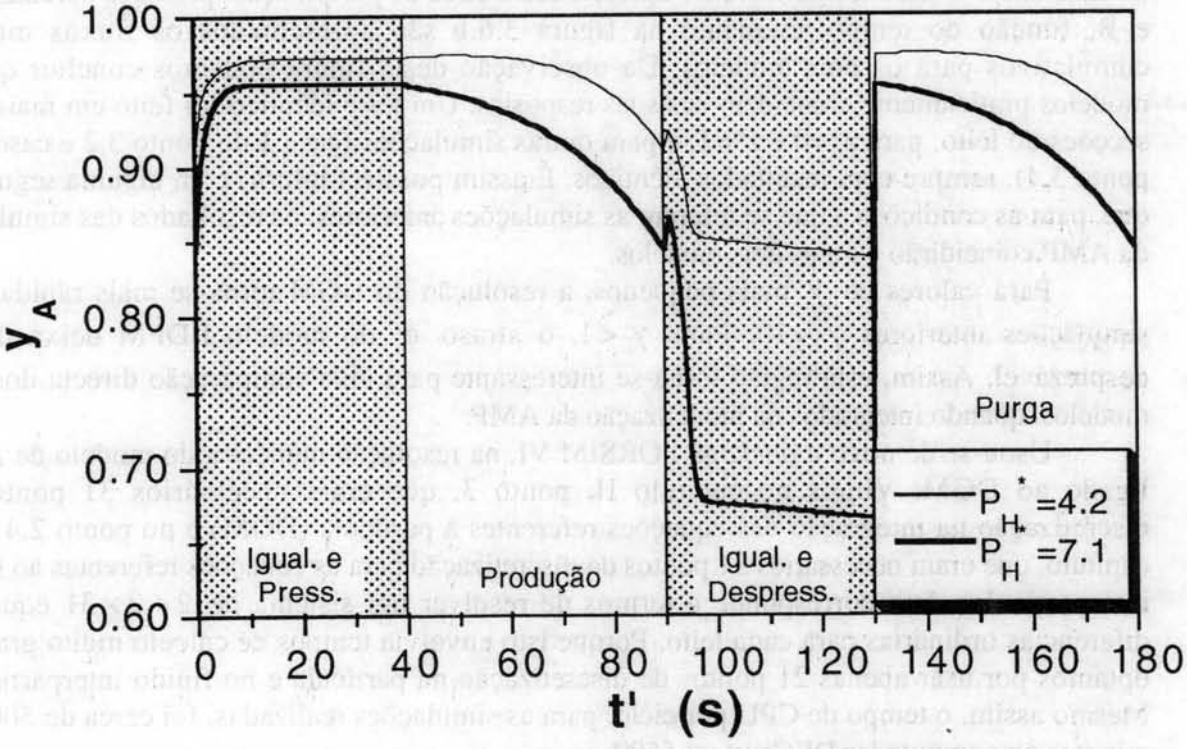


Figura 3.5.b - Fracção molar do produto em função do tempo corrigido (k=10), para $z^* = 1$. Caso 1 - $\mathbf{P}_H^* = 4.2$; caso 2 - $\mathbf{P}_H^* = 7.1$.

Tabela 3.4 - Pureza média do produto e recuperação em função da pressão máxima.

Sistema	P_H^*	Pureza média do produto (%)	Recuperação (%)
1	4.2	96.0	6.3
2	7.1	91.5	4.2

3.5 Quando o atraso do modelo LDFM é não nulo

O objectivo do desenvolvimento do modelo LDFM, foi o de substituir o DGM na simulação da AMP, de forma a tornar o tempo de CPU necessário à resolução numérica do problema, aceitável. Para confirmar que a utilização do modelo LDFM, reproduz de facto o DGM quando integrado no modelo de AMP, fizeram-se algumas simulações em paralelo.

Inflelizmente, para os casos anteriormente apresentados, não foi possivel obter uma comparação directa pois os tempos de cálculo afectos à simulação da AMP utilizando o DGM, mostraram-se exageradamente elevados, mesmo sacrificando a precisão. Foi, no entanto, obtida uma comparação parcial. Registou-se a onda de perturbação de estado estacionário cíclico à superfície do adsorvente para uma secção do leito, relativamente ao caso **1** do ponto 3.1 (simulação usando o modelo LDFM) e introduziu-se esta onda perturbativa directamente nos modelos de transporte de massa no adsorvente DGM e LDFM. A comparação da resposta dos dois modelos relativamente ao fluxo cumulativo é apresentada na figura 3.6 para a secção recta do leito em z*=0.6. Na figura 3.6.a é apresentada a onda de perturbação, pressões parciais de A e B, função do tempo, enquanto na figura 3.6.b são apresentados os fluxos molares cumulativos para os dois modelos. Da observação desta figura podemos concluir que os modelos praticamente coincidem nas suas respostas. Um teste idêntico foi feito em mais duas secções do leito, para z*=0 e z*=1, e para outras simulações (caso **1** do ponto 3.2 e caso **2** do ponto 3.4), sempre com resultados idênticos. É assim possivel inferir, com alguma segurança que, para as condições a que se referem as simulações anteriores, os resultados das simulações da AMP coincidirão para os dois modelos.

Para valores de γ_i mais pequenos, a resolução do DGM torna-se mais rápida.; nas simulações anteriores $\gamma_i \approx 10$. Para $\gamma_i < 1$, o atraso φ_i do modelo LDFM deixa de ser desprezável. Assim, esta região torna-se interessante para uma comparação directa dos dois modelos, quando integrados na modelização da AMP.

Usou-se de novo o *package* FORSIM VI, na resolução numérica do modelo de AMP, ligado ao DGM. Vimos no capítulo II, ponto 3, que eram necessários 31 pontos de discretização na integração das equações referentes à partícula (DGM) e no ponto 2.4 deste capítulo, que eram necessários 31 pontos de discretização para as equações referentes ao fluido interparticular. Isto corresponde a termos de resolver um sistema de $2+2\times31$ equações diferencias ordinárias para cada leito. Porque isto envolvia tempos de cálculo muito grandes, optamos por usar apenas 21 pontos de discretização na partícula e no fluido interparticular. Mesmo assim, o tempo de CPU por ciclo, para as simulações realizadas, foi cerca de 500-600 minutos no computador DECsystem 5500.

Para ilustrar o comportamento dos dois modelos seleccionamos um exemplo típico, em que $\gamma_A \approx 1.3$, $\gamma_B \approx 0.3$ e $\varphi_A = 0$, $\varphi_B = 0.06$, ou seja, B tem um atraso de 6% do período de

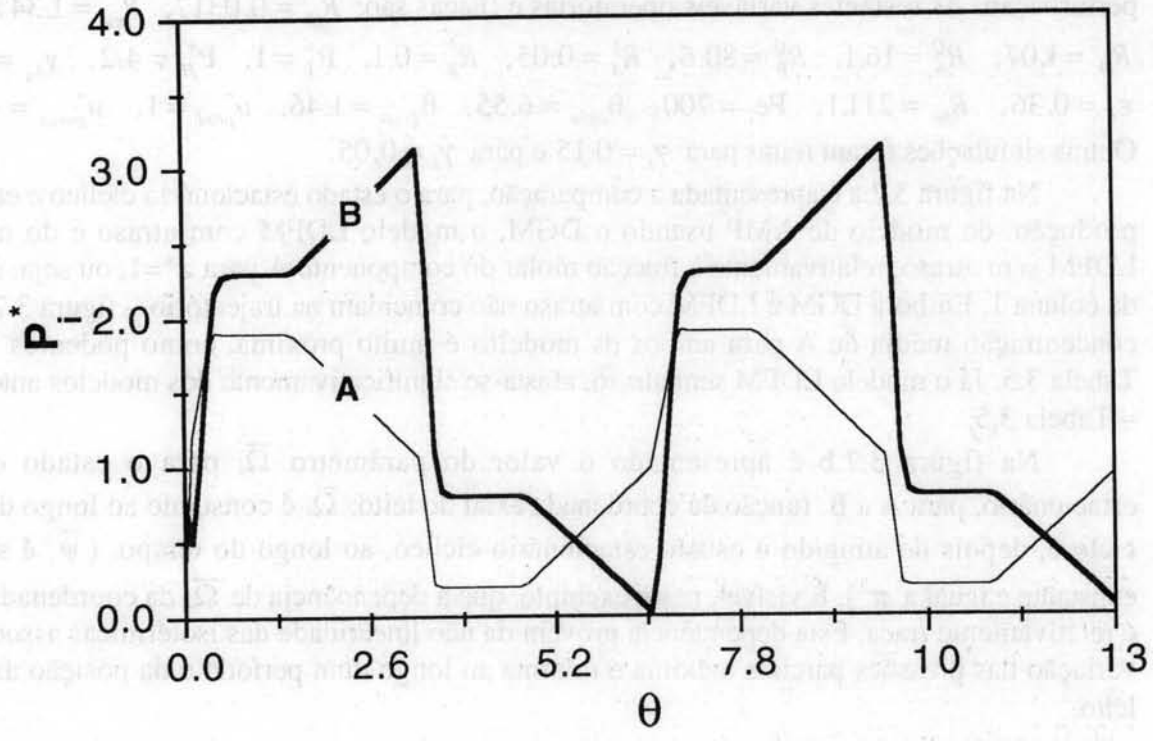


Figura 3.6.a - Onda de perturbação de estado estacionário cíclico, função do tempo adimensional, referente ao caso **1** do ponto 3.1 (pressurização em $\theta = 4.33 \times 10^{-2}$), para a secção recta do leito em z*=0.6.

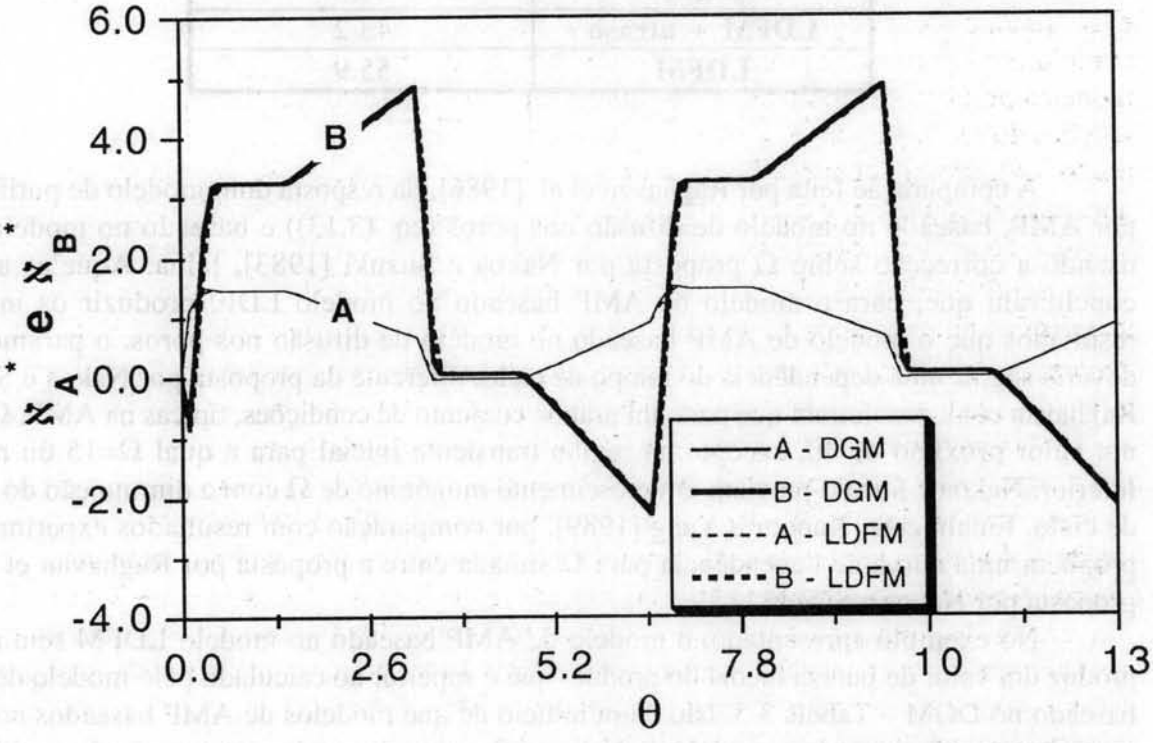


Figura 3.6.b - Fluxos molares cumulativos de A e B, função do tempo adimensional, resposta do DGM e do modelo LDFM à perturbação anterior.

perturbação. As restantes variáveis operatórias e físicas são: $R_{gk}=0.0317$, $R_{g\mu}=1.34\times10^{-2}$, $R_{kk}=1.07$, $R_A^Q=16.1$, $R_B^Q=80.6$, $R_A^k=0.05$, $R_B^k=0.1$, $\mathbf{P}_L^*=1$, $\mathbf{P}_H^*=4.2$, $y_{A_E}=0.22$, $\varepsilon_b=0.36$, $R_{bp}=211.1$, $\mathrm{Pe}_i=700$, $\theta_{ciclo}=6.55$, $\theta_{\mathrm{press}}=1.46$, $u_{prod}^*=1$, $u_{purga}^*=-3.86$. Outras simulações foram feitas para $\gamma_i=0.15$ e para $\gamma_i=0.05$.

Na figura 3.7.a é apresentada a comparação, para o estado estacionário cíclico e etapa de produção, do modelo de AMP usando o DGM, o modelo LDFM com atraso e do modelo LDFM sem atraso, relativamente à fracção molar do componente A para z*=1, ou seja, à saida da coluna 1. Embora DGM e LDFM com atraso não coincidam na trajectório – figura 3.7.a –, a concentração média de A para ambos os modelos é muito próxima, como podemos ver na Tabela 3.5. Já o modelo LDFM sem atraso, afasta-se significativamente dos modelos anteriores – Tabela 3.5.

Na figura 3.7.b é apresentado o valor do parâmetro $\overline{\Omega}_i$ para o estado cicíclo estacionário, para A e B, função da coordenada axial do leito: $\overline{\Omega}_i$ é constante ao longo de cada ciclo e, depois de atingido o estado estacionário cíclico, ao longo do tempo. ($\overline{\psi}_i$ é sempre constante e igual a π^2). É visível, neste exemplo, que a dependência de $\overline{\Omega}_i$ da coordenada axial é relativamente fraca. Esta dependência provém da não linearidade das isotérmicas associada à variação das pressões parciais máxima e mínima ao longo dum período e da posição axial no leito.

Tabela 3.5 - Pureza média do produto *vista* pelos três modelos

Modelo	Pureza média do produto (%)
DGM	41.3
LDFM + atraso	43.2
LDFM	55.9

A comparação feita por Raghavan et al. [1986], da resposta dum modelo de purificação por AMP, baseado no modelo de difusão nos poros (eq. (3.13)) e baseado no modelo LDF usando a correcção sobre Ω proposta por Nakoa e Suzuki [1983], falha. Aqueles autores concluiram que, para o modelo de AMP baseado no modelo LDF, produzir os mesmos resultados que o modelo de AMP baseado no modelo de difusão nos poros, o parâmetro Ω deveria seguir uma dependência do tempo de ciclo, diferente da proposta por Nakoa e Suzuki. Raghavan et al. concluiram que para um grande conjunto de condições, típicas na AMP, Ω tinha um valor próximo de 40, excepto na região transiente inicial para a qual Ω=15 ou mesmo inferior. Nakoa e Suzuki previam um crescimento monótono de Ω com a diminuição do tempo de ciclo. Finalmente, Kapoor e Yang [1989], por comparação com resultados experimentais, propõem uma curva de dependência para Ω situada entre a proposta por Raghavan et al. e a proposta por Nakoa e Suzuki.

No exemplo apresentado, o modelo de AMP baseado no modelo LDFM sem atraso, produz um valor de pureza média do produto que é superior ao calculado pelo modelo de AMP baseado no DGM – Tabela 3.5. Isto é um indício de que modelos de AMP baseados no LDF, com Ω corrigido segundo o modelo de Nakoa e Suzuki, mas onde o atraso não é considerado, tendem a produzir valores de pureza mais elevados. (Nota: relembramos que o modelo LDFM, a menos do atraso no tempo, é equivalente ao modelo apresentado por Nakoa e Suzuki, para

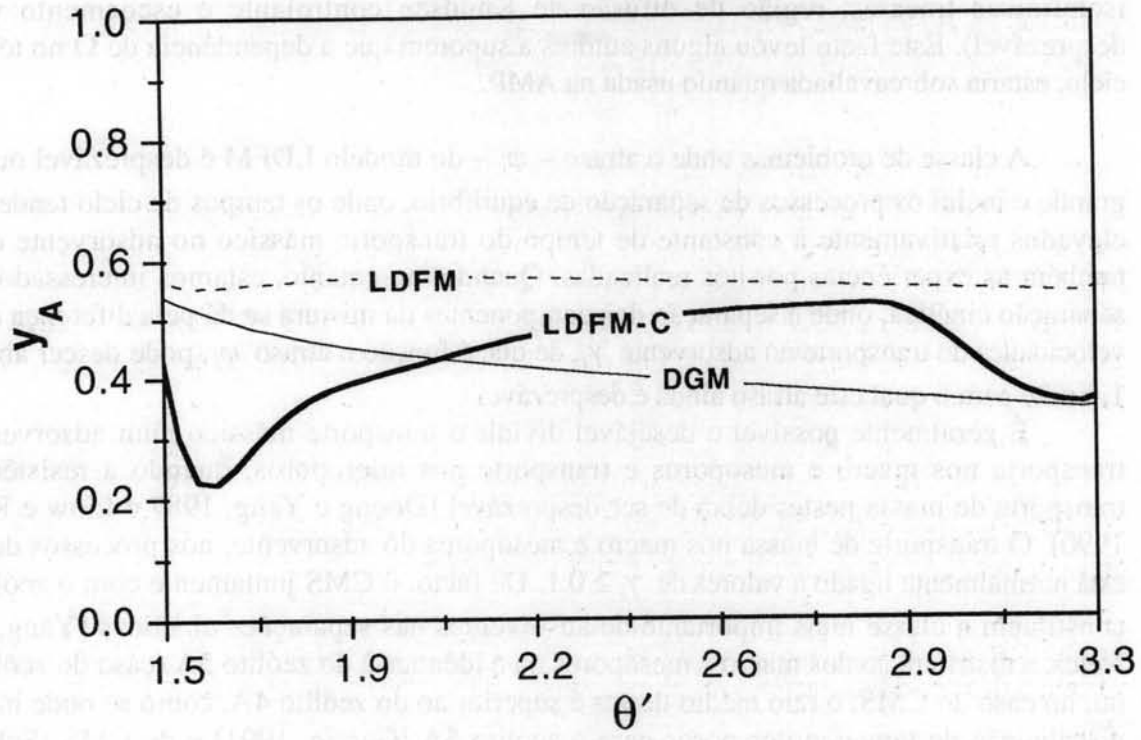


Figura 3.7.a - Fracção molar de A para o estado estacionário cíclico e etapa de produção, em função do tempo adimensional corrigido (k=10) e para $z^* = 1$. Caso 1 - DGM; caso 2 - LDFM com atraso; caso 3 - LDFM sem atraso.

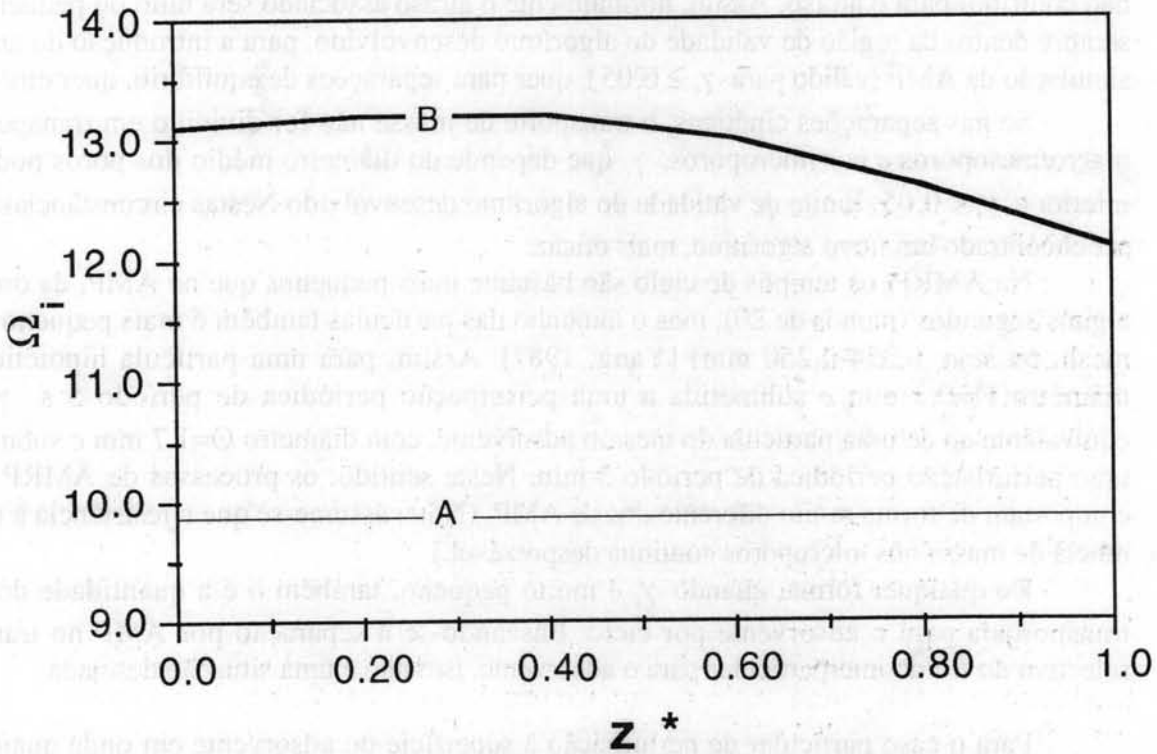


Figura 3.7.b - $\overline{\Omega}_i$ função da dimensão axial, para os componentes A e B, depois de atingido o estado estacionário cíclico, para o modelo LDFM com atraso.

isotérmicas lineares, região de difusão de Knudsen controlante e escoamento viscoso desprezável). Este facto levou alguns autores a suporem que a dependência de Ω no tempo de ciclo, estaria sobreavaliada quando usada na AMP.

A classe de problemas onde o atraso – φ_i – do modelo LDFM é desprezável ou nulo é grande e inclui os processos de separação de equilíbrio, onde os tempos de ciclo tendem a ser elevados relativamente à constante de tempo do transporte mássico no adsorvente e inclui também as experiências por nós realizadas. Quando, no entanto, estamos interessados numa separação cinética, onde a separação dos componentes da mistura se dá pela diferença entre as velocidades de transporte no adsorvente γ_i, de que é função o atraso φ_i, pode descer abaixo de 1, limite para o qual este atraso ainda é desprezável.

É geralmente possivel e desejável dividir o transporte mássico num adsorvente, em transporte nos macro e mesoporos e transporte nos microporos, quando a resistência ao transporte de massa nestes deixa de ser desprezável [Doong e Yang, 1987 e Liow e Kenney, 1990]. O transporte de massa nos macro e mesoporos do adsorvente, nos processos de AMP, está normalmente ligado a valores de $\gamma_i \geq 0.1$. De facto, o CMS juntamente com o zeólito 4A, constituem a classe mais importante de adsorventes nas separações cinéticas [Yang, 1987]. Neles, a distribuição dos macro e mesoporos ou é idêntica à do zeólito 5A (caso do zeólito 4A) ou, no caso do CMS, o raio médio destes é superior ao do zeólito 4A, como se pode inferir da distribuição de tamanho dos poros para o zeólito 5A [Garcin, 1991] e do CMS [Schröter e Jüntgen, 1989]. Ora, para o zeólito 5A (com partículas de diâmetro médio Ø=1.7 mm) e para a separação do oxigénio a partir do ar usando um tempo de ciclo 3 min, $\gamma_i \approx 10$. Mesmo para um tempo de ciclo 10 vezes mais pequeno ($\Im = 20s$) e uma partícula de adsorvente 3 vezes maior (Ø=5 mm), teriamos $\gamma_i \approx 0.1$.

O transporte nos microporos, segundo o modelo LDFM (vide capítulo II, ponto 5.8.2), não contribui para o atraso. Assim, normalmente o atraso associado será nulo ou pequeno, mas sempre dentro da região de validade do algorítmo desenvolvido, para a introdução do atraso na simulação da AMP (válido para $\gamma_i \geq 0.05$), quer para separações de equilíbrio, quer cinéticas.

Se nas separações cinéticas, o transporte de massa não for dividido em transporte nos macro/mesoporos e nos microporos, γ_i que depende do diâmetro médio dos poros poderá ser inferior a $\gamma_i < 0.05$, limite de validade do algorítmo desenvolvido Nestas circunstâncias deverá ser encontrado um novo algorítmo, mais eficaz.

Na AMRP, os tempos de ciclo são bastante mais pequenos que na AMP, da ordem de alguns segundos (menos de 20), mas o tamanho das partículas também é mais pequeno (42-60 mesh, ou seja, 0.354-0.250 mm) [Yang, 1987]. Assim, para uma partícula hipotética com diâmetro Ø=0.3 mm e submetida a uma perturbação periódica de período 5 s, γ_i seria equivalente ao de uma partícula do mesmo adsorvente, com diâmetro Ø=1.7 mm e submetida a uma perturbação periódica de período 3 min. Neste sentido, os processos de AMRP não se comportam de forma muito diferente dos de AMP. (Nota: assume-se que a resistência à transferência de massa nos microporos continua desprezável.)

De qualquer forma, quando γ_i é muito pequeno, também o é a quantidade de massa transportada para o adsorvente por ciclo. Baseando-se a separação por AMP no transporte selectivo do fluido interparticular para o adsorvente, isto não é uma situação desejada.

Para o caso particular de perturbação à superfície do adsorvente em onda quadrada, a aproximação do DGM pode ser feita pelo uso de mais do que um parâmetro $\overline{\Omega}_i$, tornando a aproximação do modelo LDFM mais exacta, conforme vimos no capítulo II (ponto 5.1). Este

tipo de procedimento dispensa a correcção ao desfasamento e torna a simulação da AMP mais fácil e exacta. Entretanto, a onda de perturbação a que são submetidas as partículas de adsorvente num processo de AMP, é desconhecida *a priori* e é geralmente diferente duma onda quadrada (ver por exemplo figura 3.6.a).

3.6 Simulações da AMP usando o modelo LDFM quando a difusão superficial ou a resistência nos microporos são significativas

Elaborou-se ainda um programa de simulações para as extenções do modelo LDFM quando a difusão superficial é significativa ou resistência nos microporos não é desprezável. Mais uma vez não foi possivel usar o DGM como termo de comparação, na simulação dos processos de AMP estudados, devido ao tempo exagerado de cálculo.

Ficam assim, como apontamento da possibilidade de implementação de tais extensões duas simulações, uma com difusão superficial e outra com resitência nos microporos.

3.6.1 Difusão superficial

Os dados usados nesta simulação são os mesmos do caso 1 do ponto 3.1, onde se adicionou a difusão superficial. A razão entre as constante de tempo de difusão molecular e de difusão superficial, escolhida foi $R_{gs} = 0.01$. Isto significa uma contribuição da difusão superficial para o tansporte de massa no adsorvente muito importante. Os restantes grupos e variáveis adimensionais são: $R_{gk} = 0.317$, $R_{g\mu} = 1.34 \times 10^{-2}$, $R_{kk} = 1.07$, $R_{ss} = 1.0$, $R_A^Q = 10.7$, $R_B^Q = 31.2$, $R_A^k = 3.71 \times 10^{-2}$, $R_B^k = 0.138$, $\mathbf{P}_L^* = 1$, $\mathbf{P}_H^* = 4.2$, $y_{A_E} = 0.22$, $\varepsilon_b = 0.36$, $R_{bp} = 211.1$, $\mathrm{Pe}_i = 700$, $\theta_{ciclo} = 6.55$, $\theta_{\mathrm{press}} = 1.46$, $u_{prod}^* = 1$, $u_{purga}^* = -3.86$.

Na figura 3.8 é apresentada, para o estado estacionário cíclico, a fracção molar de A na coluna 1 para z*=1, para um ciclo completo. Para termo de comparação, apresentamos ainda a correspondente curva para difusão superficial nula.

A difusão superficial transporta em paralelo com a difusão de Knudsen e molecular e o escoamento viscoso, segundo o DGM e segundo o modelo LDFM. O efeito do aumento do transporte mássico, aqui realizado pelo fluxo difusivo superficial, teve como consequência o aumento da separação da mistura gasosa, com a pureza média de A a subir significativamente – figura 3.8.

3.6.2 Resistência nos microporos

Os dados usados nesta simulação são os mesmos do caso **1** do ponto 3.1, onde se adicionou a resistência nos microporos. A razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e nos microporos escolhida foi $R_{gm} = 0.1$. Isto significa uma resistência importante ao transporte mássico, antes de se dar a adsorção. Esta resistência é 10 vezes superior à resistência à transferência de massa por difusão molecular, nos macro e mesoporos. Os restantes grupos e variáveis adimensionais são: $R_{gk} = 0.317$, $R_{g\mu} = 1.34 \times 10^{-2}$, $R_{kk} = 1.07$, $R_{mm} = 1.0$, $R_A^Q = 10.7$, $R_B^Q = 31.2$, $R_A^k = 3.71 \times 10^{-2}$, $R_B^k = 0.138$, $\mathbf{P}_L^* = 1$, $\mathbf{P}_H^* = 4.2$, $y_{A_E} = 0.22$, $\varepsilon_b = 0.36$, $R_{bp} = 211.1$, $\mathrm{Pe}_i = 700$, $\theta_{ciclo} = 6.55$, $\theta_{\mathrm{press}} = 1.46$, $u_{prod}^* = 1$, $u_{purga}^* = -3.86$.

Na figura 3.9 é apresentada, para o estado estacionário cíclico, a fracção molar de A na coluna 1, para z*=1, para um ciclo completo. Para termo de comparação, apresentamos ainda a correspondente curva para resistência nos microporos nula.

Uma vez que o transporte nos microporos é feito em série com o transporte nos macro e mesoporos, um aumento de resistência à difusão naqueles, prejudica todo o transporte de massa na partícula. Como consequência, a separação por AMP diminui – figura 3.9.

4. Conclusões

Principiamos o presente capítulo com uma revisão bibliográfiaca dos modelos de AMP. Concluimos que o modelo para o transporte de massa na partícula de adsorvente era o mais polémico, havendo grupos de investigação a usar diferentes versões do modelo LDF em sistemas idênticos. Para além do modelo LDF, é ainda usada uma grande variedade de outros modelos.

Numa coisa todos os autores parecem estar de acordo: a necessidade dum modelo matematicamente simples, capaz de representar bem o transporte de massa na partícula. Estes foram os objectivos seguidos no desenvolvimento do modelo LDFM, apresentado no capítulo II. Este modelo baseia o seu desenvolvimento no DGM, um modelo simples mas efectivo na representação do transporte de massa em meios porosos.

O modelo de AMP apresentado para os ciclos de Skarstrom e de Skarstrom com igualização, baseia-se assim no modelo LDFM considerando escoamento pistão com dispersão axial do fluido interparticular e isotérmicas de Langmuir bicomponente. Assume-se que o processo é isotérmico.

O tempo de CPU por ciclo, necessário à simulação da AMP para atraso zero do modelo LDFM, varia entre 2 a 4.5 minutos num computador DECsystem 5500 se a etapa de igualização não for simulada e cerca de 12 minutos caso contrário.

Baseados no modelo de AMP apresentado, fez-se um estudo sobre a influência da etapa de igualização, velocidade de pressurização/despressurização e pressão máxima (pressão de produção) sobre a recuperação e pureza do produto, para um sistema de AMP operando em condições próximas das experimentais. Concluiu-se que:

- Etapa de igualização – enquanto o gás que deixa a coluna durante a etapa de igualização, for mais rico em produto que a alimentação, a pressurização da segunda coluna por igualização é sempre proveitosa, ao nivel de pureza e/ou recuperação do produto. Na medida em que a etapa de igualização possa aumentar a fracção de tempo de ciclo dedicado a etapas não produtivas, ela pode baixar a produtividade do processo. Assim, a igualização deverá realizar-se enquanto a corrente de despressurização for mais rica em produto e as vantagens do aumento da pureza, recuperação e economia energética não se sobrepuserem às desvantagens do aumento do tempo de ciclo;
- Velocidade de pressurização/despressurização – a velocidade de pressurização e de despressurização, é um parâmetro muito importante na separação por AMP. A cinética do transporte de massa para/do adsorvente é finita; um aumento da velocidade do gás na coluna vai fazer diminuir a quantidade de massa trocada com o adsorvente, e portanto prejudicar a separação. (Nota: as condições experimentais referêm-se a separações de equilíbrio). A diminuição da pureza média do produto, para pressurização/despressurização rápida, pode ser significativa e foi evidenciada experimentalmente – ver capítulo V;

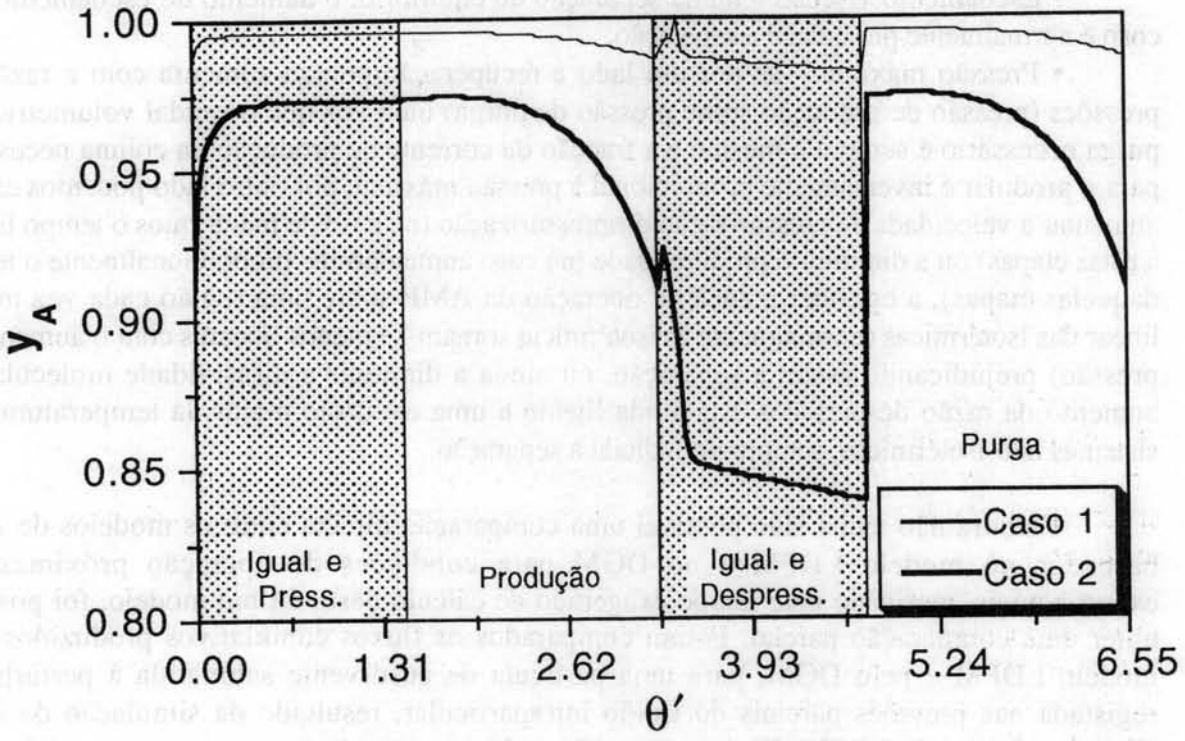


Figura 3.8 - Fracção molar de A (produto) para o estado estacionário cíclico, em função do tempo adimensional corrigido (k=10), para $z^* = 1$. Caso 1 - Difusão superficial $R_{gs} = 0.01$; caso 2 - Difusão superficial nula.

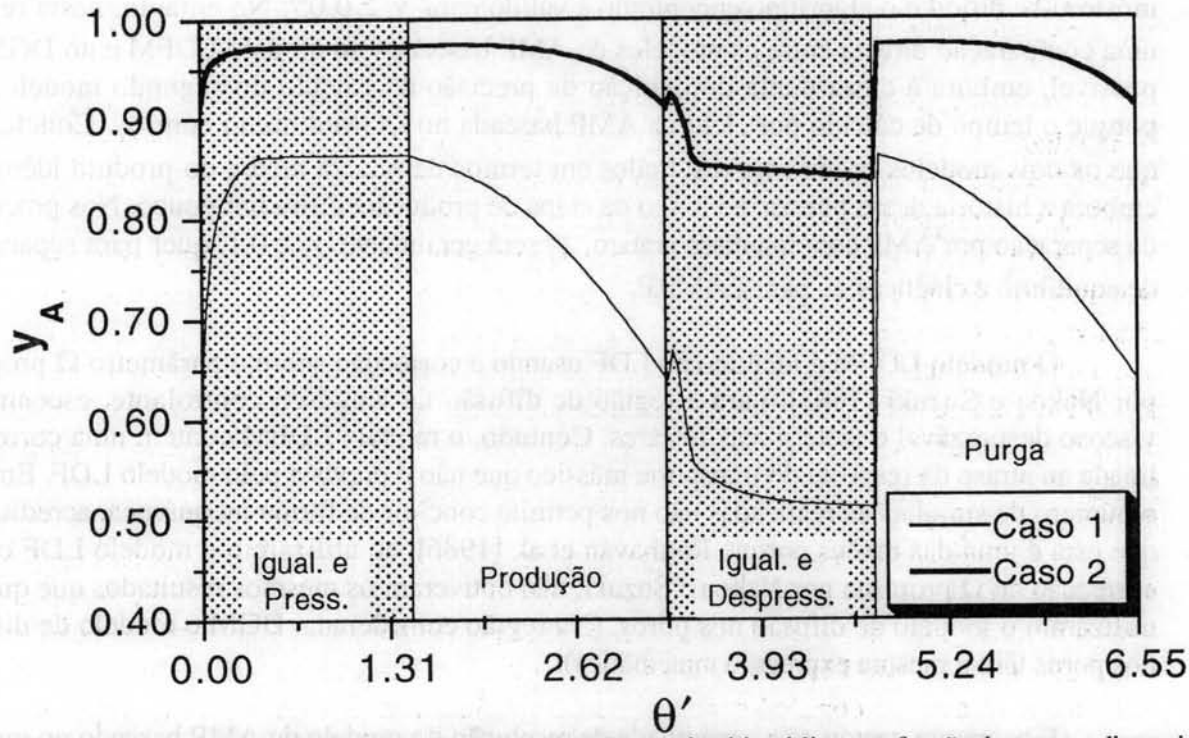


Figura 3.9 - Fracção molar de A (produto) para o estado estacionário cíclico, em função do tempo adimensional corrigido (k=10), para $z^* = 1$. Caso 1 - Resistência nos microporos $R_{gm} = 0.1$; caso 2 - Resistêcia nos microporos nula.

• Escoamento viscoso – numa separação de equilíbrio, o aumento do escoamento viscoso é normalmente prejudicial à separação;

• Pressão máxima – se por um lado a recuperação/pureza aumenta com a razão de pressões (pressão de produção sobre pressão de purga) uma vez que o caudal volumétrico de purga necessário é sempre o mesmo e a fracção da corrente de produção da coluna necessária para o produzir é inversamente proporcional à pressão máxima; por outro lado podemos estar a aumentar a velocidade de pressurização/despressurização (no caso de mantermos o tempo ligado a estas etapas) ou a diminuir a produtividade (no caso aumentarmos proporcionalmente o tempo daquelas etapas), a estender a zona de operação da AMP sobre uma região cada vez menos linear das isotérmicas (normalmente as isotérmicas tornam-se menos lineares com o aumento da pressão) prejudicando assim a separação, ou ainda a diminuir a difusividade molecular. O aumento da razão de pressões está ainda ligado a uma excursão maior da temperatura, nos sistemas não-isotérmicos, sempre prejudicial à separação.

Embora não tenha sido possivel uma comparação directa entre os modelos de AMP baseados no modelo LDFM e no DGM para condições de operação próximas das experimentais, motivado pelo tempo exagerado de cálculo deste último modelo, foi possivel obter uma comparação parcial. Foram comparados os fluxos cumulativos produzidos pelo modelo LDFM e pelo DGM, para uma partícula de adsorvente submetida à perturbação registada nas pressões parciais do fluido intraparticular, resultado da simulação da AMP baseada no modelo LDFM. Esta comparação, feita para condições existentes em diferentes pontos do leito, teve sempre como resultado uma semelhança muito grande entre os fluxos produzidos pelos dois modelos. Este resultado permite-nos inferir, com alguma segurança, das capacidades do modelo LDFM reproduzir o DGM quando integrado num modelo de AMP.

Nas condições de operação experimentais, o atraso do modelo LDFM é nulo. Isto acontece para $\gamma_i \geq 1$. No caso do atraso não ser nulo, a sua introdução no modelo de AMP mostrou-se dificil e o algorítmo encontrado é válido para $\gamma_i \geq 0.05$. No entanto, nesta região, uma comparação directa entre os modelos de AMP baseados no modelo LDFM e no DGM foi possivel, embora à custa duma diminuição da precisão de cálculo do segundo modelo, isto porque o tempo de cálculo por ciclo da AMP baseada no DGM diminui com γ_i. Concluiu-se que os dois modelos produziam resultados em termos de pureza média do produto idênticos, embora a história dessa pureza, ao longo da etapa de produção, difira um pouco. Nos processos de separação por AMP com interesse prático, γ_i será geralmente $\gamma_i \geq 0.1$, quer para separações de equilíbrio e cinéticas ou para a AMRP.

O modelo LDFM é idêntico ao LDF usando a correcção sobre o parâmetro Ω proposta por Nakoa e Suzuki [1983], para a região de difusão de Knudsen controlante, escoamento viscoso desprezável e isotérmicas lineares. Contudo, o modelo LDFM contém uma correcção ligada ao atraso da resposta do transporte mássico que não é prevista pelo modelo LDF. Embora o número de simulações realizadas não nos permita concluir de forma inequívoca, acreditamos que esta é uma das razões porque Raghavan et al. [1986], ao utilizarem o modelo LDF com a correcção de Ω proposta por Nakoa e Suzuki, não obtiveram os mesmos resultados que quando utilizaram o modelo de difusão nos poros. (Na região considerada, DGM e modelo de difusão nos poros têm a mesma expressão matemática).

Finalmente, testou-se a capacidade de resolução do modelo de AMP baseado no modelo LDFM já com as extensões (difusão superficial significativa ou resistência nos microporos não desprezável), realizando algumas simulações. Verificou-se que para condições próximas das

experimentais e para transporte por difusão superficial ou uma resistência nos microporos importantes, a resolução do modelo não apresentou qualquer dificuldade.

Nomenclatura

A_W	- área de transferência de calor da parede da coluna	(m^2)
B_o	- permeabilidade do meio	(m^2)
$\mathbf{C}_i$	- concentração de i no fluido intraparticular	(mol/m^3)
C	- concentração molar total	(mol/m^3)
C_i	- concentração molar de i	(mol/m^3)
Cp_g	- capacidade calorífica molar da fase gasosa	(J/K/mol)
Cp_s	- capacidade calorífica mássica do adsorvente	(J/K/kg)
Cp_w	- capacidade calorífica mássica da parede	(J/K/kg)
D_i^e	- difusividade efectiva de i	(m^2/s)
D_i^e	- coeficiente de difusão efectiva de Knudsen de i	(m^2/s)
D^e	- difusividade efectiva	(m^2/s)
D_{ij}^e	- coeficiente de difusão efectiva molecular	(m^2/s)
$D_{s_i}^e$	- coeficiente de difusão efectiva superficial de i	(m^2/s)
D_{pi}	- dispersão axial de i	(m^2/s)
h	- coeficiente global de transferência de calor	($J/m^2/s/K$)
$-\Delta H_j$	- calor molar de adsorção	(J/mol)
k_i	- coeficiente de transfência de massa, para o componente i	(s^{-1})
k_i^H	- constante de Henry	(mol/Kg/Pa)
k_i^L	- constante da isotérmica de Langmuir	(Pa^{-1})
$k_{i_o}^L$	- constante da isotérmica de Langmuir à temperatura de referência	(Pa^{-1})
k_i^m	- coeficiente de resistência à transferência de massa nos microporos	(s^{-1})
L	- comprimento da coluna	(m)
n_i	- expoente da isotérmica de Freundlich	
N_{i_s}	- fluxo molar na superfície do adsorvente	($mol/m^2/s$)
$\mathbf{p}_i$	- pressão parcial do componente i no fluido interparticular	(Pa)
$\underline{\mathbf{p}}$	- vector pressão parcial no fluido interparticular	(Pa)
p_i	- pressão parcial de i no interior do adsorvente	(Pa)
$\overline{p}_i$	- pressão parcial média de i no interior do adsorvente	(Pa)
$\mathbf{P}$	- pressão total no fluido interparticular	(Pa)
P_{ad}	- pressão de adimensionalização	(Pa)
Pe_i	- número de Peclet referente ao componente i	
$\mathbf{P}_H$	- pressão total no leito durante a etapa de produção – pressão alta	(Pa)
$\mathbf{P}_L$	- pressão total no leito durante a etapa de purga – pressão baixa	(Pa)
$\overline{P}$	- pressão total média no interior do adsorvente	(Pa)

$\wp_i$ - $\wp_i = \mathbf{p}_i(t+\varphi_i \times \tau_b)$ para $\mathbf{P}(t+\varphi_i \times \tau_b) > \overline{P}$ e $\wp_i = \overline{p}_i$ para $\mathbf{P}(t+\varphi_i \times \tau_b) < \overline{P}$ (Pa)

$\mathbf{q}_i$ - concentração molar de i na fase adsorvida, em equilíbrio com o gás na superfície do adsorvente (mol/kg)

q_i - concentração molar do soluto i na fase adsorvida (mol/kg)

q_o - constante de adimensionalização de q_i, definida como $q_o = \varepsilon_p P_{ad}/\rho \Re T$ (mol/kg)

$\overline{q}_i$ - concentração média do soluto i na fase adsorvida (mol/kg)

$\overline{q}_i^m$ - concentração média do soluto i no interior dos microporos (mol/kg)

$\overline{\overline{q}}_i^m$ - concentração média do soluto i na fase adsorvida (mol/kg)

Q_i - concentração molar de i na fase adsorvida na saturação (mol/kg)

r - coordenada radial da partícula de adsorvente (m)

r_o - raio da partículas de adsorvente (m)

R - resistência ao escoamento no tubo de ligação das colunas, durante a etapa de igualização ($kg/m^2/s$)

R_b - raio do leito fixo (m)

R_{bp} - razão entre as constantes de tempo do leito e da partícula

R_{gk} - razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e de Knudsen, de B

$R_{g\mu}$ - razão entre as constantes de tempo de difusão molecular de B e escoamento viscoso

R_{kk} - razão entre as constantes de tempo de difusão de Knudsen de A e B

R_{gg} - razão entre as constantes de tempo de difusão molecular de A e B

R_{gs} - razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e superficial de B

R_{ss} - razão entre as constantes de tempo de difusão superficial de A e B

R_{gm} - razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e do transporte para o interior dos microporos de B

R_{mm} - razão entre as constantes de tempo de transporte para o interior dos microporos de A e B

R_i^{ℓ} - número adimensional relacionado com a isotérmica linear

R_i^{Q}, R_i^{k} - números adimensionais relacionados com a isotérmica de Langmuir bicomponente; eq. (2.40) e (2.41)

$\Re$ - constante dos gases perfeitos ($Pa.m^3/mol/K$)

t - tempo (s)

t' - tempo corrigido (s)

T - temperatura absoluta (K)

$\Im$ - período dimensional (s)

T_w - temperatura absoluta da parede (K)

u - velocidade intersticial (m/s)

u_o - velocidade intersticial de referência - velocidade intersticial a z*=1 durante etapa de produção (m/s)

v - velocidade média do gás no tubo de ligação das colunas durante a etapa de igualização (m/s)

v_o - velocidade de referência do gás de igualização (m/s)

y_i - fração molar de i na fase gasosa

y_{i_E} - fração molar de i à entrada da coluna

z - coordenada axial do leito fixo (m)

Letras gregas

α - parâmetro

ε_b - porosidade do leito

ε_p - porosidade do adsorvente

$\overline{\phi}_i$ - parâmetro do modelo LDFM ligado à difusão superficial

φ_i - desfasamento adimensional do modelo LDFM relativamente ao DGM, para o componente i

η_i - parâmetro de interacção lateral, isotérmicas de LRC

θ - tempo adimensional no leito

θ' - tempo adimensional corrigido

ρ - massa específica do adsorvente (kg/m^3)

ρ_w - massa específica da parede (kg/m^3)

τ_b - constante de tempo do leito ($\tau_b = L/u_o$) (s)

τ_{g_i} - constante de tempo de difusão molecular de i (s)

τ_{k_i} - constante de tempo de difusão de Knudsen de i (s)

τ_{m_i} - constante de tempo do transporte de massa nos microporos de i (s)

τ_p - constante de tempo da partícula ($\tau_p = \varepsilon_p \tau_g$) (s)

τ_{s_i} - constante de tempo de difusão superficial de i (s)

τ_μ - constante de tempo de escoamento viscoso (s)

Ω - parâmetro do modelo da força directriz linear

$\overline{\Omega}_i$ - parâmetro do modelo LDFM ligado ao fluxo difusivo, para o componente i

$\overline{\Omega}_i^m$ e $\overline{\psi}_i^m$ - parâmetros do modelo LDFM na presença de resistência à transferência de massa nos microporos

$\overline{\psi}_i$ - parâmetro do modelo LDFM ligado ao escoamento viscoso, para o componente i

$\aleph_i$ - fluxo cumulativo de i

Subscritos

$_$ - vector

g - difusão molecular

k_i - difusão de Knudsen do componente i

μ - escoamento viscoso

Superscritos

$*$ - variável adimensionalizada

s - variável referida à superfície do adsorvente

$-$ - quantidade volúmica média

Bibliografia

- Ackley, M. e R. Yang, "Kinetic Separation by Pressure Swing Adsorption: Method of Charateristics Model", AIChE J., **36**, 1229 (1990)
- Battrum, M. e W. Thomas, "Carbon Monoxide Recovery by Pressure Swing Adsorption", Trans IChemE, **69**, Part A, 119 (1991)
- Brüggendick, H., E. Richter, K. Knoblauch e H. Jüntgen, "Modelling of Adsorption in Cyclic Operation of PSA Plant for H_2 Recovery", Chem. Eng. Technol., **10**, 390, (1987)
- Carver, M., D. Stewart, J. Blair e W. Selander,"Forsim VI", Chalk River Nuclear Laboratories, Ontario (1979)
- Carter, J. e M. Wyszynki, "The Pressure Swing Adsorption Drying of Compressed Air", Chem. Eng. Sci., **38**, 1093 (1983.)
- Cen, P., W. Chen e R. Yang, "Ternary Gas Mixture Separation by Pressure Swing Adsorption: a Combined Hydrogen-Methane Separation and Acid Gas Removal Process", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **24**, 1201 (1985)
- Cen, P. e R.Yang, "Separation of a Five-Component Gas Mixture by Pressure Swing Adsorption", Sep. Sci. & Tech., **20**, 725 (1985)
- Cen, P. e R. Yang, "Bulk Gas Serparation by Pressure Swing Adsorption", Ind. Eng. Chem. Fundam., **25**, 768 (1986)
- Chan, Y., F. Hill e Y. Wang, "Equilibrium Theory of a Pressure Swing Adsorption Process", Chem. Eng. Sci., **36**, 243 (1981)
- Chiang, A., M. Hwong, T. Lee e T. Cheng , "Oxygen Enrichment by Pressure Swing Adsorption", Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 81 (1988)
- Chihara, K. e M. Suzuki, "Simulation of Nonisothermal Pressure Swing Adsorption", J. Chem. Eng. of Japan, **16**, 53 (1983)
- Chou, C., C. Wu e A. Chiang, "Simulation of Air Separation by Complementary Pressure Swing Adsorption", Conference on Fundamentals of Adsorption, Kyoto, (1992a)
- Chou, C., W. Huang e A. Chiang, "Simulation of Breakthrough Curves and a Pressure Swing Adsorption Process of Air Separation", J. of The Chin. I. Ch. E., **23**, 45 (1992b)
- Doong, S. e R. Yang, "The Role of Pressure Drop in Pressure Swing Adsorption", AIChE Symp. Ser., (1985)
- Doong, S. e R. Yang, "Parametric Study of the Pressure Swing Adsorption for Gas Separation: a Criterion for Pore Diffusion Limitation", Chem. Eng. Commun., **41**, 163 (1986a)

- Doong, S. e R. Yang, "Bulk Separation of Multicomponent Gas Mixtures by Pressure Swing Adsorption: Pore/Surface Diffusion and Equilibrium Models", AIChE J. **32**, 397 (1986b)
- Doong, S. e R. Yang, "Bidisperse Pore Diffusion Model for Zeolite Pressure Swing Adsorption", AIChE, **33**, 1045 (1987)
- Farooq, S., D. Ruthven e H. Boniface, "Numerical Simulation of a Pressure Swing Adsorption Oxygen Unit", Chem. Eng. Sci., **44**, 2809 (1989)
- Farooq, S. e D. Ruthven, "Numerical Simulation of a kinetically Controlled Pressure Swing Adsorption Bulk Separation Process Based on a Diffusion Model", Chem. Eng. Sci., **46**, 2213 (1991)
- Farooq, S. e D. Ruthven, "A Comparison of Linear Driving Force and Pore Diffusion Models for a Pressure Swing Adsorption Bulk Separation Process", Chem. Eng. Sci., **45**, 107 (1990)
- Fernandez, G. e C. Kenney, "Modelling of the Pressure Swing Air Separation Process", Chem. Eng. Sci., **38**, 827 (1983)
- Garcin, E., "The Methodology of Gas Adsorption Process Design", Projecto Joule nº 0052-C (1991)
- Glueckauf, E., "Theory of Chromatography, Part 10. Formula for Diffusion into Spheres and their Application to Chromatography", Trans. Faraday Soc., **51**, 1540 (1955)
- Granger, J., A. Gorius e A. Bossy, "Semi-Analytic Solutions for Gas-Solid Adsorption Waves: a New Approch Based on Pertubation Analysis", in Gas Separation Technology, pp 41 , editado por E. Vansant e R. Dewolts, Elsevier Science Publishers (1990)
- Hart, J., M. Battrum e W. Thomas, "Axial Pressure Gradients During the Pressurization and Depressurization Steps of PSA Gas Separation Cycle", Gas Sep. & Pur., **4**, 97 (1990)
- Hassan, M., N. Raghavan, D. Ruthven e H. Boniface, "Pressure Swing Adsorption: Part II Experimental Study of a Non-Linear Trace Component Isothermal System", AIChE J., **31**, 2008 (1985)
- Hassan, M., D. Ruthven e N. Raghavan, "Air Separation by Pressure Swing Adsorption on a Carbon Molecular Sieve", Chem. Eng. Sci., **41**, 1333 (1986)
- Hirose, T. e T. Minoda, "Periodic Steady-State Solution to Pressure Swing Adorption with short Cycle Time", J. Chem. Eng. of Japan, **19**, 300 (1986)
- Jones, R. e G. Keller, "Pressure Swing Parametric Pumping - a New Adsorption Process", J. Separ. Proc. Technol., **2**, 17 (1981)
- Kandybin, A. e V. Beskov, "Modeling of Cyclic Adsorption Processes of the Separation of Gas Mixtures", Khimicheskaya Promyshlennost, **21**, 582 (1989)
- Kapoor, A. e R. Yang, "Kinetic Separation of Methane-Carbon Dioxide Mixture by Adsorption on Molecular Sieve Carbon", Chem. Eng. Sci., **44**, 1723 (1989)

- Kayser, J. e K. Knaebel, "Integrated Steps in Pressure Swing Adsorption Cycles", Chem. Eng. Sci., **45**, 3015 (1988)
- Kayser, J. e K. Knaebel, "Pressure Swing Adsorption: Development of an Equilibrium Theory for Binary Gas Mixtures with Nonlinear Isotherms", Chem. Eng. Sci., **44**, 1 (1989)
- Knaebel, K. e F. Hill, "Analysis of Gas Purification by Pressure Swing Adsorption: Priming the Parametric Pump", Sep. Sci. & Tech., **18** (12 & 13), 1193 (1983)
- Knaebel, K. e F. Hill, "Pressure Swing Adsorption Development of an Equilibrium Theory for Gas Separation", Chem. Eng. Sci., **40**, 2351 (1985)
- Liow, J. e C. Kenney, "The Backfill Cycle of the Pressure Swing Adsorption Process", AIChE J., **36**, 53 (1990)
- Lu, X., D. Rothstein, R. Madey e J. Huang, "Pressure Swing Adsorption for a System with a Freundlich Isotherm", Sep. Sci. & Tech., **22** (6), . 1547 (1987)
- Lu, X., D. Rothstein, Madey e J. Huang, "Pressure Swing Adsorption for a System with a Langmuir Isotherm", Sep. Sci. & Tech., **23** (4&5), 281 (1988)
- Lu, Z., J. Loureiro, M. LeVan e A. Rodrigues, "Dynamics of Pressurization and Blowdown of an Adiabatic Adsorption Bed: 4. Intraparticle Diffusion/Convection Models", Gas Sep. & Pur., **6**, 89 (1992a)
- Lu, Z., J. Loureiro, M. LeVan e A. Rodrigues, "Effect of Intraparticle Forced Convection on Gas Desorption from Fixed Beds Containing "Large-Pore" Adsorbents", Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 1530 (1992b)
- Lu, Z., J. Loureiro e A. Rodrigues, "Intraparticle Convection Effect on Pressurization and Blowdown of Adsorbers", AIChE J., **38**, 857 (1992c)
- Mitchell, J. e L. Shendalman, "Study of Adsorption in Model System CO_2 in He: Part II", AIChE Symp. Ser., **69**, 25 (1973)
- Nakoa, S. e M. Suzuki, "Mass Transfer Coefficient in Cyclic Adsorption and Desorption", J. Chem. Eng. of Japan, **16**, 114 (1983)
- Raghavan, N., M. Hassan e D. Ruthven, "Numerical Simulation of a PSA System. Part I: Isothermal Trace Component System with Linear Equilibrium and Finite Mass Transfer Resistence", AIChE J., **31**, 385 (1985a)
- Raghavan, N., M. Hassan e D. Ruthven, "Pressure Swing Adsorption. Part II: Experimental Study of a Nonlinear Trace Component Isothermal System", AIChE J., **31**, 2008 (1985b)
- Raghavan, N. e D. Ruthven, "Pressure Swing Adsorption. Part III: Numerical Simulation of a Kinetically Controlled Bulk Gas Separation", AIChE J., **31**, 2017 (1985)
- Raghavan, N., M. Hassan e D. Ruthven, "Numerical Simulation of a PSA System Using a Pore Diffusion Model", Chem. Eng. Sci. **41**, 2787 (1986)

- Rodrigues, A., J. Loureiro e M. LeVan, "Simulated Pressurization of Adsorption Beds", Gas Sep. & Pur., **5**, 115 (1991)
- Ruthven, D., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", Wiley-Interscience (1984)
- Schröter, H. e H. Jüntgen, "Gas Separation by Pressure Swing Adsorption Using Carbon Molecular Sieve", in Adsorption Science and Technologies, pg. 269, editado por A. Rogrigues, M. LeVan e D. Tondeur, NATO ASI Ser. **158** (1989)
- Scott, D., "Similarity Solutions for Pressurization and Depressurization with a Two-Component Gas in an Adsorbing Bed", Chem. Eng. Sci., **46**, 2977 (1991)
- Seemann, A., E. Richter e H. Jüntgen, "Modelling of a Pressure Swing Adsorption Process for Oxygen Enrichment with Carbon Molecular Sieve", Chem. Eng. Technol., **11**, 341 (1988)
- Shendalman, L. e J. Mitchell, "A Study of Heatless Adsorption in the Model System CO_2 in He, I", Chem. Eng. Sci., **27**, 1449 (1972)
- Shin, H. e K. Knaebel, "Pressure Swing Adsorption: a Theoretical Study of Diffusion-Induced Separations", AIChE J., **33**, 654 (1987)
- Smith IV, O. e A. Westerberg, "Acceleration of Cyclic Steady State Convergence for Pressure Swing Adsorption Models", Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 1569 (1992)
- Suh, S. e P. Wankat, "Combined Cocurrent-Countercurrent Blowdown Cycle in Pressure Swing Adsorption", AIChE, **35**, 523 (1989a)
- Suh, S. e P. Wankat, "Pressure Swing Adsorption Process for Binary Gas Separation with Langmuir Isotherms", Chem. Eng. Sci., **44**, 2407 (1989b)
- Underwood, R., "A Model of a Pressure Swing Adsorption Process for Non-Linear Adsorption Equilibrium", Chem. Eng. Sci., **41**, 409 (1986)
- Yang, R., "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths (1987)
- Yang, R. e S. Doong, "Gas Separation by Pressure Swing Adsorption: a Pore Diffusion Model for Bulk Separation", AIChE J., **31**, 1829 (1985)
- Yang, R., S. Doong e P. Cen, "Bulk Gas Separation of Binary and Ternary Mixtures y Pressure Swing Adsorption", AIChE Symp. Ser., **81**, 84 (1985)
- Yang, R. e P. Cen "Improved Pressure Swing Adsorption Processes for Gas Separation by Heat Exchange Between Adsorbers and by High-Heat-Capacity Inert Additive", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., **25**, 54 (1986)
- Zhong, G., F. Meunier, S. Huberson e J. Chalfen, "Pressurization of a Single-Component Gas in an Adsorption Column", Chem. Eng. Sci., **47**, 543 (1992)

IV. Instalação Experimental

1. Introdução

O trabalho experimental tem em vista a verificação dos modelos teóricos desenvolvidos, para simulação preditiva dos processos de AMP.

No projecto da instalação experimental teve-se em vista a sua versatilidade. A mesma instalação – incluindo o *software* de comando e aquisição – é capaz de suportar experiências de AMP de quatro passos – ciclo de Skarstrom – ou de seis passos – dois de igualização – e colunas de 2.5 ou 8.0 cm de diâmetro interno. Isto equivale a dizer que podemos fazer experiências a nivel laboratorial e semi-piloto.

O diâmetro da coluna mais pequena, foi escolhido como um compromisso entre um diâmetro suficientemente grande para não se fazer sentir o efeito de parede no escoamento (o diâmetro da coluna deverá ser pelo menos 15 vezes o diâmetro do adsorvente [Froment Bischoff, 1990]) e suficientemente pequeno para que os efeitos térmicos fossem desprezáveis, tudo isto condicionado com a disponibilidade do mercado. A instalação construida por Kayser e Knaebel [1986] serviu de referência.

O diâmetro da coluna maior, foi escolhido como um compromisso entre um diâmetro suficientemente grande que os efeitos térmicos não fossem desprezáveis e suficientemente pequeno para que o compressor e as tubagens suportassem os débitos necessários.

No projecto teve-se ainda em conta a total automatização. Estes objectivos foram conseguidos pela utilização de um computador que procede ao comando da instalação e aquisição dos dados, via interfaces com todos os instrumentos de comando e medida. O programa desenvolvido é ainda capaz de um diagonóstico completo da instalação. Desenvolvido com base em menus, é de utilização intuitiva, além de possuir um *help* em linha. Na monitorização da instalação o programa de gestão é capaz de apresentar sucessivamente quatro monitores:

1 - Esquema da instalação - um monitor a cores onde se podem ver as válvulas abertas/-fechadas, o circuito do gás em cada momento e a evolução das diferentes etapas;

2 - Leitura gráfica - constituido por três gráficos, este monitor dá-nos o evoluir das pressões, caudais e concentrações ao longo de cada ciclo;

3 - Leitura digital - no esquema da instalação sobrepoêm-se as leituras em tempo real das pressões, caudais e concentrações;

4- História das concentrações - gráficamente é apresentado o valor médio da concentração de cada para cada ciclo, ao longo de toda a experiência.

Estes monitores são comutáveis no decurso duma experiência. O programa foi desenvolvido de forma modular, facilitando qualquer modificação.

Os dados armazenados em disco podem ser tratados, posteriormente por qualquer programa comercial, em Macintosh ou IBM compativel.

2. Descrição do *hardware* da instalação

A instalação experimental é basicamente constituida por (figuras 4.1 e 4.2):

• Compressor - trata-se de um compressor não lubrificado capaz de debitar 1.2 l/s a 7 bar;

• Colunas de adsorção e estrutura de suporte - dois pares de colunas em aço inoxidável, com diâmetros internos de Ø2.5 e Ø8.0 cm e comprimentos 84 e 85 cm respectivamente, podem ser alternadamente montadas numa estrutura metática;

• Tubagens, manorredutores, filtros e desumidificador - as tubagens são de nylon e PVC, próprias para instalações pneumáticas. Dois filtros mecânicos retiram a maior parte da humidade que acompanha o ar. O desumidificador, é uma pequena coluna cheia de zeólito 5A, regenerada termicamente;

• Instrumentos de medida - transdutores de pressão e caudal e um espectrómetro de massa;

• Instrumentos de comando e controlo - válvulas solenoide on/off e válvulas de agulha;

• Instrumento de comando e aquisição - computador IBM 86, com placa MCGA e disco de 20Mb;

• Interfaces e fontes de alimentação.

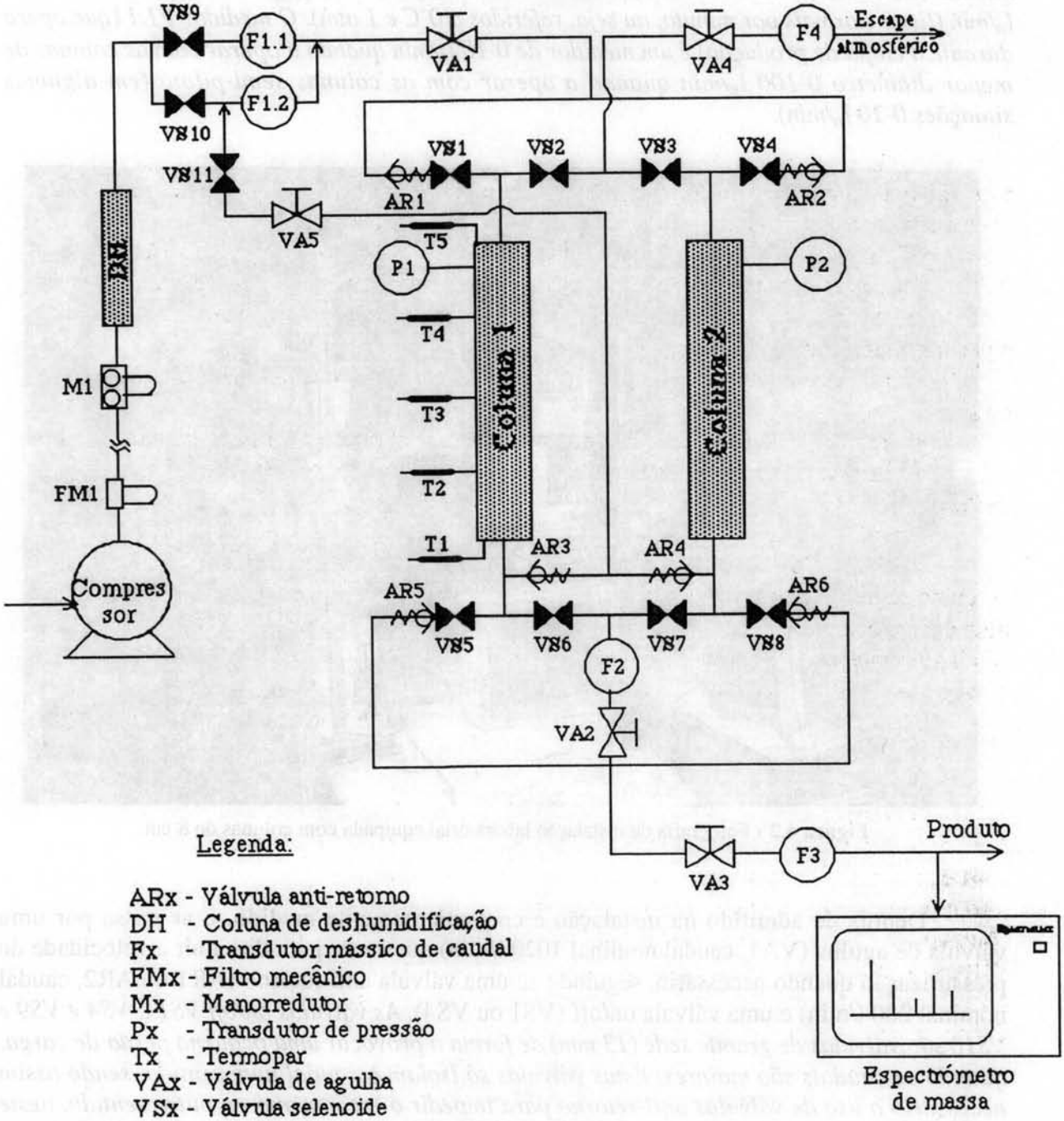
Na descrição da instalação que vamos iniciar, distinguiremos dois textos: um ligado ao percurso seguido pelo ar ou ar enriquecido/empobrecido em oxigénio nas diferentes etapas e outro ligado à descrição do equipamento que este vai encontrando no seu caminho. Distinguiremos os dois textos pelo tipo de letra: normal para o texto referente ao percurso do ar e *itálico* para o texto referente à descrição do equipamento.

Esta descrição terá como referência o esquema da instalação representado na figura 4.1.

O compressor usado na alimentação da instalação experimental (LX 108E-50 da Atlas Copco) permite uma pressão normal de trabalho de 7 bar e uma pressão máxima de 10 bar. Por se encontrar a 22 metros da instalação e a presença dos dois filtros mecânicos faz com que a pressão máxima conseguida seja de cerca de 8 bar, sendo de 6 bar a pressão máxima estável. O compressor é de pistão não lubrificado e possui um depósito de 50 litros.

O ar vindo do compressor, chega à instalação através duma tubagem de PVC de 13 mm de diâmetro interno, passando por dois filtros mecânicos (FM1 e M1) e uma coluna de desumidificação (DH) com um enchimento de zeólito 5A e um indicador de silica gel. Na sua chegada à instalação o ar vem, portanto, completamente seco. O ar seco passa agora por um manorredutor (M1) que estabelece a pressão máxima de trabalho. *Esta pressão deverá variar entre 2 e 6 bar (pressão relativa). O compressor liga e desliga ciclicamente, de forma a manter a pressão dentro do depósito de ar dentro de certos limites. Seleccionando uma pressão inferior a 2 bar, os efeitos desta oscilação passam a sentir-se com muita intensidade. O limite superior é imposto pela capacidade do compressor.*

Durante a etapa de pressurização o caudal de entrada é muito maior que durante a etapa de produção. Como a precisão dos medidores de caudal mássico é referida ao caudal máximo (±1% do caudal máximo) em toda a sua gama, a instalação laboratorial comporta dois ramais comutaveis por válvulas on/off (VS9 e VS10), conduzindo o caudal de ar de alimentação através do medidor apropriado (F1.1 ou F1.2). *A capacidade dos medidores F1.1 e F1.2 depende das colunas com que estejemos a operar. Contudo, durante a etapa de pressurização o caudal é limitado não pela capacidade das colunas, mas pela capacidade do compressor ligada às múltiplas resistências que o ar encontra no seu trajecto (ver figura 4.1). Assim, o*



Legenda:

ARx - Válvula anti-retorno
DH - Coluna de deshumidificação
Fx - Transdutor mássico de caudal
FMx - Filtro mecânico
Mx - Manorredutor
Px - Transdutor de pressão
Tx - Termopar
VAx - Válvula de agulha
VSx - Válvula selenoide

Passo	Válvula aberta
Pressurização 1	1, 11
Pressurização 2	1, 3, 11
Produção	1, 3, 5, 7, 9
Despressurização 1	4, 11
Despressurização 2	2, 4, 10
Purga	2, 4, 6, 8, 10

Figura 4.1 - Esquema da instalação laboratorial de AMP.

medidor de caudal mássico F1.2 (que opera durante a pressurização) é um medidor de 0-100 l_n/min (litros normais por minuto, ou seja, referidos a 0°C e 1 atm). O medidor F1.1 (que opera durante a etapa de produção) é um medidor de 0-10 l_n/min quando a operar com as colunas de menor diâmetro 0-100 l_n/min quando a operar com as colunas semi-piloto (em algumas situações 0-20 l_n/min).

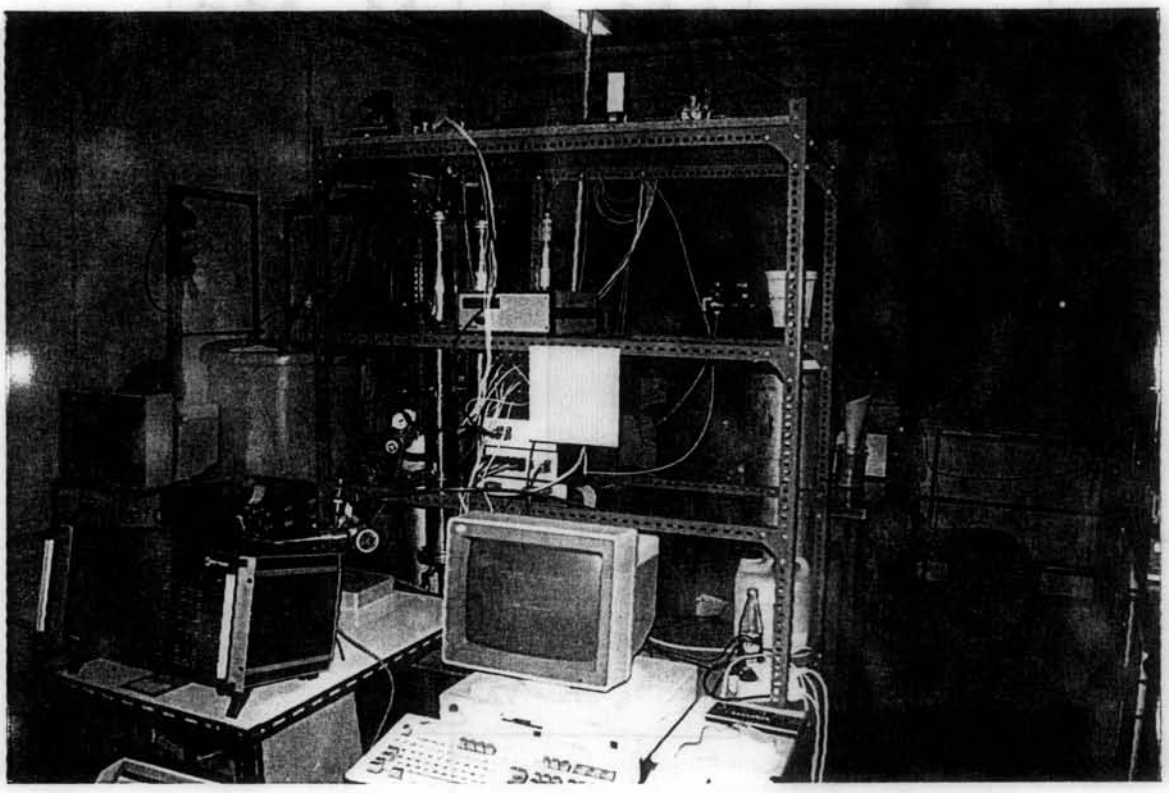


Figura 4.2 - Fotografia da instalação laboratorial equipada com colunas de 8 cm.

Depois de admitido na instalação e convenientemente medido, o ar passa por uma válvula de agulha (VA1, caudal nominal 1020 l/min) que serve para diminuir a velocidade de pressurização quando necessário, seguindo-se uma válvula anti-retorno (AR1 ou AR2, caudal nominal 280 l/min) e uma válvula on/off (VS1 ou VS4). *As válvulas on/off VS1 a VS4 e VS9 e VS10 são válvulas de grande sede (13 mm) de forma a provocar uma pequena perda de carga, quando os caudais são maiores. Estas válvulas só isolam o caudal num sentido, sendo assim necessário o uso de válvulas anti-retorno para impedir o escoamento no outro sentido, neste caso vindo da despressurização da coluna complementar.* Na pressurização da coluna 1 o ar segue através da válvula VS1 e na pressurização da coluna 2 segue através da válvula VS4.

Já nas colunas, a pressão é monitorizada por dois transdutores de pressão (P1 e P2) de 0-10 bar (pressão relativa) instalados no topo de cada uma; um estudo da queda de pressão permitiu-nos verificar que esta atinge um valor máximo, para ambos os tipos de coluna, de 0.08 bar entre o topo e a base; este valor só é atingido durante a parte inicial da etapa de despressurização, para uma pressão máxima de 6 bar (pressão relativa). Esta conclusão permitiu-nos dispensar o uso de transdutores de pressão na base das colunas, já que a perda de carga é desprezável.

Uma das colunas de maior diâmetro, tem 7 orifícios para termopares. Cinco em linha, igualmente espaçados, para determinação dos perfis de temperatura axiais e três radiais, localizados a meio da coluna, para determinação dum perfil radial. Só foram usados os cinco

termopares (T1 a T5) para a determinação dos perfis axiais. Estes foram introduzidos de forma a monitorizarem o centro da coluna. Os termopares superior e inferior foram colocados encostados à rede de separação das esferas de vidro do difusor e do zeólito – figura 4.3. Uma casa com um parafuso de aperto, onde é colocado um septo cromatográfico, faz a vedação nos orifícios dos termopares – figura 4.4.

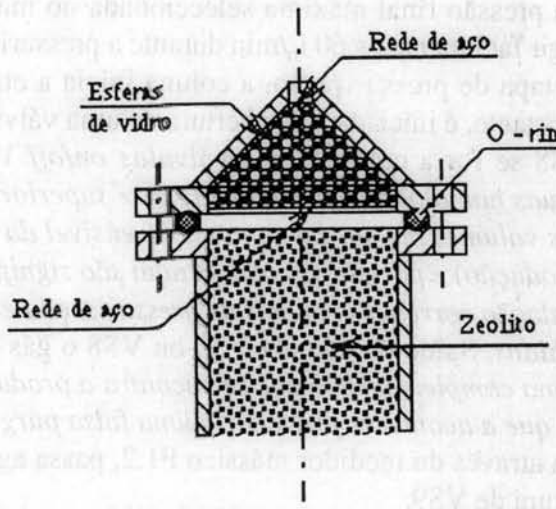


Figura 4.3 - Pormenor da construção das coluna de diâmetro interno Ø8 cm.

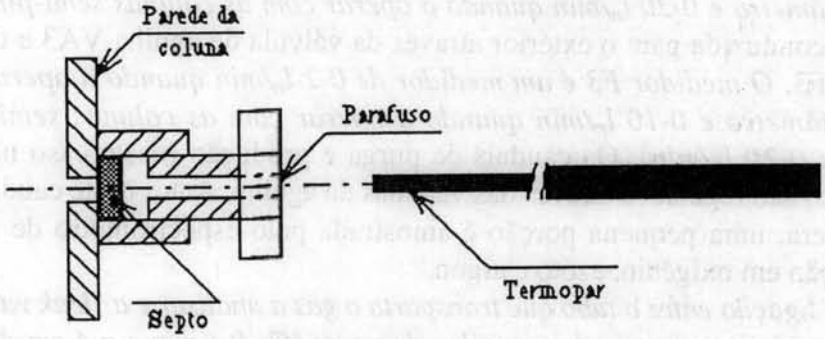


Figura 4.4 - Esquema da vedação nos orifícios dos termopares.

Foram usados dois tipos de zeólito, um esférico com diâmetro médio de 1.7 mm e desvio padrão de 0.17 mm, produzido pela Laporte e outro extrudido tendo um diâmetro médio muito regular de 1.7 mm mas de comprimento mais irregular com uma média de 3 mm e desvio padrão 0.96 mm, produzido pela Rhône Poulenc. Experiências feitas nas colunas de diâmetro menor permitem-nos concluir um desempenho idêntico dos dois tipos de zeólito (c.f. capítulo *V).*

As colunas de maior diâmetro têm em cada uma das extremidades um distribuidor cónico cheio de esferas de vidro – figura 4.3. Distribuidor e coluna estão ligados por duas falanges apertadas por 8 parafusos. A vedação é feita por um O-ring de borracha. Dividindo esferas de vidro/zeólito existe uma rede de aço, colada à falange pertencente ao cone. Esta rede, juntamente com uma outra colada à saida do cone, confinam as esferas de vidro a uma caixa isolada.

O par de colunas de menor diâmetro não possui distribuidor. Uma das extremidades é soldada e na outra tem uma tampa roscada. Uma rede de aço nos orifícios de ligação das tubagens confina o zeólito aos limites da coluna.

Continuemos a seguir o percurso do ar, ainda na etapa de pressurização. Este já deu entrada na coluna que vai pressurizar. Esta está fechada na base por meio de válvulas solenóide on/off: VS5 e VS6 se for a coluna 1 e VS7 e VS8 se for a coluna 2. No fim desta etapa, é suposto ser atingida a pressão final máxima seleccionada no manorredutor M1. O caudal de alimentação pode atingir facilmente os 60 l_n/min durante a pressurização.

Terminada a etapa de pressurização, a coluna inicia a etapa de produção. Esta etapa, realizada a pressão constante, é iniciada pela abertura de uma válvula da base da coluna: VS5 se for a coluna 1 ou VS8 se for a coluna 2. *As válvulas on/off VS5 a VS8 têm uma sede de diâmetro inferior às suas homólogas operando na parte superior da instalação: 4 mm. Foi no sentido de diminuir os volumes mortos na zona mais sensivel da instalação (é nesta zona que circula o caudal de produção) e porque os caudais aqui são significativamente inferiores (só na parte superior da instalação correm os caudais de pressurização e despressurização) é que estas válvulas foram escolhidas.* Saido da válvula VS5 ou VS8 o gás passa na válvula anti-retorno AR5 ou AR8. *Na coluna complementar à que se encontra a produzir, estas válvulas impedem a entrada de produto, o que a acontecer provocaria uma falsa purga.* A alimentação muda, nesta etapa, de ramal: vinda através do medidor mássico F1.2, passa agora para o medidor F1.1 pelo fecho de VS10 e abertura de VS9.

O caudal produzido pela coluna é agora repartido em dois: uma parte vai purgar a coluna complementar, passando por uma válvula de agulha de precisão (VA2) e um medidor de caudal mássico (F2). *O medidor F2 é um medidor de 0-2 l_n/min quando a operar com as colunas de menor diâmetro e 0-20 l_n/min quando a operar com as colunas semi-piloto.* A outra parte do caudal é conduzida para o exterior através da válvula de agulha VA3 e do medidor de caudal mássico F3. *O medidor F3 é um medidor de 0-2 l_n/min quando a operar com as colunas de menor diâmetro e 0-10 l_n/min quando a operar com as colunas semi-piloto (em algumas situações 0-20 l_n/min).* Os caudais de purga e produção (neste caso não da coluna mas da instalação) são regulados através das válvulas de agulha. Antes deste caudal de produção atingir a atmosfera, uma pequena porção é amostrada pelo espectrómetro de massa, que analisa a composição em oxigénio, azoto e argon.

A ligação entre o tubo que transporta o gás a analisar e a "leak valve" do espectrómetro de massa é feita por meio dum capilar de pesca (Ø=0.1 mm e ≈ 4 cm de comprimento). Este capilar tem um dos extremos situado aproximadamente no centro do tubo, onde a velocidade do gás é, em princípio maior e o outro à entrada da "leak valve". Esta configuração permite uma redução drástica dos volumes mortos e, portanto, do tempo de resposta.

A etapa de despressurização segue-se à etapa de produção. Esta é marcada pelo fecho da válvula da base aberta durante a produção, e do fecho da válvula da alimentação da coluna e pela abertura da válvula de escape atmosférico: VS2 se for a coluna 1 e VS3 se for a coluna 2. Através desta válvula o gás deverá atingir o exterior, mas antes passando por uma válvula de agulha (VA4) (que serve para diminuir a velocidade de despressurização) e um medidor de caudal mássico (F4) de 0-100 l_n/min. Um silenciador atenua o silvo.

A última etapa do ciclo de Skarstrom é a purga. Durante esta etapa é aberta a válvula da base da coluna, VS6 tratando-se da coluna 1 ou VS7 tratando-se da coluna 2, para admitir o gás de purga vindo da coluna complementar. A válvula do topo continua aberta para o exterior. A purga é feita em contracorrente.

Na etapa de igualização, ou igualização parcial, a primeira parte da pressurização duma coluna é feita com gás vindo da primeira parte da despressurização da outra coluna. Do ponto de vista da coluna que pressuriza, não vai haver diferenças de operação. Do ponto de vista da

coluna que despressuriza, não há abertura da válvula do topo, de ligação ao exterior, que se mantém fechada. Na instalação, ambas as válvulas da alimentação passam a estar fechadas (VS9 e VS10). A despressurização faz-se em cocorrente através da abertura da válvula VS11. O gás atravessa uma válvula antirretorno (AR3 se for a coluna 1 ou AR4 se for a coluna 2), uma válvula de agulha (VA5), a válvula solenóide e encontra o circuito de alimentação da instalação no medidor de caudal mássico F1.2 (o medidor das etapas de pressurização). A válvula de agulha VA5 serve para diminuir a velocidade de pressurização.

É evidente que a pressurização feita à custa da despressurização da coluna complementar vai no máximo até à igualização da pressão entre as duas colunas (igualização total). Igualizações parciais são obtidas por selecção conveniente do tempo reservado a esta etapa e da abertura da válvula de agulha VA5. A pressurização até à pressão final de trabalho deverá ser feita a partir do exterior.

A etapa de igualização, do ponto de vista da coluna que pressuriza, é ainda uma etapa de pressurização. Ela toma o nome de Pressurização1 no presente trabalho, enquanto a etapa de pressurização com alimentação do exterior toma a designação de Pressurização2. De forma simétrica, a despressurização feita com a pressurização da coluna complementar toma a designação de Despressurização1, enquanto a despressurização para o exterior toma a designação de Despressurização2.

2.1 Descrição funcional da instalação

No ponto anterior foi descrita com pormenor a instalação laboratorial bem como o circuito das correntes através das diferentes etapas. Vamos agora analisar os dois ciclos em estudo, ciclo de Skarstrom ou de 4 passos e ciclo de Skarstrom com igualização ou de 6 passos, sob o aspecto funcional.

A figura 4.5 esquematiza o circuito de entrada e saida nas colunas durante as diferentes etapas. As setas de entrada representam alimentação vinda do exterior (compressor) e as setas

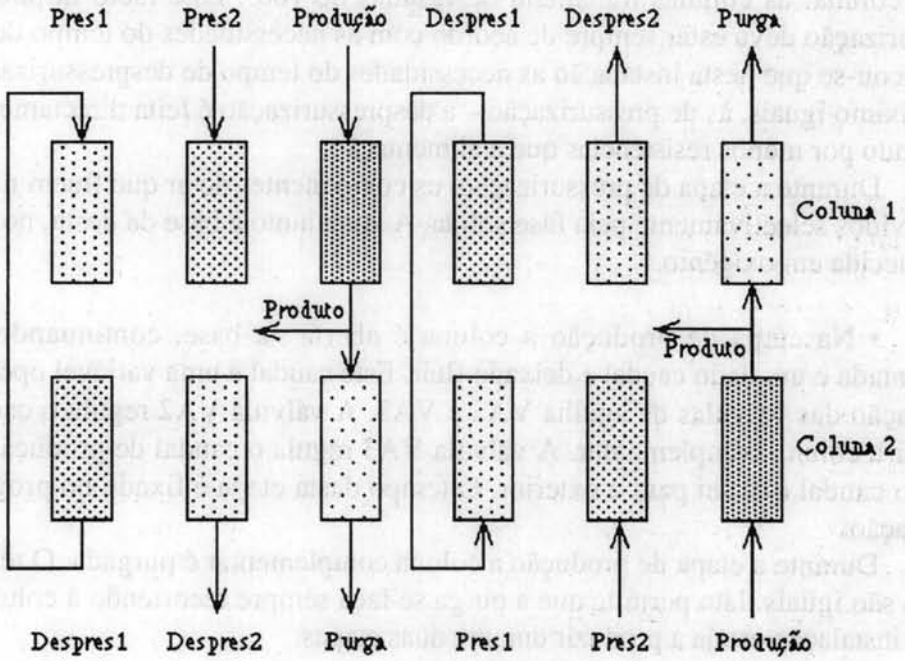


Figura 4.5 - Correntes de entrada e saida das colunas durante as diferentes etapas.

de saida, correntes que deixam a coluna para o exterior. A densidade do cinzento nas colunas está relacionada com o estado de pressão das mesmas.

Esta figura pretende ilustrar a descrição funcional dos dois ciclos. No caso do ciclo de Skarstrom simples as etapas de igualização deverão ser omitidas.

2.1.1 Ciclo de Skarstrom ou de 4 passos

O ciclo de Skarstrom é constituido por quatro etapas:

Coluna 1	Coluna 2
Pressurização	Despressurização
Produção	Purga
Despressurização	Pressurização
Purga	Produção

• Na etapa de pressurização o ar é admitido na coluna e a pressão é deixada subir. A pressão máxima é imposta pelo manorredutor M1. *À priori* é reservado um certo tempo (tempo de pressurização) para esta etapa, que se espera ser maior ou igual ao necessário para se atingir a pressão final. Este tempo é uma variável operatória que deverá ser introduzida no programa de gestão. A velocidade de subida da pressão tem como limite a capacidade do compressor, reduzida por todas as resistências impostas pelos instrumentos na zona da alimentação (figura 4.1). A velocidade pode, no entanto, ser reduzida pelo uso da válvula de agulha VA1. Verificou-se ser necessário um mínimo de 50 s para a pressurização das colunas de maior diâmetro e de 10 s para as colunas de menor diâmetro (válvula VA1 toda aberta).

Durante a etapa de pressurização duma coluna tem lugar a etapa de despressurização da outra coluna: as colunas trabalham desfasadas de 180°. Este facto implica que o tempo de pressurização deva estar sempre de acordo com as necessidades do tempo de despressurização. Verificou-se que nesta instalação as necessidades do tempo de despressurização eram menores, no máximo iguais, às de pressurização – a despressurização é feita directamente para o exterior, passando por menos resistências que a alimentação.

Durante a etapa de pressurização, os componentes do ar que fluem na coluna vão sendo advorvidos selectivamente pela fase sólida. A zona junto à base da desta, no final da etapa, fica enriquecida em oxigénio.

• Na etapa de produção a coluna é aberta na base, continuando no entanto a ser alimentada e um dado caudal é deixado fluir. Este caudal é uma variável operatória imposta por regulação das válvulas de agulha VA2 e VA3. A válvula VA2 regula o caudal desviado para purgar a coluna complementar. A válvula VA3 regula o caudal de produção da instalação, ou seja, o caudal que sai para o exterior. O tempo desta etapa é fixado no programa de gestão da instalação.

Durante a etapa de produção a coluna complementar é purgada. O tempo de produção e purga são iguais. Isto permite que a purga se faça sempre recorrendo à coluna complementar e que a instalação esteja a produzir durante duas etapas.

Durante esta etapa a fase gasosa continua a fluir na coluna, sofrendo adsorsão selectiva pela fase sólida. Eventualmente a fase sólida já não é capaz de retirar todo o azoto necessário e a concentração de oxigénio à saida da coluna começa a baixar, terminando a etapa de produção.

• Na etapa de despressurização a alimentação à coluna é cortada, sendo fechada a base. A coluna é deixada despressurizar pelo topo, em contracorrente, para o exterior.

Nesta etapa dá-se a dessorção de grande parte do azoto adsorvido na fase sólida durante as etapas anteriores (o abaixamento da pressão total traz consigo o abaixamento da pressão parcial de azoto na fase gasosa).

• Na etapa de purga, uma corrente de produto vinda da coluna complementar é admitida pela base, fluindo em contracorrente.

Nesta etapa a pressão parcial do azoto baixa ainda mais, com a entrada de uma corrente rica em oxigénio, dando-se a dessorção de mais azoto.

2.2.2 Ciclo de Skarstrom com igualização parcial (6 passos)

O ciclo de Skarstrom com igualização é constituido por 6 etapas:

Coluna 1	Coluna 2
Pressurização1	Despressurização1
Pressurização2	Despressurização2
Produção	Purga
Despressurização1	Pressurização1
Despressurização2	Pressurização2
Purga	Produção

• A primeira etapa de pressurização (Pressurização1) é feita recorrendo à primeira etapa de despressurização (Despressurização1) da coluna complementar: elas trabalham desfasadas de 180°. Trata-se pois de uma igualização. O tempo para esta etapa é uma variável operatória que deverá ser introduzida no programa de gestão. Uma igualização parcial pode ser obtida variando o tempo reservado a esta etapa. A velocidade de igualização pode ser regulada através da válvula de agulha VA5. Pelo facto das resistências existentes no circuito de igualização serem muitas (figura 4.1) e a força directriz diminuir rapidamente (a pressurização duma coluna corresponde à despressurização da outra), a igualização total é uma operação lenta.

A igualização trás ao desempenho da AMP duas vantagens: a energia mecânica dispendida por ciclo diminui e a recuperação aumenta. O consumo de energia de compressão diminui porque parte da energia de despressurização, que seria despredíçada é agora reciclada para a coluna complementar.

A recuperação aumenta na medida em que a pressurização está a ser feita, em princípio, com uma corrente mais rica em oxigénio que a da alimentação. Logo que isto não seja verdade a igualização deverá terminar.

As etapas de pressurização, produção, despressurização e purga, são idênticas às do ciclo de Skarstrom simples.

2.2 Interface instrumentos/sistema de gestão

Para tornar efectivo o programa de gestão da instalação laboratorial são necessárias duas coisas: um suporte onde ele possa correr (o computador) e uma interface que faça a ligação aos diferentes instrumentos, quer para leitura quer para comando.

A interface computador/instrumentos deverá ser capaz de traduzir os sinais eléctricos vindos do exterior, em sinais eléctricos compreensiveis pelo computador e vice-versa. Os sinais analógicos, ou niveis de tensão, que aparecem na interface como *inputs* são traduzidos para binário (0 - 5 volt). A operação inversa deverá ainda ser possivel: traduzir um sinal binário vindo do computador em analógico, a enviar para o exterior. Conforme o grau de resolução da interface, ela pode partir os sinais de tensão em X bits, a que correspondem 2^x niveis de tensão identificados ou enviados. A interface aparece assim como uma unidade de identificação/envio de niveis de tensão. Mas nem sempre estamos interessados na leitura ou envio de sinais analógicos, sempre bastante complexos. Por vezes basta-nos saber ou enviar um sinal digital: 0 ou 1. A abertura e fecho de uma válvula on/off é um caso típico. Nestas circunstâncias deveremos usar as portas da interface especialmente destinadas a este fim: portas digitais. Por serem muito mais próximas do modo de funcionamento do computador, a sua complexidade é muito menor.

A interface computador/instrumentos usada (Data Translation DT2805 e a terminadora DT707-T) possui duas portas digitais de 8 canais cada, 8 canais de leitura analógica e 2 de envio, todos de 12 bits. Cada porta digital pode ser seleccionada independentemente da outra como de leitura ou envio [Data Translation].

Os diferentes canais da interface foram ligados aos instrumentos da instalação do seguinte modo:

- Onze dos dezasseis canais digitais foram usados para o comando das válvulas solenóide on/off. Seleccionaram-se assim ambas as portas para envio. A interface não actua directamente as válvulas mas triaques, através de relés ópticos. São os triaques que abrem ou fecham o circuito. Os dispositivos electrónicos necessários a esta função encontram-se numa outra interface, construída à medida, que serve ainda de fonte de alimentação das válvulas.
- A leitura dos cinco transdutores de caudal mássico é feita através de cinco dos oito canais analógicos de leitura disponíveis. Estes canais trabalham com uma tensão de entrada variando entre 0 e 10 volt. O sinal de saída dos transdutores mássicos é de 0-5 volt. Assim teve de ser construido um amplificador de sinal, pois de outra maneira estariamos a perder metade da resolução para estes transdutores; conjuntamente com o amplificador foi colocada a fonte de alimentação, constituindo este grupo uma unidade de interface.
- A leitura dos dois transdutores de pressão é feita através de dois dos restantes três canais analógicos de leitura disponíveis. Do mesmo modo que para os transdutores de caudal mássico, a saida dos transdutores de pressão é de 0-5 volt. Entretanto, por dificuldades técnicas, não foi possivel amplificar o sinal dos trandutores de pressão. A perda de resolução, embora real, não apresenta uma limitação séria. Ela é ainda de 0.005 bar $(=2\times(1/2^{12}\times 10\text{ bar}))$ para transdutores que operam entre 0 e 10 bar relativos.
- Os cinco termopares foram ligados a uma outra interface (Data Translation DT2811 e a terminadora DT752), visto a primeira já não dispor de canais analógicos suficientes. Ela opera sobre um outro computador, com um programa de gestão independente, desenvolvido unicamente para este fim. Esta interface (a placa terminadora) vem já equipada com uma fonte fria pré-programada para diferentes tipos de termopares, incluindo o tipo T usado neste trabalho. A fonte fria faz a compensação dos termopares para a temperatura ambiente. Possui

ainda uma série de amplificadores de sinal, por *hardware* e por *software*, muito uteis para este tipo de aplicação.

• Os dois canais analógicos de envio não foram usados.

Um computador pessoal, como o usado neste trabalho, possui portas ou interfaces ditas série e paralela. As paralelas são normalmente usadas na ligação à impressora. As portas série servem para comunicar com outros computadores ou instrumentos compativeis. A comunicação é feita em binário, em que cada bit é enviado/recebido em série.

O espectrómetro de massa usado, Dataquad da Spectramass, possui uma porta série RS232. A comunicação com este instrumento faz-se, pois, através desta.

3. Programa de gestão

No programa, o nome das etapas refere-se à coluna 1.

O programa desenvolvido (PSA) para a gestão da instalação experimental de AMP, foi escrito em Quick Basic 4.5 da Microsoft.

Como objectivos para o seu desenvolvimento contam-se:

• Automatização completa da instalação experimental no tocante a aquisição e comando;
• Monitorização em linha de toda a instalação;
• Facilidade de utilização;
• Versatilidade;
• Desenvolvimento de forma modular de modo a tornar simples futuras modificações.

O programa desenvolve-se em duas áreas distintas: calibração e teste dos instrumentos e introdução dos dados por um lado e gestão e monitorização da experiência por outro.

Depois da apresentação (figura 4.6) segue-se o **menu principal** contendo as opções seguintes:

1 - Calibração dos transdutores de pressão;
2 - Calibração dos transdutores de caudal mássico;
3 - Calibração do espectrómetro de massa;
4 - Menu operacional;
5 - Terminar.

A calibração dos transdutores (de pressão e de caudal mássico) é feita assumindo que a curva de calibração é uma recta com ordenada na origem. Sendo assim, apenas é feita a calibração por software do sinal medido à máxima capacidade do transdutor. Por exemplo, se o transdutor de pressão à pressão máxima (10 bar relativa) debita 4.9 volt, devendo debitar 5.0 volt, o programa corrige automaticamente e grava a calibração feita.

O outro instrumento que necessita de calibração é o espectrómetro de massa. A sua calibração é, além de muito mais complexa, sempre indispensável. O espectrómetro de massa usado está imediatamente preparado para análises qualitativas. As análises quantitativas dependem do tipo de amostra a analisar, da forma como é introduzida, da pressão total da câmara e do estado dos filamentos. Entretanto depois de calibrado, o fabricante garante uma linearidade da calibração com um erro inferior a 1%. A descrição desta calibração é feita no ponto 4.4.

A calibração dos termopares foi feita para a gama de temperaturas de operação destes (15 a 40°C) recorrendo a um termómetro de mercúrio e um copo de água a duas temperaturas: 18 e 40°C. Esta calibração foi registada directamente sobre o código do programa especialmente desenvolvido para a monitorização das temperaturas.

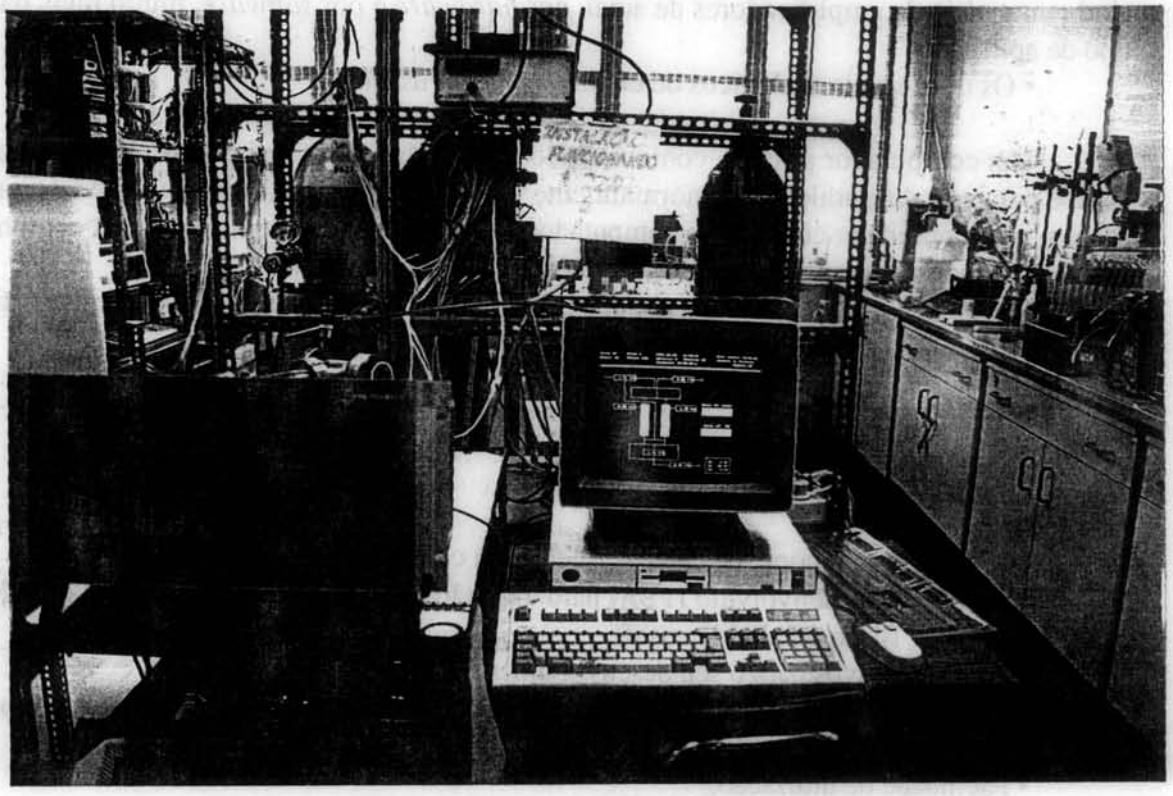


Figura 4.6 - Instalação de AMP e programa de gestão

Feitas as calibrações, as constantes de calibração são armazenadas num ficheiro especial, `CALIBRAC.AO` escrito em formato ASCII, juntamente com a data correspondente.

A seleção do menu operacional, desencadeia uma série de acções:

- Testa se o espectrómetro de massa está ligado e selecciona neste o modo *"peak select"*;
- Testa se a data contida no ficheiro CALIBRAC.AO é a do dia;
- Carrega os vectores contendo as figuras necessárias à animação do monitor;
- Testa o espectrómetro de massa quanto a,
  - i -Filamento: se está ligado e qual;
  - ii - Selecção correcta dos canais de leitura;
  - iii - Selecção correcta das massas atómicas;
  - iv - Precisão seleccionada;
  - v - Detector seleccionado (copo de Faraday ou SEM).
- Abre um ficheiro onde coloca todos os dados referentes às opções usadas no espectrómetro de massa. O nome do ficheiro contém, ele mesmo, a data da experência; o nome, que é gerado automaticamente, tem o formato: AA-MM-DD.xxx (A-ano, M-mês e D-dia). A extensão (xxx) é atribuída de forma sucessiva, à medida que novos ficheiros vão sendo criados: 1, 2, ... até um máximo de 999.

Os testes não passados são assinalados e são afixadas instruções para a sua correcção. Um sinal sonoro chama a atenção do operador.

O formato do cabeçalho do ficheiro aberto é o seguinte:

Linha 1 - tempo total do ciclo (s), tempo de pressurização1 (s), tempo de pressurização2 (s), e local da análise da composição (produção ou purga).

Linha 2 - Detector usado em cada canal

Linha 3 - Nome das variáveis a serem escritas a partir da linha 5: tempo parcial (s), pressão relativa P1 e P2 (bar), caudais F1, F2, F3 e F4 (l_n/min), percentagem de azoto, oxigénio e argon e se pedida também a percentagem de hélio.

Linha 4 - Volume de hélio injectado + comentários, se pedido.

Todos os números são escritos em binário, aumentando a rapidez de escrita e diminuindo o tamanho dos ficheiros gerados. Um programa de leitura foi escrito, LER, capaz de ler estes ficheiros e gerar os correspondentes, escritos em ASCII. Este formato pode ser lido, posteriormente, por qualquer programa comercial de tratamento de dados (Excel, Cricket Graph, DeltaGraph, etc.)

Após a escrita deste cabeçalho no ficheiro de trabalho, o programa faz a leitura dos ganhos das pressões parciais e testa se a pressão total na câmara do espectrómetro de massa é superior a 10^{-4} torr. Este último teste é muito importante, pois a pressões superiores o filamento inicia um processo de degradação acelerado, além de as respostas às pressões parciais deixarem de ser lineares, como faz notar o fabricante [Spectramass, 1988]. A falha neste teste implica, além de uma mensagem de erro acompanhada de sinal sonoro, o desligar imediato do filamento e aborta a experiência. Em todos os casos de abortagem previstos, exeptuam-se portanto falhas de corrente e similares, fica registado no ficheiro de trabalho a razão e hora daquelas.

Depois de todos os passos acima descritos serem cumpridos, aparece-nos o **menu operacional**. Este é constituido pelas opções:

1 - Dados iniciais;
2 - Esquema da instalação;
3 - Leitura gráfica;
4 - Leitura digital;
5 - Experiência "Tracer".

Dados iniciais - Esta opção é ainda um menu. No início de cada nova experiência são atribuidos valores por omissão a:

- Tempo total de um ciclo (s); valor por omissão 60 s;
- Tempo de pressurização1 (s) – tempo da pressurização por igualização –; valor por omissão 0 s;
- Tempo de pressurização2 (s) – pressurização com a alimentação –; valor por omissão 10 s;
- Número total de ciclos; valor por omissão 10;
- Set-point do caudal de purga (l_n/min); valor por omissão 1 l_n/min;
- Análise na Produção/Purga; dado por omissão Produção;
- Registo em disco ON/OFF; dado por omissão ON.

Estes valores por omissão ficam, neste menu, disponiveis para serem modificados. Faz-se notar que os tempos acima mencionados, definem de forma inequivoca os tempos de todas as etapas de um ciclo (vide ponto 2.1).

O *número de ciclos*, que é possivel seleccionar em multiplos de 10, define à priori o número de ciclos que queremos que a experiência dure. Ao fim desse tempo o programa fecha todas as válvulas da instalação e o ficheiro de trabalho e emite um sinal sonoro de aviso. A interrupção da experiência é, no entanto, possivel a qualquer momento. Também aqui o programa fecha de todas as válvulas e o ficheiro de trabalho, mas não emite sinal sonoro.

A opção de *Set-point do caudal de purga*, embora disponível, só se tornará efectiva assim que um controlador de caudal mássico substitua a actual válvula de agulha (VA2) e transdutor de caudal mássico (F2) existentes. Esta hipótese é discutida mais tarde.

O presente programa prevê ainda a possibilidade de estarmos interessados, não em registar a composição do produto mas do escape atmosférico, aqui designado por *análise da*

purga. Efectivamente, o escape atmosférico junta as correntes de despressurização e purgado. Não existe nenhuma modificação na sequência de operações por acção desta opção. Ela é necessária apenas para registo no ficheiro de trabalho (Linha 1).

Por vezes podemos pretender suspender o registo em disco dos resultados duma experiência. Esta opção é-nos dada, embora no decurso da experiência possamos sempre reiniciar/terminar o seu registo através da tecla de função F4.

Acabamos de descrever o menu de entrada dos dados. Prossigamos agora com as opções seguintes do menu operacional:

O *Esquema da instalação* é a representação dinâmica, esquemática, a cores, da instalação laboratorial (figura 4.7), com todas as válvulas abertas e fechadas, circuito do gás, variações dos ciclos, etc.. É uma forma pobre de monitorização da experiência, embora muito elucidativa de como o processo se desenvolve.

Leitura gráfica é a representação em três gráficos distintos, do evoluir, em cada ciclo, das pressões (P1 e P2), dos caudais mássicos (F1.1/F1.2, F2 e F3) e das concentrações de azoto, oxigénio e argon. É uma forma mais rica de monitorização gráfica da evolução da experiência (figura 4.8).

Leitura digital é a representação digital das pressões, caudais e concentrações, medidos nas diferentes partes da instalação em cada instante. É talvez a forma mais precisa de observar a experiência. Perde-se aqui, entretanto, a visão de conjunto – figura 4.9.

Como dicutiremos mais tarde é possível aceder sucessivamente a cada uma destas formas de monitorização da experência, a partir de cada uma delas. A experiência arranca com qualquer uma destas opções, mas não fica condicionada a forma de monitorização. Existe sempre a possibilidade de, utilizando as teclas de função do computador, mudar de monitores no decurso de uma experiência. Iremos ainda ver que existe uma outra forma de apresentação, *história das concentrações*, disponível a partir das duas últimas formas de monitorização, *Leitura gráfica e Leitura digital*. Trata-se da média por ciclo das concentrações dos diferentes gases: azoto, oxigénio e argon (figura 4.10).

A última opção do menu operacional é *"Tracer"*. Para uma descrição mais completa da instalação laboratorial, poderá convir fazer um estudo da sua hidrodinâmica. Esta opção serve precisamente este propósito. Injecções de hélio poderão ser feitas em diferentes locais. Registada a quantidade injectada e tendo o evoluir da concentração de hélio, podemos realizar o referido estudo. A selecção desta opção implica o preenchimento num menu da quantidade injectada, que será gravado no ficheiro de trabalho e o accionamento do canal do espectrómetro de massa correspondente à massa atómica 4.

A leitura das temperatura é feita num segundo computador. O programa de gestão deste, também chamado `PSA`, tem uma apresentação digital das temperaturas lidas e faz o seu registo em disco, sob o formato ASCII. Os programas deverão arrancar simultâneamente em ambos os computadores. A necessidade da introdução de um segundo computador prende-se com o facto de ser necessária a gestão de mais uma interface (a primeira não dispunha de mais canais analógicos), gestão essa que o primeiro computador já não tinha capacidade de fazer. Esta situação surge também porque inicialmente não tinha sido prevista a realização de experiências não isotérmicas.

Convém ainda dizer que se pode aceder sempre a um *help em linha* carregando na tecla de função F1, até ao início da experiência. Esta função torna virtualmente dispensável qualquer manual. No decorrer da experiência a função *help*, além de se tornar dispensável, a existir iria interferir com a gestão da experiência (lembremos que o computador é um 8086) como se tornará claro mais tarde.

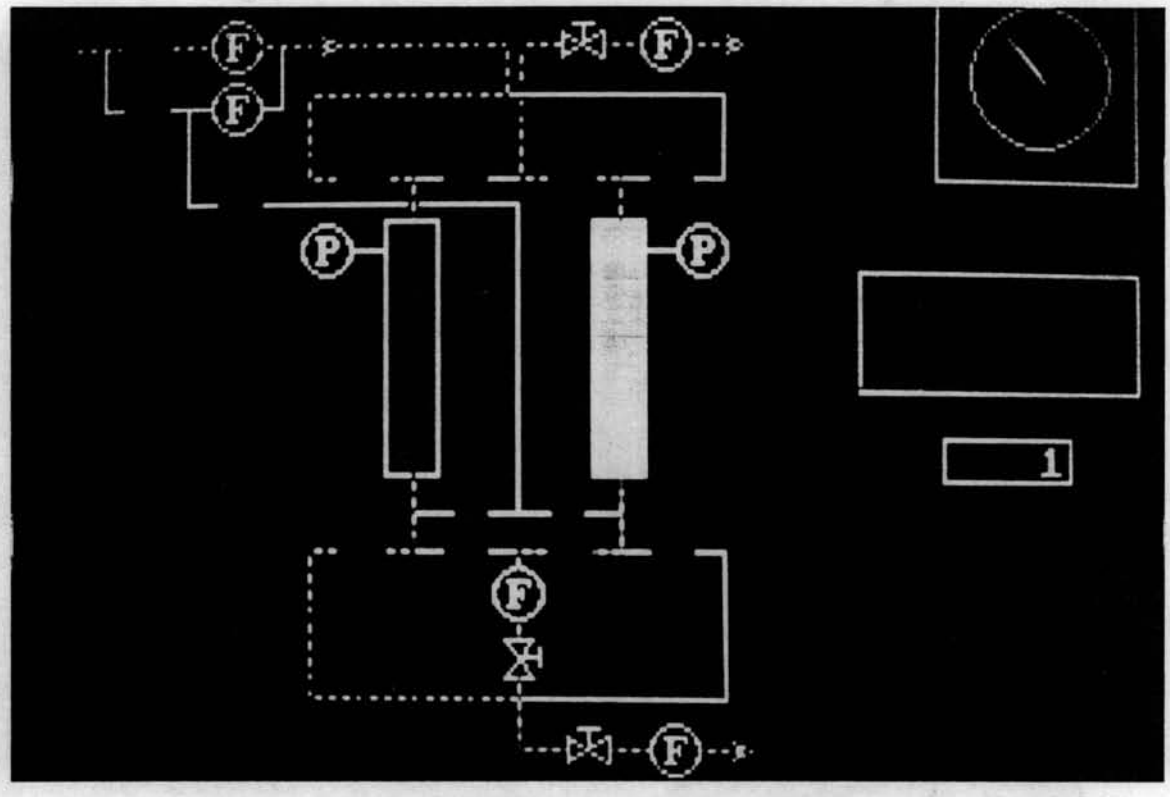


Figura 4.7 - Monitor "Esquema da instalação.

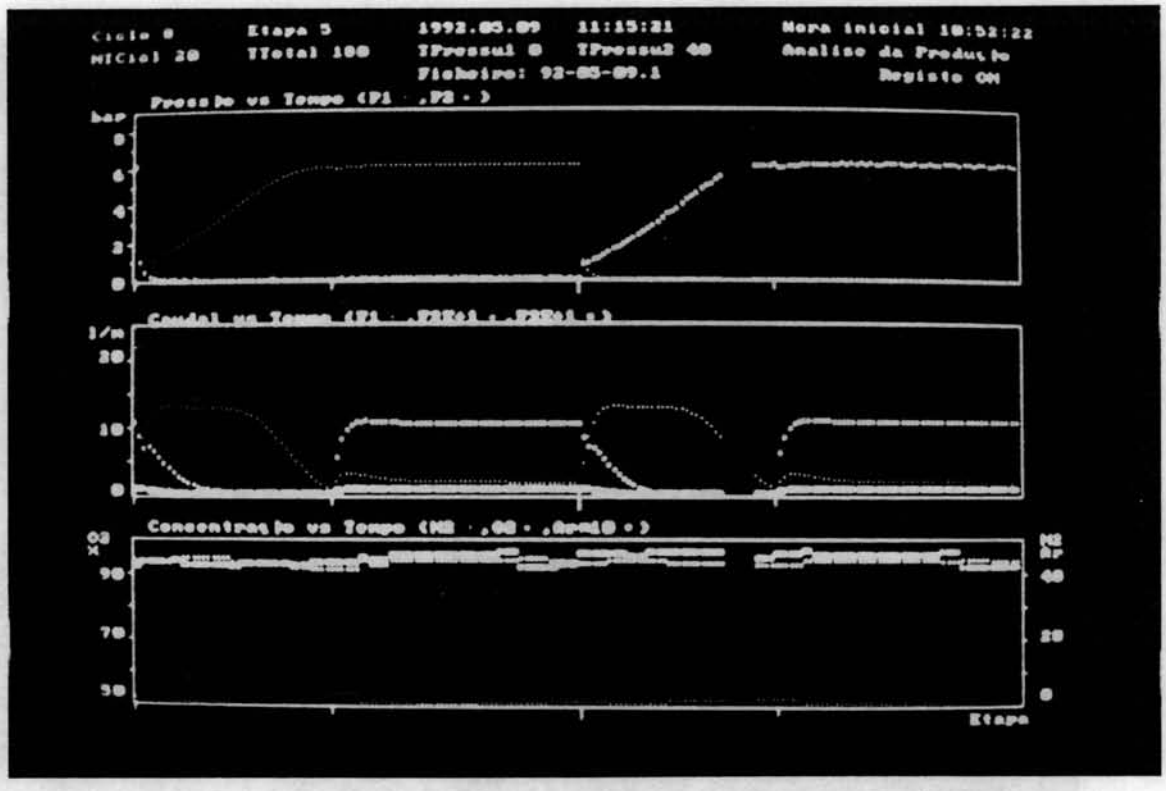


Figura 4.8 - Monitor "Leitura gráfica"

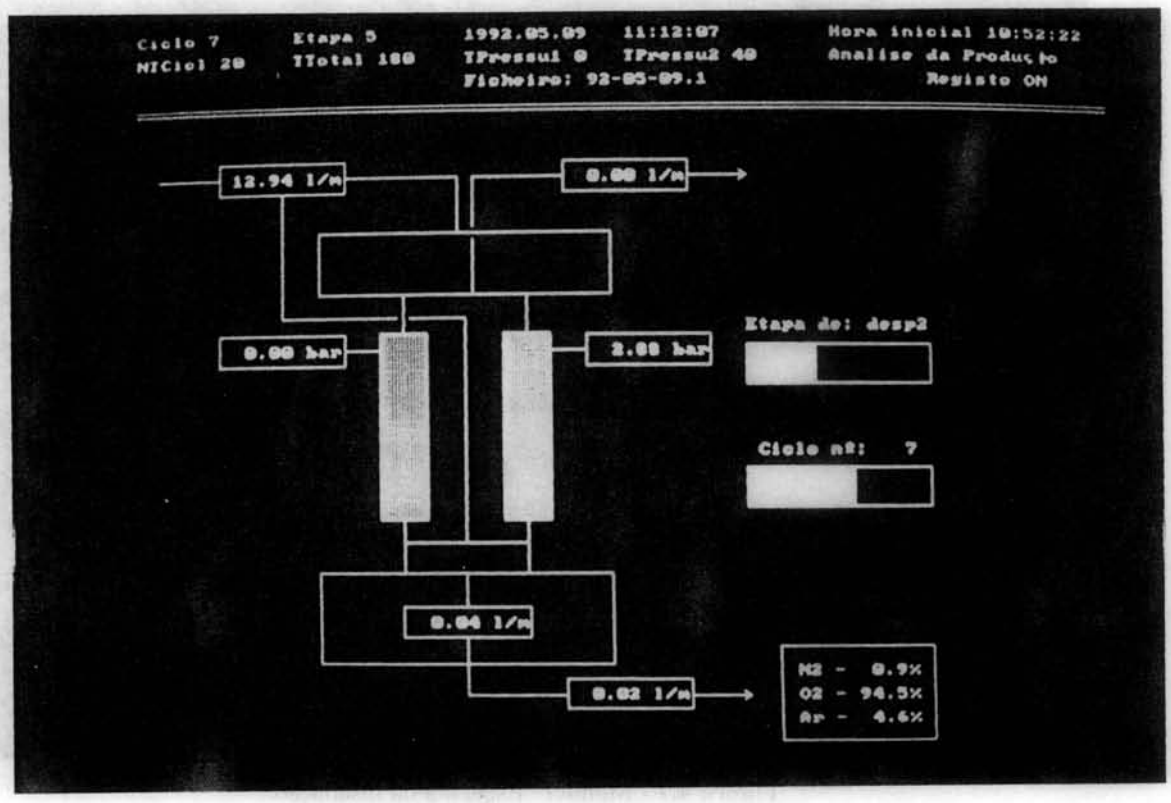


Figura 4.9 - Monitor "Leitura digital"

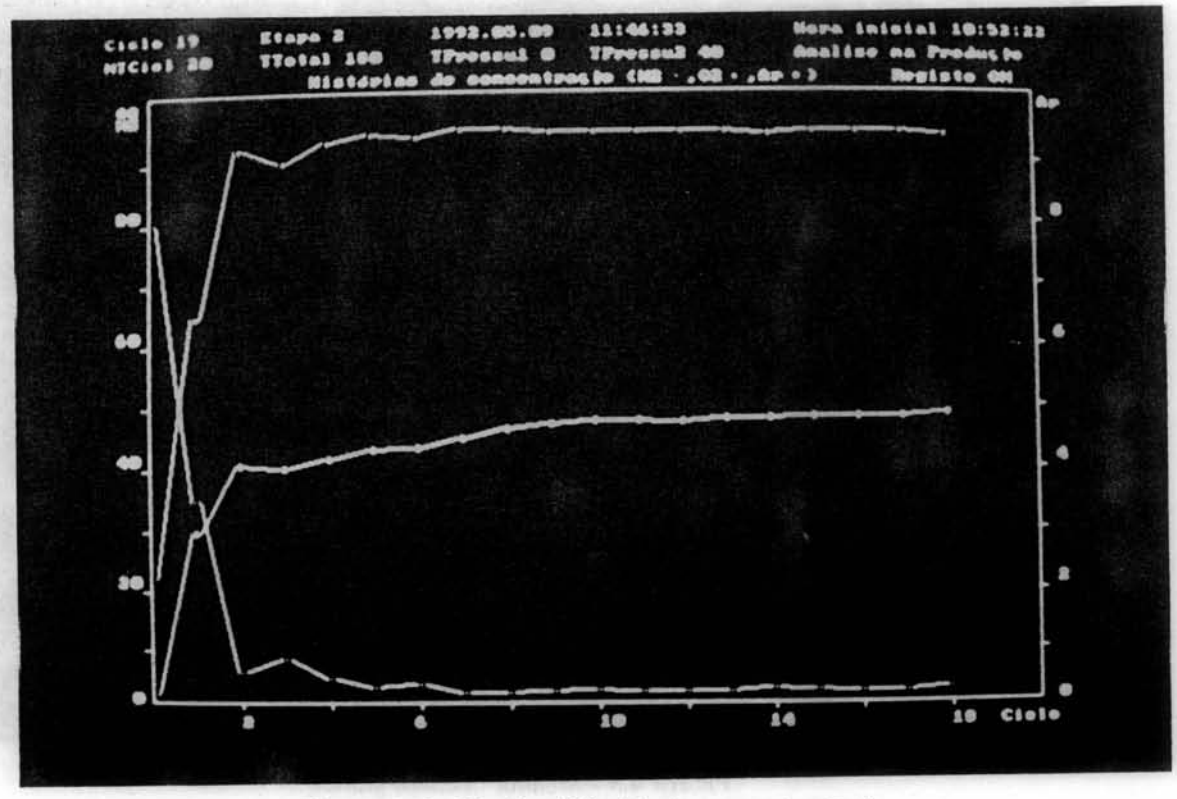


Figura 4.10 - Monitor "História das concentrações"

Outros erros, não directamente relacionados com a gestão da experiência estão também previstos, tais como: disco cheio, erro de leitura de ficheiro, etc.

A tecla ESC permite-nos voltar ao menu imediatamente anterior.

3.1 Durante a experiência

Este programa foi desenvolvido de forma a fazer todas as leituras dos medidores de pressão, de caudal mássico e espectrómetro de massa e a desenvolver as acções de comando das válvulas, escrita no disco e actualização do écran, em unidades estanques de um segundo cada.

Uma série de testes ao funcionamento da experiência e do programa, descritos a seguir, bem assim como a leitura das teclas de função (`Fx`) são feitas nestas unidades de tempo. Estes testes, desde que positivos, levam sempre à suspensão da experiência, emissão de uma mensagem de erro e sinal sonoro, fecho de todas as válvulas, desligar do filamento e registo da ocorrência no ficheiro de trabalho. Podem ainda desenvolver outras acções. Os testes realizados são os seguintes:

i - Verificação do correcto accionamento das válvulas;

ii - Testa se a pressão total na câmara do espectrómetro de massa é superior a 10^{-4} torr;

iii - Testa, cada 2 segundos, se qualquer das pressões parciais sofreu uma variação relativa superior a 20% ;

iv - Testa se a pressão nas colunas é superior a 10 bar.

As teclas definidas são as seguintes (todas as outras são desactivadas no arranque da experiência): `F1`, `F2`, `F3`, `F4` e `ENTER`. Elas produzem as seguintes alterações ao curso normal do programa:

`F1` - Se seleccionarmos a opção 2 (*Esquema da instalação*) no menu operacional, podemos agora aceder à *Leitura gráfica* pressionando esta tecla. Se estivermos na *Leitura gráfica*, ou na *Leitura digital* podemos aceder ao *Esquema da instalação* através desta tecla. O caminho contrário é também acessível através desta mesma tecla (*toggle key*).

Esta função só está disponível durante a etapa de pressurização da coluna número 1 e uma única vez por ciclo. Isto acontece porque o *Esquema da instalação* é um écran gráfico, a cores e a sua construção demora mais de um segundo, impedindo o registo dos correspondentes valores experimentais nessa unidade de tempo e a placa gráfica do computador (MCGA) não permite guardar monitores em *background*.

`F2` - Permite-nos mudar entre a *Leitura gráfica* e a *Leitura digital*.

`F3` - Permite-nos mudar entre a *Leitura gráfica/História das concentrações* e entre a *Leitura digital/História das concentrações*.

`F4` - Liga/Desliga o registo dos valores experimentais no disco.

`ENTER` - Termina a experiência e volta ao menu principal.

Na figura 4.11 esquematiza-se a acção das diferentes teclas (`F1`, `F2` e `F3`) sobre os monitores de monitorização da experiência.

Embora todos os monitores, exepto o *Esquema da instalação*, sejam monocromáticos, eles são monitores gráficos de alta resolução. Mudanças entre eles obrigam a novas reconstruções do monitor que, se feitas na proximidade imediata do momento de mudança de etapa e, portanto, do accionamento das válvulas, podem interferir com este. Se assim acontecer, a sequência de accionamento das válvulas é alterada e a experiência aborta. Para protecção, não é permitido mudar de monitor nos três seguntos anteriores e posteriores a uma mudança de etapa.

De forma diferente da leitura dos transdutores de pressão, de caudal mássico ou dos termopares, a leitura das concentrações ou pressões parciais no espectrómetro de massa faz-se

em duas etapas. Neste espectrómetro, uma pressão parcial, o número, é constituído por uma mantissa e um expoente (ganho). Estes constituem duas instruções de leitura independentes: o programa envia primeiro, via RS232, o pedido de leitura, espera até ao segundo seguinte (o tempo da comunicação é cerca de 0.6 s) e recolhe a resposta [Spectramass, 1988]. Assim, não é possível fazer uma leitura da concentração cada segundo, uma vez que o programa só dispõe ou da mantissa ou do expoente das pressões parciais, mas nunca dos dois simultaneamente. Ao contrário, é lido alternativamente a mantissa e o expoente (ganho) e reconstituido o número pressão parcial. Assim temos uma nova leitura efectiva todos os dois segundos. Uma reconstrução é, no entanto, feita todos os segundos, ora com a mantissa ora com o expoente da leitura anterior. Embora este procedimento tenha provado a sua utilidade, por vezes, quando uma pressão parcial passa de 9.9×10^{-x} para $1.0\times10^{-x+1}$ ou vice versa, pode criar alguns problemas: a reconstrução usou, por exemplo, a mantissa da leitura anterior 9.9 e o ganho actual 10^{-6}, obtendo a pressão parcial 9.9×10^{-6}, para $x=-7$, o que é obviamente incorrecto.

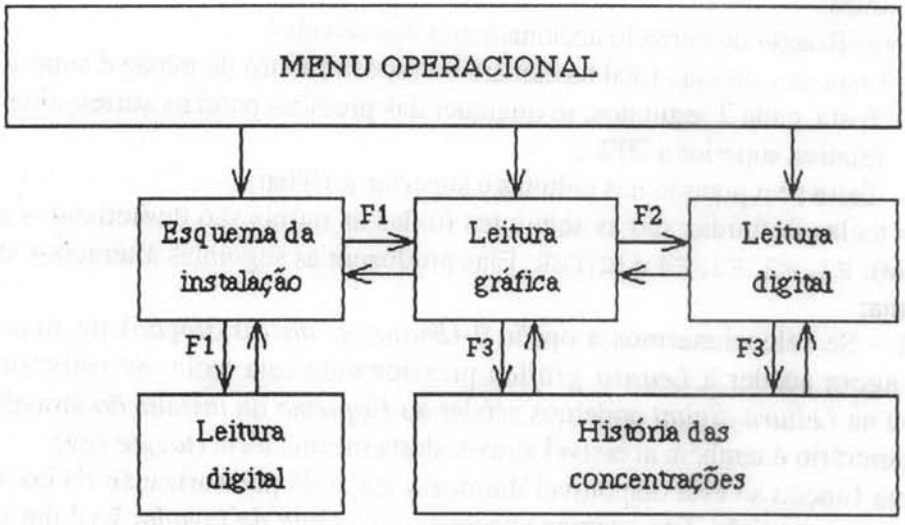


Figura 4.11 - Diagrama das acções das teclas de função `F1`, `F2` e `F3`.

Esta reconstrução é, no entanto, prontamente corrigida. Situações destas, embora tenham surgido nas experiências realizadas, são um acontecimento relativamente raro e facilmente identificável. É ainda de notar que um varrimento completo às pressões parciais seleccionadas no espectrómetro varia entre 20 e 25 s. As massas atómicas varridas são: 0, que significa pressão total aproximada da câmara, 28 para o azoto, 32 para o oxigénio e 40 para o argon. A leitura da pressão total é importante porque permite a protecção do filamento e garante a linearidade dos resultados.

Depois de efectuadas as diferentes leituras, o programa procede à sua correcção pelos factores de calibração determinados e grava-as em disco.

As válvulas solenoide são actuadas em todas as mudanças de etapa.

Finalmente, falta mencionar que os ficheiros que constituem o programa PSA são os seguintes:

- `PSA.EXE`;
- `ECRAN.FIG`, `COR1.FIG`, `COR2.FIG`, `COR3.FIG`, `COR4.FIG`, `COR5.FIG`, `COR6.FIG`, `VALV.FIG`, `VALVA.FIG` e `CARA1.FIG`;

– CALIBRAC.AO.

O programa faz ainda uso do ficheiro FIND.EXE do DOS.

Os ficheiros com extensão "FIG", são vectores que contêm as diferentes figuras usadas no "output" do programa para o monitor.

4. Notas sobre a instalação laboratorial

4.1 Oscilação dos caudais de purga e de produção e variação da pressão ao longo da etapa de produção

Os caudais de purga e produção da instalação são regulados por duas válvulas de agulha de precisão (VA 2 e VA3). Porque a pressão na etapa de produção de cada coluna varia um pouco ao longo do ciclo (vide capítulo V), assim variam os caudais regulados por estas válvulas. A variação da pressão prende-se com o facto de o instrumento usado para a estabelecer e manter constante (um manorredutor) não ser um instrumento de precisão e sofrer a influência da variação periódica da pressão vinda do compressor (≈ 250 mbar) que corresponde ao enchimento/esvaziamento do depósito de ar. Além disso, o caudal de ar solicitado pela coluna que se encontra a produzir, vai diminuindo ao longo desta etapa. Porque a resistência ao escoamento do ar, desde o manorredutor até à entrada da coluna, ainda é razoável, a queda de pressão provocada é significativa e diminui com a diminuição do caudal solicitado pela coluna em produção. Este fenómeno é equivalente a dizer que a pressão à entrada da coluna aumenta, com a diminuição do caudal por esta solicitado. Este efeito é mais significativo nas colunas de maior diâmetro.

Como solução deste problema propomos a utilização de controladores de pressão à entrada das colunas e a utilização de um compressor de maior débito, quando operando com as colunas grossas. Além de resolver os problemas acima apontados, permitiria a realização de experiências onde a curva de pressurização e despressurização fosse desenhada *à priori*.

4.2 Atraso no tempo de resposta das concentrações

O atraso de tempo da resposta do espectrómetro de massa quando mede a composição do gás à saida da coluna na etapa de produção, pode ser estimada adicionando os seguintes atrasos:

1 - Tempo para o gás chegar ao capilar de pesca do espectrómetro;

2 - Renovação do gás na câmara do espectrómetro até ficar em equilíbrio com o gás a analisar;

3 - Tempo de varrimento das massas em análise.

O comprimento equivalente do tubo que une a base da coluna até ao capilar de pesca é de cerca de 1.5 m, sendo o diâmetro interno de 6 mm. O atraso pode agora ser obtido usando a expressão:

$$\Delta t = \frac{1.5 \times \left(3 \times 10^{-3}\right)^2 \times \pi}{\phi_v / 60} \times 1000 \qquad (4.1)$$

sendo ϕ_v o débito volúmico em l/min e Δt o atraso em segundos.

O tempo de renovação da atmosfera dentro da câmara mais o tempo de varrimento, pode ser estimado registando o tempo que o espectrómetro de massa leva a, estando inicialmente em equilíbrio com a composição atmosférica, atingir 86.6% de oxigénio (correspondente a 95% do valor da resposta final), com a composição da garrafa de calibração (composição: 5.00% de azoto, 90.00% de oxigénio e 5.00% de argon). Este tempo varia entre 30 e 45 s, dependendo da abertura da *leak-valve* do espectrómetro de massa.

4.3 Humidade

Verificou-se ser este um factor de capital importância no desempenho do sistema de AMP. A coluna de desumidificação, bem assim como os filtros, são necessários para a secagem do ar admitido ao sistema. O sistema baixa rapidamente o seu desempenho se entrar humidade nas colunas. Isto explica-se pelo facto da água ser muito mais adsorvida no zeólito 5A que qualquer outro componente do ar.

4.4 Calibração do espectrómetro de massa

Num espectrómetro de massa, a corrente iónica chegada ao detector, correspondente a uma determinada razão massa/carga eléctrica, é proporcional à pressão parcial do ou dos compostos que lhe deram origem, mas também à sua maior ou menor facilidade de ionização [Spectramass, 1988]. Por sua vez, a percentagem e tipo de ionização tem a ver com a energia dos electrões gerados pelo filamento da cabeça de ionização. Os filamentos não têm um comportamento uniforme entre eles nem ao longo do tempo. Por seu lado, a pressão parcial dos compostos na câmara é proporcional à concentração destes no local em que a amostragem é feita, mas também à difusividade destes através do capilar e *leak valve*, através dos quais se faz o transporte destes desde o exterior até à câmara do espectrómetro que trabalha a uma pressão próxima de 10^{-6} mbar. Por todas estas razões é necessário fazer a calibração do espectrómetro de massa e fazê-la periodicamente.

O fabricante recomenda que se use uma garrafa com uma mistura de composição próxima da de trabalho. Um só ponto de calibração é suficiente, ainda segundo o fabricante, porque o erro de linearidade da resposta é inferior a 1%. Em todo o caso usaram-se duas garrafas com as seguintes misturas de calibração; composição em azoto, oxigénio e argon: 78.00%, 20.00%, 2.00% e 5.00%, 90.00%, 5.00%, respectivamente (percentagens molares).

Antes de se proceder à calibração do espectrómetro de massa, é necessário que este esteja convenientemente estabilizado e e a câmara desgasificada. Isto significa que se devem arrancar as bombas de vácuo do espectrómetro cerca de três dias antes das experiências começarem. No primeiro dia a *leak valve* deverá ser fechada e deixada assim até ao dia seguinte.

Nas paredes da câmara podem ficar adsorvidos diversos gases, mas sobretudo àgua, que se vão libertando ao longo do tempo, logo que a pressão baixe para a pressão de trabalho. Estes gases vão perturbar as leituras do espectrómetro, podendo criar um ruido de fundo muito elevado. Para evitar isto deve aquecer-se a câmara (p.ex. com manta de aquecimento) com a *leak valve* toda fechada, e deixar a pressão total baixar até valores inferiores a 10^{-7} mbar. Deste modo dá-se a dessorção da maior parte dos gases e vapores adsorvidos.

No segundo dia, depois de se regular convenientemente a *leak valve*, de modo a que a pressão dentro da câmara do espectrómetro seja ligeiramente inferior a 10^{-4} mbar: o limite superior é imposto pela linearidade da resposta e para que a vida do filamento não seja fortemente diminuida, enquanto o limite inferior tem a ver directamente com o tempo de

resposta do espectrómetro. A bomba turbo-molecular bombea cerca de 80 l/s à pressão de trabalho. O capilar de pesca das amostras está à pressão atmosférica. Isto significa uma expansão de $1/5\times10^{-8}$ vezes do gás a analisar, se for 5×10^{-8} bar a pressão estabelecida na câmara, ou seja, a bomba turbo-molecular é capaz de bombear apenas cerca de 2.4×10^{-3} l/min de gás à pressão atmosférica. Esta razão levou-nos a introduzir na *leak valve* um capilar de pesca, de 0.1 mm de diâmetro interno e cerca de 4 cm de comprimento. O tempo de resposta do espectrómetro de massa nestas condições e para uma pressão na câmara de cerca de 5×10^{-8} bar, é cerca de 20 a 30 s. A este tempo deverá acrescer-se o tempo de varrimento do espectrómetro, cerca de 20 a 25 s no caso de as massas seleccionadas corresponderem a: pressão total e pressões parciais de azoto, oxigénio e argon, massas: 0† , 28, 32 e 40.

Depois da desgasificação e regulação conveniente da *leak valve*, o filamento do espectrómetro de massa deverá ser ligado no fim do segundo dia. No terceiro dia o espectrómetro está preparado para ser calibrado. O gás da garrafa é admitido na entrada durante cerca de meia hora, ao fim da qual a composição na câmara do espectrómetro deverá estar em equilíbrio com a composição da garrafa. A calibração é agora feita do seguinte modo: selecciona-se a opção *Calibração do espectrómetro* no menu principal do programa de gestão da experiência. Este lê as pressões parciais correspondentes ao azoto, oxigénio e argon, uma vez por segundo, durante um dado tempo seleccionado pelo operador, ao fim do qual faz a média. De posse do valor de composição lido e do valor da composição da garrafa de calibração, o programa obtém as constantes de calibração para o azoto, oxigénio e argon. Estas constantes são gravadas no ficheiro `CALIBRAC.AO`. Pequenas oscilações na pressão total da câmara do espectrómetro conduzem, no entanto, a que a soma das pressões parciais da amostra (pressão total) também oscile do mesmo modo. Para corrigir esta dificuldade o programa faz uma conversão da composição da amostra, de pressões parciais para percentagens molares, onde a soma é sempre igual a 100%.

O erro da leitura do espectrómetro de massa usado é de cerca de 1 ponto percentual durante quatro dias. Durante a leitura da composição da garrafa de calibração e portanto durante cerca de 10 min, a leitura do espectrómetro oscila cerca de 0.5 pontos percentuais.

O espectrómetro é calibrado no primeiro dia de cada série de experiências e verificada a calibração no fim destas, normalmente quatro dias depois.

O espectrómetro foi sempre calibrado com agarrafa de composição 5.00%, 90.00%, 5.00%, em azoto, oxigénio e argon, respectivamente e confrontada com a composição da outra garrafa, estando o erro na composição dentro de 1 ponto percentual.

Por se trabalhar com composições elevadas de oxigénio, usaram-se filamentos de tório, em vez dos tradicionais de tungsténio, por aqueles serem mais estáveis.

Nos instrumentos que acompanham o sistema de vácuo do espectrómetro, constam dois medidores da pressão: a pening e a pirani. A pening, que possui um eléctrodo como sensor de pressão, interfere de forma significatica com a leitura do espectrómetro de massa, pelo que deverá ser desligado durante as experiências.

4.5 Volumes mortos e curto-circuitos

Para que o objectivo da monitorização da composição do gás de produção à saida das colunas seja alcançado, é necessário, entre outras coisas, que os volumes mortos existentes depois da saida e até ao capilar de pesca do espectrómetro, sejam o menores possivel. Uma mistura do gás que começa a emergir da coluna que inicia a etapa de produção, com o gás retido

† Trata-se de uma convenção.

no circuito inferior da instalação, proveniente da última etapa de produção ou de fugas das válvulas durante a pressurização duma coluna e despressurização da outra, não só prejudica o dsempenho da instalação de AMP como falsifica os resultados das leituras de composição.

Este condicionamento foi tido em conta no projecto da instalação laboratorial. Reduziu-se o comprimento das tubagens do circuito inferior da instalação ao mínimo indispensável, sendo as válvulas on/off usadas, com sede de menor diâmetro (Ø=4mm) que as do circuito superior (Ø=13 mm).

Também o circuito de igualização, embora não interfira com a leitura das composições, é importante que tenha o menor volume morto possivel. Assim também ele mereceu atenção no projecto. Apesar de tudo não foi possivel evitar a interferencia deste circuito com parte do circuito de alimentação convencional, pois seria necessário o uso de mais um transdutor de caudal. Mais uma vez o volume morto acumulado, desta vez provindo da alimentação vinda do compressor, mistura-se com o gás de igualização vindo da coluna que se encontra a despressurizar.

Para além dos volumes mortos, existem as fugas das válvulas on/off e anti-retorno. É notório, por exemplo, que os transdutores de caudal F2 e F3 continuem a medir a passagem de pequenos caudais durante as etapas de pressurização, despressurização e igualização e as concentrações continuem a modificar-se (ver capítulo V).

No sentido de atenuar estas distorções, durante as experiências do ciclo de Skarstrom, o circuito de igualização foi retirado. Neste circuito as colunas 1 e 2 estão isoladas por uma simples válvula anti-retorno (AR3 ou AR4), num circuito directo. Este é um ponto particularmente sensivel.

O choque da pressurização pode originar fugas nas válvulas on/off que o sustêem (VS5 e VS6 ou VS7 e VS8), bem como o tempo durante o qual as válvulas estão a abrir ou fechar. Uma forma de diminuir o último efeito, é usar válvulas on/off com grande velocidade de abertura e fecho. O programa de comando fecha todas as vávulas on/off na instrução anterior àquela em que abre as correspondentes à etapa em causa. Isto contribui também para a diminuição do efeito de curto-circuito.

4.6 Transdutores de caudal mássico

Os transdutores de caudal mássico usados têm uma derivação capilar à corrente principal, figura 4.12. A corrente principal escoa laminarmente através do elemento de escoamento laminar. No capilar estão montados dois sensores de temperatura, T1 e T2, e um elemento de aquecimento. Para caudal nulo, T1 e T2 lêem, em princípio, a mesma temperatura. Para caudal não nulo, T1 e T2 medirão temperaturas diferentes. A amplitude dessa diferença é directamente proporcional ao caudal de gás que circula no capilar. Por sua vez, o caudal que circula no capilar é proporcional ao caudal que circula no elemento de escoamento laminar e assim, ao caudal mássico total que circula no medidor [Comunicação interna da High-Tech].

A leitura do caudal volúmico, feita através deste princípio, depende das características físicas do gás nomeadamente das suas capacidade calorífica e massa específica:

$$\Delta T_{sinal} = K.C_p.\rho.\phi_v \qquad (4.2)$$

onde ΔT_{sinal} é o sinal lido no transdutor, ou seja, a diferença entre a temperatura lida em T1 e T2, K uma constante, C_p capacidade calorífica, ρ massa específica do gás e ϕ_v o débito

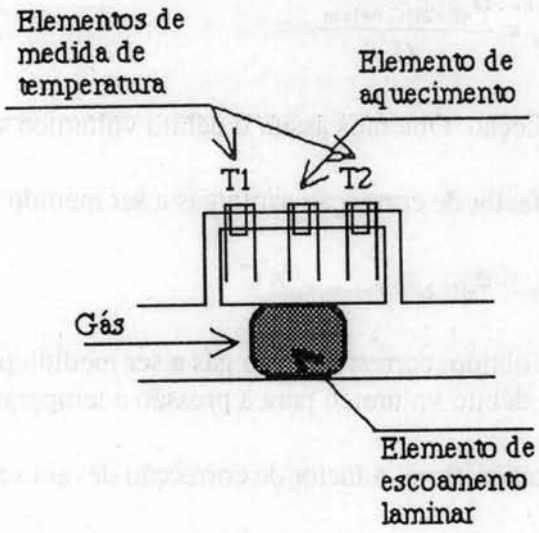


Figura 4.12 - Esquema do elemento de medida num transdutor de caudal mássico.

volúmico. O débito volúmico vem normalmente expresso em l_n/min (litros normais por minuto), ou seja, em débito volúmico referido à pressão de uma atmosfera e à temperatura de 0°C. Assim, se por exemplo o valor lido for 10.5 l_n/min para uma corrente gasosa à pressão de 1 atm e à temperatura de 25°C, num transdutor que tenha sido calibrado para o gás em causa e para a mesma temperatura, o caudal volúmico que se encontra a passar é (admitindo comportamento de gás perfeito):

$$\phi_v = \frac{\phi_v^o \times 298.15}{273.15} = 11.5 \; l_n / \min \tag{4.3}$$

sendo ϕ_v^o o valor do caudal volúmico lido pelo transdutor. Se este tivesse sido calibrado para outra temperatura, seria ainda necessário contar com o efeito na variação da capacidade calorífica do gás:

$$\phi_v = \frac{\phi_v^o \times C_p^{T_o} \times T}{C_p^T \times 273.15} \tag{4.4}$$

sendo T_o a temperatura de calibração do transdutor em graus Kelvin e T a temperatura actual. Se o gás a ser medido for ainda diferente do gás usado na calibração, o caudal volúmico actual deverá ser calculado do seguinte modo:

1 - Conversão do débito volúmico lido para a temperatura e pressão de referência usando as tabelas dos factores de correcção (existem tabelas fornecidas pelos fabricantes [High-Tec, SN 89 2796] para 107 gases diferentes, tendo como gás de referência o azoto, para 20°C e 1 atm), por aplicação da equação (4.4);

2 - Aplicação do factor de correcção gás de calibração/azoto, através da equação seguinte:

$$\phi_v = \frac{\phi_{v|T=20°C,P=1atm}}{C} \tag{4.5}$$

sendo C o factor de correcção. Obtemos assim o débito volúmico se o gás a ser medido fosse o azoto a 20°C e 1 atm.

3 - Aplicação do factor de correcção azoto/gás a ser medido, usando a equação seguinte:

$$\phi_v = \phi_{v|T=20°C,P=1atm,N_2} \times C \tag{4.6}$$

O débito volúmico agora obtido, corresponde ao gás a ser medido para 20°C e 1 atm.

4 - Conversão do débito volúmico para a pressão e temperatura actuais por aplicação da equação (4.4).

Tratando-se de uma mistura, o factor de correcção deverá seguir a expressão:

$$\frac{1}{C_{\text{mis}}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{y_i}{C_i} \tag{4.7}$$

sendo C_{mis} o factor de correcção para a mistura, C_i o factor de correcção para o componente i, y_i a fracção molar de i e N o número de componentes da mistura.

Para sistemas onde a composição, pressão e temperatura mudem, estes transdutores tornam o cálculo dos débitos volúmicos complicado. Felizmente para nós que o factor de correcção para o oxigénio (20°C e 1 atm) é 0.99 e para o argon 1.45. Como estes gases não são separados na instalação de AMP, podemos obter um factor de correcção para a mistura de ambos. No ar o Ar é cerca de 19 vezes menos abundante que o O_2, assim o factor de correcção vem:

$$C_{\text{mis}} = \frac{1}{\frac{0.95}{0.99} + \frac{0.05}{1.45}} = 0.994 \tag{4.8}$$

sendo assim o erro máximo cometido por variação da composição de 0.5% é pelo menos 4 vezes inferior ao erro de 2% FS (FS=Full Scale) que o instrumento apresenta [High-Tec, SN 89 2796]. Por outro lado e uma vez que o factor de correcção do ar é igual a 1.00, o aumento da concentração de azoto não origina erro.

A influência da pressão no cálculo do débito volúmico para o ar, à pressão e temperatura experimentais, segue a lei dos gases perfeitos. Para os medidores F2, F3 e F4, assumiu-se pressão atmosférica. Para os medidores F1.1 e F1.2 assumiu-se pressão igual à da coluna a pressurizar/produzir. Pequenos erros são cometidos devido à queda de pressão existente entre os trandutores de caudal e a zona onde a pressão é medida. O cálculo do caudal mássico, é independente da pressão.

Finalmente a influência da temperatura. É muito dificil avaliar a temperatura do gás a circular nos transdutores quando não é feita uma medição directa. Assumiu-se a hipótese simplificativa de que a temperatura do gás no transdutor seria a do laboratório. No entanto, convém ter presente que:

1 - A alimentação de ar provém dum compressor situado no exterior;

2 - O laboratório não é aquecido;

3 - Pressurizações e despressurizações alteram a temperatura;

4 - O processo de AMP altera ciclicamente a temperatura do gás que deixa as colunas.

Um erro de 5°C, para uma temperatura de referência de 25°C, no cálculo da temperatura origina um erro no cálculo no débito volúmico de:

$$E\% = \frac{\phi_v^o \times \frac{10}{273.15}}{\phi_v^o \times \frac{298.15}{273.15}} \times 100 = 1.7\% \qquad (4.9)$$

desprezando a variação da capacidade calorífica do gás. Ora um erro de 5°C é perfeitamente passivel de ser cometido. Faz-se notar que mais uma vez a temperatura tem um efeito mínimo no cálculo do débito mássico.

Poderemos assim concluir que erros de 5% FS máximos, poderão ser cometidos no cálculo do débito volúmico.

Os erros derivados de descalibração foram controlados calibrando os medidores uns contra os outros. Efectivamente a calibração dos aparelhos feita pelo fabricante demora aproximadamente 3 meses, o que a torna inviável. Erros inferiores (2%+2%) FS foram encontrados no fim das experiências.

O tempo de resposta dos transdutores de caudal é um dado muito importante no cálculos dos erros de medida, em circuitos onde o débito varie rapidamente com o tempo. Embora o fabricante não especifique o tempo de resposta, poderemos tomá-lo igual ao tempo de resposta de instrumentos idênticos de outro fabricante: cerca de 1-2 s para atingir 95% da resposta final. Esta é outra fonte de erro no cálculo dos débitos cumulativos (e instantâneos): um valor que estamos interessados em obter é a quantidade de gás que entra/sai por cada uma das entradas/saidas da instalação laboratorial. Uma vez que estas entradas/saidas operam periodicamente, existe um tempo inicial e final para cada ciclo, para o qual a medição do débito é imprecisa. Entretanto, estes erros cancelam-se parcialmente, uma vez que no início do período o erro é por defeito e no final por excesso. Na região intermédia as variações do débito são mais lentas, sendo assim menores os erros.

4.7 Tempo de resposta dos transdutores de pressão e dos termopares

A constante de tempo dos transdutores de pressão é extremamente baixa: < 0.005 s [Lucas Schaevitz].

Os termopares têm tradicionalmente um tempo de resposta mais lento. Os termopares escolhidos tinham indicação do fabricante como sendo de resposta rápida, mas sem especificar quão rápida. Efectivamente eles têm uma camisa de Ø=1/16", facilitando a transferência de calor. O erro associado à leitura das temperaturas prende-se essencialmente com a capacidade dos instrumentos de leitura da corrente eléctrica gerada. Este erro foi estimado, deixado os termopares em equilíbrio com água a uma determinada temperatura (próxima da ambiente) e lendo o valor máximo das oscilações. Verificou-se assim ser o erro de aproximadamente 1°C.

4.8 O pó do zeólito vindo das colunas

As esferas ou os extrudatos de zeólito 5A geram pó por fricção. Este pó entra eventualmente no circuito da instalação atingindo os instrumentos de medida e comando. Os instrumentos mais afectados são os transdutores de caudal. Nem os transdutores de pressão,

que só contactam lateralmente com o circuito de ar, nem o espectrómetro de massa são afectados. Mas nos transdutores de caudal este pó pode alojar-se no elemento de escoamento laminar e alterar a calibração. Os transdutores mais afectados são F2 e F3. Os medidores F4 e o F1.2 (este somente na etapa de igualização) são menos afectados. O medidor F1.1 não é, em princípio, afectado.

Do lado dos instrumentos de comando, as válvulas de agulha são as mais afectadas por representarem uma constrição ao escoamento do ar, acumulando parte deste pó e alterando a sua regulação. As válvulas anti-retorno diminuem a sua extanquecidade por acção do pó, o mesmo acontecedo com as válvulas on/off.

Verificou-se que, se após ser regenerado no forno, o zeólito introduzido nas colunas fosse "lavado" com ar, retirando simplesmente as válvulas VA2 e VA3 do circuito e deixando a instalação operar a uma pressão próxima dos 2 bar durante ≈20 min, a quantidade de pó gerado pelas colunas diminuia drásticamente. Verificou-se ainda que se se limpassem ao fim de cada dia de experiências as válvulas de agulha VA2 e VA3, isto era suficiente para as manter limpas. Localizando-se antes dos medidores de caudal F2 e F3, estas válvulas impedem ainda que o pó entre neles. Retirados periodicamente e passados por ar à pressão para avaliar do grau de contaminação, nunca foi encontrado pó no seu interior.

Às válvulas anti-retorno foi retirada toda a lubrificação com que vinham, evitando a sua oxidação com o oxigénio mas também a acumulação de pó. No final das experências verificou-se que a quantidade de pó aqui retida era diminuta.

No fim de cada série de experiências todo o circuito é limpo, deixando a instalação trabalhar com as colunas vazias, a pressão elevada.

Um empacotamento bem feito do zeólito e a sua limpeza inicial são o segredo para não se ter pó a circular na instalação. Entretanto, foram colocados filtros de esponja de poliuretano nos topos das colunas.

5. Operação da instalação

A operação da instalação de AMP começa três dias antes das experiências serem iniciadas, com a regeneração do zeólito e a calibração do espectrómetro de massa.

O zeólito é regenerado a 350°C durante um dia. A calibração do espectrómetro de massa segue os passos atráz descritos. Deverá ainda fazer-se a regeneração da carga do dehumidificador. Esta regeneração repetir-se-à sempre que o indicador de silica gel denunciar a presença de água o que acontece habitualmente uma a duas vezes por dia de experiências.

No terceiro dia, já com o espectrómetro de massa calibrado e a funcionar e as colunas com o novo zeólito limpas do pó (vide ponto 4.8), devemos começar por ligar todos os instrumentos de medida da instalação e interfaces electrónicas, uma vez que eles necessitam de um aquecimento de cerca de 15 minutos para estabilização. Liga-se o compressor, regula-se a pressão no manorredutor M1, regista-se a pressão e a temperatura ambientes.

Estamos agora preparados para a primeira experiência: no *menu principal* escolhemos o *menu operacional* e neste *Dados iniciais*. Definimos o tempo do ciclo e das diferentes etapas. Uma experiência demora normalmente cerca de 10 ciclos até atingir o estado estacionário cíclico. Seleccionaremos assim 20 ciclos: 10 para atingir o estado estacionário cíclico e 10 para o confirmar. Confirmamos que queremos gravar em disco. De novo no menu operacional escolhemos *Leitura digital* (ou qualquer outra forma de monitorização). Isto corresponde à inicialização da experiência. Se estivermos a trabalhar com as colunas grossas, arrancamos também o segundo computador, que irá ler e registar as temperaturas no eixo axial da coluna 1.

Contra a leitura dos caudais de purga e produção, ajustamos agora as válvula VA2 e VA3. Pequenos ajustes vão ser necessários ao longo de toda a experiência. Faz-se agora alguma correcção à pressão do manorredutor M1, contra a pressão lida à entrada das colunas. Com as colunas grandes é necessário impor uma pressão em M1 significativamente superior à média desejada para a etapa de produção (entre 0.5 e 1 bar) devido à queda de pressão entre M1 e o topo das colunas.

No final é necessário verificar a coluna de desumidificação.

6. Características do equipamento usado

As características técnicas dos instrumentos a seguir listados está disponivel na publicidade dos mesmos.

- Compressor Atlas Copco LX 108E-50
  - Compressor não lubrificado
  - Pressão máxima de trabalho - 10 bar
  - Pressão normal de trabalho - 10 bar
  - Ar livre a 7 bar - 1.19 l/s
  - Potência consumida - 750 W

- Primeiro filtro mecânico, FM1, Festo LF -1/4-S-B
  - Cartucho de 5 µm
  - Caudal nominal - 1470 l/min
  - Pressão máxima - 14 bar
  - Volume do depósito - 43 cm^3

- Segundo filtro mecânico/manorredutor, M1, Festo LFR-1/8-S
  - Cartucho de 5 µm
  - Caudal nominal - 770 l/min
  - Pressão máxima - 12 bar
  - Volume do reservatório - 10 cm^3

- Manorredutor M2 Festo LR-1/8-F
  - Pressão nominal - 12 bar

- Válvulas solenóide on/off VS1 a VS4 e VS9 a VS10 SCEM PM 133IN
  - Acoplamento - G 3/8"
  - Diâmetro da sede - 13 mm
  - Pressão mínima - 0.1 bar
  - Pressão máxima - 20 bar
  - Potência - 13 VA
  - Tempo de actuação - 18/20 ms

- Válvulas solenóide on/off VS5 a VS8 e VS11 FESTO MC-2-1/8
  - Acoplamento - G 1/8"
  - Diâmetro da sede - 4 mm
  - Pressão mínima - 0 bar

Pressão máxima - 7 bar
Potência - 13 VA
Tempo de actuação - 18/20 ms
Caudal nominal - 300 l/min

- Válvulas anti-retorno Festo H-1/8
  Acoplamento - G 1/8"
  Pressão de funcionamento - 0.4 a 8 bar
  Orifício - 4 mm
  Caudal nominal - 280 l/min

- Válvulas de agulha VA2 e VA3 Hoke 13/5 4M

- Válvulas de agulha VA1, VA4 e VA5 Festo GRO-1/8
  Pressão de funcionamento - 0.4 a 12 bar
  Caudal nominal - 1020 l/min

- Tubagens Atlas Copco 9030 0060
  Material - Nylon
  Diâmetro interno - 6 mm
  Pressão máxima - 15 bar
  Temperatura de trabalho - $-30°C < T < 20°C$

- Colunas
  Laboratoriais
    Material - aço inoxidável
    Comprimento - 84 cm
    Diâmetro interno - 25 mm
  Semi-piloto
    Material - aço inoxidável
    Comprimento - 85 cm
    Diâmetro interno - 80 mm

- Transdutores de caudal mássico F1.1, F1.2 e F2 a F4 Hi-Tec.
  Precisão + linearidade - 1% FS
  Escala - 1:50
  Coeficiente médio de temperatura - < 0.1%/°C entre 0 e 70°C
  Coeficiente médio de pressão - < 0.1%/bar
  Temperatura de trabalho - $-10°C < T < 70°C$
  Consumo - +10V ±10%, 75 mA
  Sinal de saida - 0 a 5V
  Constante de tempo - ≈ 0.6 a 0.7s
  Reprodutibilidade - 0.2% FS
  Tempo de aquecimento - ≈15 min
  Estabilidade do zero - max 1%/ano
  Tempo de resposta (95% da resposta final) - ≈2s

- Transdutores de pressão P1 e P2 Schaevitz P741 - 0022
  - Escala - 0 a 10bar (relativa)
  - Entrada - 10V
  - Saída - 0 a 5V
  - Precisão + linearidade - ±0.16% FS
  - Histerese - +0.04% FS
  - Coeficiente médio da temperatura - +0.01% FS/°C
  - Desvio térmico do zero - -0.003% FS/°C
  - Constante de tempo - < 0.005s

- Termopares Physitemp HT-1
  - Diâmetro da camisa - 1/16"
  - Comprimento - 3"
  - Tipo - T

- Espectrómetro de massa Spectramass Dataquad V3.29
  - Filtro - quadrupolo
  - Escala - 1 a 200 u.m.a.
  - Detectores - Copo de Faraday e SEM
  - Alinhamento - ±0.3 u.m.a.
  - Resolução - 5 a 10% do vale entre dois picos

- Interface Data Translation DT2805 + DT707-T
  - Entrada analógica:
    - Canais - 8
    - Resolução 12 bits
    - Tensão de entrada - 0-0.02,0.1,1,10 V
      ±0.02,0.1,1,10 V
    - Frequência - 13.7 kHz
  - Saída analógica:
    - Canais - 2
    - Resolução - 12 bits
    - Tensão de saída - 0-5,10 V
      ±2.5,5,10 V
    - Frequência - 14.8 kHz
  - Saída/Entrada digital:
    - Canais - 8 + 8 agrupados em duas portas

- Computador IBM PS2/30 8086
  - Placa gráfica - MCGA
  - Monitor - policromático
  - Disco - 20 Mbytes

- Zeólito Laporte (esférico) 5A RD 983/87
  - Diâmetro - 1.7 mm ($\sigma_{246} = 0.17$ mm)

- Zeólito Rhône Poulenc (extrudatos)
  - Diâmetro - 1.7 mm ($\sigma_{100} = 0$)
  - Comprimento - 3.0 mm ($\sigma_{100} = 0.96$ mm)

Nomenclatura

C_i	- factor de conversão do componente i	
C_{mis}	- factor de conversão da mistura	
C_p	- capacidade calorífica	(J/K/kg)
C_p^T	- capacidade calorífica referida à temperatura T	(J/K/kg)
K	- constante	
N	- número de componentes da mistura	
t	- tempo	(s)
Δt	- intervalo de tempo	(s)
T	- temperatura absoluta	(K)
T_o	- temperatura absoluta de referência	(K)
y_i	- fração molar de i na fase gasosa	

Letras gregas

ϕ_v	- débito volúmico	(l_n/min)
ϕ_v^o	- débito volúmico lido pelo transdutor	(l_n/min)
ρ	- massa específica	(kg/dm^3)
σ_{n-1}	- desvio padrão	

Bibliografia

- DataTranslation Manual.
- Froment, G., K. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design"; 2nd edition, Wiley Series in Chem. Eng., (1990)
- High-Tec, "Instruction Manual, Mass Flow Meters and Controlers", SN 89 2796.
- High-Tec,"Hot-wire Mass-Flow Meters and Controllers", Comunicação interna.
- Kayser, J. e K. Knaebel, "Pressure Swing Adsorption: Experimental Study of an Equilibrium Theory", Chem. Eng. Sci., **41**, 2931 (1986)
- Lucas Schaevitz, "Certificate of Calibration".
- Spectramass, "Dataquad Instrutions Manual", (1988)

V. Resultados Experimentais e sua Interpretação Teórica

1. Introdução

No capítulo II foi desenvolvido um novo modelo para a descrição do transporte mássico em adsorventes, solicitados por perturbações periódicas. Este modelo foi descrito, no capítulo III.

No presente capítulo, vamos usar esse modelo de AMP para simular as experiências realizadas, verificando as suas capacidades preditivas. A descrição da instalação experimental, usada na obtenção dos resultados, foi feita no capítulo IV.

Foram realizados quatro grupos de experiências:

i - ciclo de Skarstrom (ou de quatro passos) isotérmico;

ii - ciclo de Skarstrom com igualização (ou de seis passos) isotérmico;

iii - ciclo de Skarstrom , não isotérmico;

iv - ciclo de Skarstrom com igualização, não isotérmico.

Assume-se isotermicidade do processo, quando são usadas colunas de pequeno diâmetro (Ø=2.5 cm), conforme foi descrito no capítulo anterior. Quando são usadas as colunas de diâmetro maior (Ø=8.0 cm) esta hipótese não é válida

Cada grupo inclui experiências onde se variou:

- a pressão máxima (pressão de produção) – $\mathbf{P}_H$;
- o tempo total de ciclo;
- a velocidade de subida/descida da pressão, durante as etapas de pressão variável;
- o caudal de purga;
- o caudal de produção;
- o tempo de igualização.

Nos grupos correspondentes às colunas de maior diâmetro, algumas experiências não puderam ser realizadas por limitações da instalação experimental, como veremos à frente.

Os dados físicos necessários às simulações foram obtidos directamente da literatura, ou foram determinados e são apresentados no ponto 2. Os dados operatórios estão directamente ligados com a instalação experimental usada e são apresentados no ponto 3.

O presente modelo contém apenas um parâmetro de ajuste experimental, a tortuosidade, universalmente utilizado para todas as experiências realizadas.

2. Dados físicos do adsorvente

O adsorvente usado foi o zeólito 5A com duas origens:

1 - Laporte – com forma esférica, de diâmetro médio Ø=1.7 mm e desvio padrão $\sigma_{246} = 0.17\,\text{mm}$.

2 - Rhône-Poulenc – com forma cilíndrica (extrudato), de diâmetro médio Ø=1.7 mm ($\sigma_{100} = 0\,\text{mm}$) e comprimento 3.0 mm ($\sigma_{100} = 0.96\,\text{mm}$).

Utilizou-se o primeiro zeólito na realização dos dois primeiros grupos de experiências (correspondentes às colunas finas), embora tenham sido realizadas duas experiências com o segundo zeólito, no sentido de comparar o respectivo desempenho.

Com as colunas de maior diâmetro, foi utilizado apenas o zeólito da Rhône-Poulenc (devido à quantidade necessária, não foi possivel utilizar o zeólito da Laporte).

2.1 Parâmetros físicos relativos ao transporte de massa

Os parâmetros físicos necessários para a caracterização do transporte de massa no adsorvente são:

1 - difusividade molecular efectiva;
2 - difusividade de Knudsen efectiva;
3 - difusividade efectiva nas cristalites;
4 - permeabilidade efectiva.

Na sua determinação existem duas metodologias que podem ser seguidas. A primeira consiste na determinação experimental destes dados. Embora esta esteja inevitavelmente ligada ao uso dum modelo, foi a forma adoptada pela maior parte dos autores [Hassan et al., 1985; Hassan et al., 1986; Kapoor e Yang, 1989; Ackley e Yang, 1990; Farooq e Ruthven, 1991]. Para além da referida dependência dum modelo, a determinação experimental dos parâmetros de transporte de massa tem o inconveniente de necessitar duma instalação laboratorial especial, vocacionada para estas medidas. A extrapolação das difusividades e permealilidade efectivas relativas a um adsorvente, não é possivel para outro adsorvente diferente.

As difusividades e permeabilidade efectivas podem, no entanto, ser determinadas por recurso a expressões teóricas. Nestas expressões existe um parâmetro, a tortuosidade, que é introduzido no cálculo das difusividades e permeabilidade efectivas pelo facto dum adsorvente não ter uma rede regular de poros, mas sim uma rede de poros com orientações e geometria irregulares, poros sem saida, etc. Assim, se usarmos a tortuosidade como um parâmetro de ajuste, igual para todas as difusividades e permeabilidade efectivas, a obter da comparação entre os resultados experimentais e os obtidos com o modelo de AMP, as difusividades e permeabilidade efectivas passam a ser obtidas, não através dum modelo qualquer, mas através do modelo de AMP e para o sistema experimental em estudo. Esta foi a metodologia adoptada no presente trabalho. O modelo desenvolvido é assim um modelo a um único parâmetro: a tortuosidade.

As equações que se seguem formam o conjunto de expressões utilizadas no cálculo das difusividades e permeabilidade efectivas, para a temperatura de 273 K e em função da tortuosidade:

• A difusividade molecular pode ser obtida da equação de Chapman-Enskog [Welty et al., 1984]:

$$D_{ij} = \frac{0.001858 T^{3/2} \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{1/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \qquad (5.1)$$

onde D_{ij} é a difusividade molecular expressa em cm^2/s, T é a temperatura em graus Kelvin, M_i é a massa molecular em g/mol, P é a pressão absoluta em atm, σ_{ij} é o diâmetro de colisão em Å e Ω_D é o integral de colisão.

Os valores do diâmetro e do integral de colisão são, para o ar à temperatura de 293 K,

$$\sigma_{ij} = 3.617 \qquad \text{e} \qquad \Omega_D = 0.9473$$

A difusividade molecular para 1 atm e 293 K, é assim $D_{O_2-N_2} = 1.95\times10^{-5}\ m^2/s$. A difusividade molecular efectiva é calculada segundo a equação (2.25), onde a porosidade do zeólito 5A é $\varepsilon_p = 0.31$ [Comunicação interna da Laporte, 1988] e a tortuosidade o parâmetro do modelo.

• A difusividade de Knudsen pode ser obtida através da equação (5.2) [Jackson, 1977]:

$$D_i = \frac{2r_{poro}}{3}\sqrt{\frac{8\Re T}{\pi M_i}} \tag{5.2}$$

O raio médio dos poros foi obtido a partir dos dados de porosimetria do zeólito 5A da Rhône-Poulenc [Garcin, 1991] e é $r_{poro} = 20\times10^{-9}$m. Sendo assim, a difusividade de Knudsen do azoto e do oxigénio a 293 K são: $D_{N_2} = 6.28\times10^{-6}\ m^2/s$ e $D_{O_2} = 5.87\times10^{-6}\ m^2/s$. A difusividade de Knudsen efectiva é calculada segundo a equação (2.24).

• As difusividades efectivas teóricas do azoto e oxigénio nas cristalites a 297 K são [Sun, 1993]: $D^e_{cN_2} = 5.17\times10^{-11}\ m^2/s$ e $D^e_{cO_2} = 8.61\times10^{-11}\ m^2/s$.

• A permeabilidade não corrigida do adsorvente é obtida a partir da equação (2.26) e é $B_o = 50\times10^{-18}\ m^2$. A permeabilidade efectiva é obtida a partir da equação (2.27).

O modelo de AMP desenvolvido no capítulo III (equações (3.32), (3.35) e (3.36)), supõe forma esférica para o adsorvente. Embora o zeólito da Laporte tenha forma esférica, o da Rhône-Poulenc é um extrudato, com forma cilíndrica. Para continuarmos a usar as mesmas equações do modelo de AMP com o adsorvente da Rhône-Poulenc, usaremos a correcção proposta por Greco et al. [1975] sobre o coeficiente de difusão efectivo. Esta correcção permite a utilização dos modelos de difusão em estado não estacionário desenvolvidos para adsorventes esféricos, quando os adsorventes têm forma cilíndrica.

Define-se razão de aspecto, dum adsorvente com geometria cilíndrica, à razão:

$$p = \frac{r_o}{l} \tag{5.3}$$

onde r_o é o raio do extrudato e l o seu comprimento. A difusividade num extrudato com uma razão de aspecto p, relaciona-se assim com a difusividade num adsorvente esférico, segundo a equação:

$$D^e_c = \frac{D^e}{\left\{\dfrac{2}{15}\left(\dfrac{0.75}{p}\right)^{2/3} + \dfrac{64}{\pi^2}\displaystyle\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{\left[(2n+1)^2 j_m^2\left(j_m^2+(2n+1)^2\right)p^2\pi^2\right]}\right\}} \tag{5.4}$$

onde D^e é a difusividade efectiva para o adsorvente com forma esférica, D_c^e a difusividade que deverá ser usada com o adsorvente de forma cilíndrica e razão de aspecto p e j_m o nésimo zero da função de Bessel de primeira espécie e ordem zero. A equação (5.4) foi obtida a partir dum modelo de difusão equivalente ao modelo de difusão nos poros e isotérmicas lineares. A razão de aspecto do zeólito 5A da Rhône-Poulenc é $p = 0.28$ e assim, $D_c^e = 0.76 D^e$.

O modelo de AMP desenvolvido no capítulo III, supõe ainda resistência nos microporos desprezável. Farooq et al. [1989], num estudo sobre a separação do oxigénio do ar num zeólito 5A, com partículas de adsorvente de diâmetro Ø=0.7 mm, verificaram experimentalmente que a resistência à transferência de massa nos microporos era desprezável. Igual conclusão obteve Sun [1993], num estudo sobre a difusão do oxigénio e do azoto em partículas de adsorvente 5A iguais às usadas no presente trabalho. Estes dois trabalhos demonstram que a resistência nos microporos, relativamente à difusão do oxigénio e do azoto nos adsorventes 5A usados, é desprezável. Contudo, uma simulação por nós realizada referente à experiência "92-04-22.1", usando as difusividades nos microporos propostas por Sun [1993] e diâmetro médio das cristalites de 2 μm [Garcin, 1991], conduziu-nos a um valor da pureza média do produto que difere dos resultados obtidos para o caso de resistência zero nos microporos, de 1.8 pontos percentuais. Este valor é suficientemente pequeno para escapar aos estudos experimentais realizados pelos autores acima referidos e está dentro da grandeza dos erros experimentais referentes às experiências de AMP por nós realizadas. No presente estudo iremos desprezar a resistência ao transporte de massa nos microporos

Os grupos adimensionais relativos ao transporte de massa no modelo são razões entre constantes de tempo de difusão e de escoamento viscoso. Estas constantes podem ser obtidas a partir das difusividades e permeabilidade e do raio médio do adsorvente. O raio médio dos zeólitos Laporte e Rhône-Poulenc é $r_o = 8.5 \times 10^{-4}$ m. Com este último deverão, no entanto, usar-se os valores de difusão na macroporosidade corrigidos, segundo a equação (5.4). A viscosidade média à temperatura de 293 K é [Welty et al., 1984]:

$$\mu_M = \frac{\mu_{O_2} + \mu_{N_2}}{2} = 1.89 \times 10^{-5} \text{ Pa.s} \qquad (5.5)$$

Embora a viscosidade dependa da composição do gás intraparticular segundo a equação (2.28), e possa variar até 15% desde oxigénio puro até azoto puro, uma vez que a contribuição do escoamento viscoso para o desempenho da AMP para as condições experimentais é muito pequena (vide capítulo III, ponto 3.3), aceitaremos a eq. (5.4) como uma boa aproximação. Para pressões moderadas (P≤10 atm) a viscosidade é independente da pressão [Bird, 1960].

As constantes de tempo de difusão molecular e de Knudsen e de escoamento viscoso função da tortuosidade (τ_t), relativas ao zeólito 5A da Laporte, são (eq. (2.35)): $\tau_g = 1.20 \times 10^{-1} \tau_t$ s, $\tau_{k_{N_2}} = 3.71 \times 10^{-1} \tau_t$ s, $\tau_{k_{O_2}} = 3.97 \times 10^{-1} \tau_t$ s e $\tau_\mu = 8.69 \tau_t$ s. Estas constantes de tempo foram calculadas para uma pressão de adimensionalização de 1 atm. O escoamento viscoso tem uma contribuição para o transporte mássico total desprezável: a sua constante de tempo é cerca de 20 vezes maior que a relativa ao fluxo difusivo. No capítulo II (ponto 4.1.3) concluimos que o escoamento viscoso tinha uma contribuição desprezável no transporte de massa no adsorvente, se a constante de tempo do fluxo difusivo (a maior entre a difusão molecular e de Knudsen) fosse pelo menos 10 vezes inferior à constante de tempo do escoamento viscoso. De qualquer forma vimos no capítulo III (ponto 3.3), por simulação, que

de facto a contribuição para o desempenho da AMP do escoamento viscoso era desprezável, em condições próximas das experimentais.

No caso do zeólito 5A da Rhône-Poulenc, as constantes de tempo de difusão na macroporosidade vêm: $\tau_g = 1.58\times10^{-1}\tau_t$ s, $\tau_{k_{O_2}} = 5.24\times10^{-1}\tau_t$ s e $\tau_{k_{N_2}} = 4.90\times10^{-1}\tau_t$ s.

Os grupos adimensionais relativos aos transporte mássico no adsorvente necessários à simulação da AMP são:

$$R_{gk} = \frac{\tau_g}{\tau_{k_{N_2}}} = 0.323; \qquad R_{kk} = \frac{\tau_{k_{O_2}}}{\tau_{k_{N_2}}} = 1.07; \qquad R_{g\mu} = \frac{\tau_g}{\tau_\mu} = 1.38\times10^{-2} \tag{5.6}$$

Estes grupos são válidos para os dois tipos de zeólito uma vez que a correcção traduzida pela equação (5.4), relativa ao zeólito da Rhône-Poulenc, afecta igualmente a difusividade molecular e de Knudsen. O escoamento viscoso é em princípio afectado de forma diferente, mas uma vez que a sua contribuição para o transporte total é muita fraca, consideraremos ainda aquela correcção válida para este caso.

O modelo de AMP desenvolvido no capítulo III assumia a isotermicidade do processo. Esta hipótese é considerada válida na simulação das experiências relativas às colunas finas. Na simulação das experiências relativas às colunas de maior diâmetro, fez-se uma extensão ao modelo inicial, de modo a incorporar o balanço energético (ver ponto 5.1). Nestas circunstâncias, os grupos adimensionais atrás obtidos para a temperatura de 293 K (20°C), temperatura de operação das colunas finas, são agora modificados de modo a tornarem-se independentes da temperatura. Os novos grupos adimensionais são definidos para uma temperatura de referência T° e são assinalados pelo superscrito $^\circ$. A temperatura de referência escolhida foi 293 K, por ser esta a temperatura de operação das colunas finas. As colunas de maior diâmetro têm uma excurção de temperatura máxima de 15 K, aproximadamente centrada na temperatura de 293 K (vide ponto 5).

A relação entre os grupos adimensionais anteriormente definidos (dependentes da temperatura) e os definidos para uma temperatura de referência, é obtida a partir da relação entre as difusividades molecular e de Knudsen e escoamento viscoso e a temperatura. A relação entre a difusividade molecular e a temperatura é traduzida pela equação (5.1) e entre a difusividade de Knudsen e a temperatura, pela equação (5.2). A dependência do escoamento viscoso da temperatura está ligada à viscosidade. A viscosidade é proporcional a T^α, sendo $\alpha \geq 0.5$, e para gases a densidade baixa $0.6 \leq \alpha \leq 1$ [Bird, 1960]. Um ajuste para $250 \leq T \leq 350$ K dos valores tabelados em Welty et al. [1984], da viscosidade do oxigénio e do azoto, permitiu-nos concluir que $\alpha = 0.76$. Finalmente, a relação entre os grupos adimensionais anteriormente definidos e os definidos para a temperatura de referência T°, vêm:

$$R_{gk} = \frac{1}{T^*} R^\circ_{gk}; \qquad R_{g\mu} = \frac{1}{T^{*0.74}} R^\circ_{g\mu} \tag{5.7}$$

sendo,

$$T^* = \frac{T}{T^\circ} \tag{5.8}$$

R_{kk} é independente da temperatura.

A constante de tempo da partícula, τ_p é agora definida a partir da constante de tempo de difusão molecular à temperatura de referência ($\tau_p = \varepsilon_p \tau_g^\circ$) sendo por isso independente da temperatura.

Na Tabela 5.1 resumem-se os parâmetros físicos relativos ao transporte de massa no adsorvente, necessários à simulação da AMP.

Tabela 5.1 – Parâmetros físicos relativos ao transporte de massa no adsorvente para T=293 K

Zeólito	τ_p (s)	R_{gk}°	R_{kk}	$R_{g\mu}^\circ$
Laporte	$1.20\times10^{-1}\,\tau_t$	0.323	1.07	1.38×10^{-2}
Rhône-Poulenc	$1.58\times10^{-1}\,\tau_t$	0.323	1.07	1.38×10^{-2}

2.2 Caracterização do equilíbrio

Os coeficientes das isotérmicas de Langmuir bicomponente, eq. (2.38) foram obtidos a partir dos dados de adsorção publicados por Sorial et al. [1983] para o zeólito 5A da Laporte. Estes autores, publicaram os parâmetros de uma equação de ajuste dos dados de adsorção monocomponente, para o oxigénio e o azoto, a três temperaturas: 278.15, 293.15 e 303.15 K e para pressões até 9 bar.

Principiamos por ajustar os parâmetros duma isotérmica de Langmuir monocomponente à equação de ajuste publicada, para pressões $0 \le P \le 5$ bar, para os dois gases e às três temperaturas. Seguidamente, usando a teoria da solução adsorvida ideal (IAST) para prever o comportamento binário, ajustamos os parâmetros da isotérmica de Langmuir bicomponente para a temperatura de 293.15 K. Assumindo agora que os valores obtidos para a quantidade adsorvida na saturação, Q_i, relativamente às isotérmicas bicomponente a 293.15 K, são os mesmos para as outras temperaturas, utilizamos a IAST para determinar as constantes de Langmuir, k_i^L para as temperaturas 278.15 e 303.15K. Com estas constantes, às três temperaturas, determinamos os calores de adsorção, por ajuste com a equação de van't Hoff, $k_i^L = k_i^0 \exp(-\Delta H_i/\Re T)$.

O programa de optimização utilizado nos diferentes ajustes foi a rotina ZXSSQ da IMSL [IMSL, 1982].

Os valores dos parâmetros das isotérmicas de Langmuir monocomponente, para as três temperaturas, são apresentados na Tabela 5.2 para um intervalo de confiança de 95%.

Na Tabela 5.3 são apresentados os coeficientes da isotérmica de Langmuir bicomponente para 293.15 K, conforme o previsto pela IAST. As constantes para 278.15 e 303.15 K previstas pela IAST, são ainda apresentadas na mesma tabela. Os erros referem-se a um intervalo de confiança de 95%.

Finalmente, na Tabela 5.4 são a presentados os calores de adsorção e k_i^0, para o oxigénio e o azoto. Os erros referem-se a um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 5.2 - Valores dos parâmetros da isotérmica de Langmuir para o oxigénio e o azoto para pressões até 5 bar.

Gás	Temperatura (K)	Q_i (mol/Kg)	k_i^L (bar^{-1})
Oxigénio	278.15	$4.919\pm3\times10^{-5}$	$0.03223\pm2\times10^{-7}$
	293.15	$3.342\pm1\times10^{-4}$	$0.03494\pm1\times10^{-6}$
	303.15	$3.040\pm4\times10^{-5}$	$0.03139\pm5\times10^{-7}$
Azoto	278.15	$2.166\pm2\times10^{-3}$	$0.2740\pm6\times10^{-4}$
	293.15	$1.880\pm1\times10^{-3}$	$0.2025\pm1\times10^{-4}$
	303.15	$1.839\pm8\times10^{-4}$	$0.1558\pm7\times10^{-5}$

Tabela 5.3 - Valores dos parâmetros da isotérmica de Langmuir bicomponente para o oxigénio e azoto a 293.13K.

Temperatura (K)	Q_{O_2} (mol/Kg)	Q_{N_2} (mol/Kg)	$k_{O_2}^L$ (bar^{-1})	$k_{N_2}^L$ (bar^{-1})
293.15	$3.376\pm1\times10^{-4}$	$2.220\pm1\times10^{-4}$	$0.03585\pm1\times10^{-6}$	$0.1592\pm8\times10^{-6}$
278.15	3.376	2.220	$0.0509\pm2\times10^{-5}$	$0.253\pm1\times10^{-5}$
303.15	3.376	2.220	$0.0280\pm1\times10^{-6}$	$0.115\pm6\times10^{-6}$

Tabela 5.4 - Valores dos parâmetros da isotérmica de Langmuir bicomponente para o oxigénio e azoto para 293.15K e calores de adsorção.

Componente	k_i^0 (bar^{-1})	$-\Delta H_i/\Re$ (K)
Oxigénio	$4.07\times10^{-5}\pm6\times10^{-4}$	1984±0.2
Azoto	$2.19\times10^{-5}\pm3\times10^{-3}$	2603±0.9

Introduzindo a equação de van't Hoff na isotérmica de Langmuir bicomponente, vem:

$$q_i = Q_i \frac{k_i^0 e^{-\frac{\Delta H_i}{\Re T}} p_i}{1 + k_A^0 e^{-\frac{\Delta H_A}{\Re T}} p_A + k_B^0 e^{-\frac{\Delta H_B}{\Re T}} p_B} \tag{5.9}$$

Se agora referirmos a constante da isotérmica de Langmuir à temperatura de referência T^*,

$$k_i^* = k_i^0 e^{-\frac{\Delta H_i}{\Re T^*}} \tag{5.10}$$

e introduzirmos a eq. (5.9) na eq. (5.10), obtemos:

$$q_i = Q_i \frac{k_i^* e^{-\frac{\Delta H_i}{\Re T^*}\left(\frac{1}{T^*}-1\right)} p_i}{1 + k_A^* e^{-\frac{\Delta H_A}{\Re T^*}\left(\frac{1}{T^*}-1\right)} p_A + k_B^* e^{-\frac{\Delta H_B}{\Re T^*}\left(\frac{1}{T^*}-1\right)} p_B} \tag{5.11}$$

adimensionalizando:

$$q_i^* = \frac{R_i^{Q^*} e^{R_i^H\left(\frac{1}{T^*}-1\right)} p_i^*}{1 + R_A^{k^*} e^{R_A^H\left(\frac{1}{T^*}-1\right)} p_A^* + R_B^{k^*} e^{R_B^H\left(\frac{1}{T^*}-1\right)} p_B^*} \qquad (5.12)$$

onde $^\circ$ indica propriedades referidas à temperatura de adimensionalização T°. Os grupos adimensionais relacionados com a isotérmica de Langmuir, são agora reescritos para a temperatura de referência, juntamente com a relação entre estes e os anteriormente definidos para sistems isotérmicos:

$$R_i^{Q^\circ} = \frac{\rho \Re T^\circ Q_i k_i^\circ}{\varepsilon_p}; \qquad R_i^{k^\circ} = k_i^\circ P_{ad}; \qquad R_i^H = \frac{-\Delta H_i}{\Re T^\circ}$$

$$R_i^Q = R_i^{Q^\circ} \times T^*; \qquad R_i^k = R_i^{k^\circ} e^{R_i^H\left(\frac{1}{T^*}-1\right)}$$

sendo,

$$q^* = \frac{q}{q_o}; \qquad q_o = \frac{\varepsilon_p P_{ad}}{\rho \Re T^\circ}$$

O valor dos grupos adimensionais para a temperatura de referência é apresentado na Tabela 5.5:

Tabela 5.5 - Valor dos grupos adimensionais ligados à isotérmica de Langmuir bicomponente à temperatura de 293 K.

Componente	$R_i^{Q^\circ}$	$R_i^{k^\circ}$	R_i^H
Oxigénio	10.9	0.03538	6.77
Azoto	31.8	0.1571	8.88

Na literatura da AMP, Liow e Kenney [1990] apresentam os coeficientes das isotérmicas de Langmuir monocomponente a 293 K, para o oxigénio e azoto, sobre um zeólito 5A. Na Tabela 5.6 são comparados os coeficientes por nós obtidos com os obtidos por estes autores. É ainda apresentado o erro relativo entre a concentração da fase adsorvida em equilíbrio com a pressão a 4 bar obtida por uso dos coeficientes das isotérmicas propostos no presente trabalho ($q_{|PT}$) e os propostos por Liow e Kenney ($q_{|LK}$): $\Delta\% = \left(q_{|PT} - q_{|LK}\right)/q_{|PT} \times 100$.

Embora os coeficientes das isotérmicas propostos no presente trabalho e os propostos por Liow e Kenney sejam um pouco diferentes, os erros relativos entre as concentrações adsorvidas são relativamente baixos, especialmente o erro relativo ao azoto.

Quanto aos calores de adsorção, os valores encontrados são comparados com os propostos por Ruthven [1984] e Sircar [1988] na Tabela 5.7.

Tabela 5.6 - Comparação dos valores dos parâmetros da isotérmica de Langmuir a 293 K.

	Gás	Q_i (mol/Kg)	k_i^L (bar^{-1})	Δ% a 4 bar
Presente trabalho	Oxigénio	3.342	0.03494	–
	Azoto	1.880	0.2025	–
Liow e Kenney, [1990]	Oxigénio	2.70	0.0522	9.5
	Azoto	2.10	0.182	3.5

Tabela 5.7 - Comparação dos calores de adsorção para o oxigénio e o azoto, no zeólito 5A.

	$-\Delta H_{O_2}/\Re$ (K)	$-\Delta H_{N_2}/\Re$ (K)
Trabalho actual	1984	2603
Ruthven [1984]	1660	2870
Sircar [1988]	1950	2700

Os valores propostos por Sircar para os calores de adsorção estão bastante próximos dos propostos no presente trabalho, especialmente em relação ao oxigénio. Já os valores propostos por Ruthven afastam-se um pouco.

2.3 Capacidade calorífica do adsorvente e da fase gasosa

A capacidade calorífica dos zeólitos 5A foi obtida a partir dos dados apresentados em Basmadjian [1980]:

$$Cp_s = 837 \text{ J/kg / K}$$

onde Cp_s é a capacidade calorífica do adsorvente.

A Rhône-Poulenc apresenta o valor 0.23 kcal / kg/°C (0.96 kJ / kg / K)[Garcin, 1991] para a capacidade calorífica do seu zeólito. O uso do valor acima apresentado e não o proposto pelo fabricante (pelo menos em relação ao zeólito 5A da Rhône-Poulenc), prende-se com o facto de aquele valor apresentar uma precisão superior à fornecida pelo fabricante.

A capacidade calorífica molar da fase fluida depende da composição e da temperatura, para pressões moderadas. Por simplicidade vamos assumir que a capacidade calorífica é constante e igual à média da capacidade calorífica para o oxigénio e azoto, a 293 K e 1 atm [Welty et al., 1984]:

$$Cp_g = \frac{Cp_{O_2} + Cp_{N_2}}{2} = \frac{9.919\times10^2 + 1.041\times10^3}{2} = 9.802\times10^2 \text{ J/kg / K} = 32.67 \text{ J/mol / K} \quad (5.13)$$

Embora a capacidade calorífica seja um dado muito importante no balanço energético (dela depende directamente a amplitude da excursão da temperatura), a fatia mais importante pertence à capacidade calorífica do zeólito e não à capacidade calorífica da fase fluida. De facto a capacidade calorífica do adsorvente contribui com duas ordens de grandeza mais, do que a da fase fluida a uma pressão de 4 atm e 293 K, para a capacidade calorífica total. Assim, a aproximação feita no cálculo da capacidade calorífica da fase fluida é perfeitamente razoável.

3. Dados operatórios

Neste ponto vamos apresentar os dados dependentes da instalação laboratorial usada e das condições operatórias.

3.1 Dimensões das colunas e sua capacidade calorífica

Foram usadas colunas de dois diâmetros, sendo as suas dimensões apresentadas na Tabela 5.8:

Tabela 5.8 - Dimensões das colunas.

Colunas	Diâmetro int. (mm)	Diâmetro ext. (mm)	Comprimento (cm)
Finas	25.0	28.2	84.0
Grossas	80.0	84.0	85.0

As colunas são de aço inoxidável. A capacidade calorífica e a massa específica do aço são [Holman, 1963]:

$$Cp_w = 460 \text{ J/kg / K}$$

$$\rho_w = 7865 \text{ kg / m}^3$$

3.2 Porosidade do leito

A porosidade do leito é obtida através da expressão:

$$\varepsilon_b = \frac{V_{col} - V_{zel}}{V_{col}} \tag{5.14}$$

onde V_{col} é o volume da coluna e V_{zel} o volume do zeólito. Este pode ser obtido a partir de:

$$V_{zel} = \frac{m_{zel}}{\rho} \tag{5.15}$$

onde m_{zel} é a massa de zeólito introduzida na coluna e ρ a sua massa específica.

A massa específica do zeólito é $\rho = 1160\ kg/m^3$ [Comunicação Interna da Laporte, 1988]. Na Tabela 5.9 apresentamos a massa de zeólito usada em cada coluna, o volume da coluna e a sua porosidade.

A diferença de massa de zeólito necessária ao enchimento das colunas 1 e 2 deve-se a diferenças no enchimento bem como no respectivo volume. Embora estas tenham aparentemente as mesmas dimensões são possiveis pequenas diferenças. Assim, tomou-se para porosidade dos leitos, a média das porosidades das colunas 1 e 2.

O valor da massa específica usado, é semelhante ao proposto por Liow e Kenney [1990], também para um zeólito 5A: $\rho = 1164\ kg/m^3$.

Tabela 5.9 - Porosidade das colunas.

Coluna		massa zeólito (g)	vol. coluna (dm^3)	porosidade	porosidade média
Finas (Laporte)	col 1	308	0.412	0.356	0.36
	col 2	309		0.353	
Finas (Rhône-Poulenc)	col 1	305		0.362	
	col 2	307		0.358	
Grossas (Rhône-Poulenc)	col 1	3200	4.27	0.354	0.35
	col 2	3275		0.339	

3.3 Dispersão axial

A dispersão axial do leito fixo pode ser obtida através da expressão [Langer et al., 1978]:

$$\frac{1}{Pe} = \frac{D_p}{u_o L} = \gamma_1 \frac{D_{ij}}{u_o L} + \frac{d_p}{L Pe'_\infty \left(1 + \beta \frac{\gamma_1 D_{ij}}{u_o d_p}\right)} \tag{5.16}$$

sendo

$$\gamma_1 = 0.45 + 0.55\varepsilon_b \tag{5.17}$$

$$Pe'_\infty = 670 d_p \tag{5.18}$$

$$\beta = 10 \tag{5.19}$$

onde:

d_p - diâmetro do zeólito

L - comprimento da coluna

Pe - número de Peclet

Pe_{∞} - Limite do número de Peclet quando o número de Reynolds é grande

Na Tabela 5.10 são apresentados os valores do número de Peclet em função da velocidade superficial, para 1 e 4 atm a 293 K:

Tabela 5.10 - Número de Peclet função da velocidade superficial.

Vel. superficial (m/s)	P=1 atm		P=4 atm	
	Col. finas	Col. grossas	Col. finas	Col. grossas
1.0×10^{-2}	580	580	570	570
5.0×10^{-2}	680	680	600	600
1.0×10^{-3}	1000	1010	810	810

O número de Peclet, para além de ser função da velocidade intersticial, depende ainda da pressão e temperatura através da difusividade molecular. Uma vez que a excursão máxima da temperatura é cerca de 15 K (vide ponto 5), a difusividade molecular variará no máximo 1.2% sobre a sua influência, o que é perfeitamente desprezável. Já o efeito do aumento da pressão não é desprezável. Nas experiências realizadas, a velocidade superficial de referência esteve sempre compreendida entre 1.0×10^{-2} e 1.0×10^{-3} m/s, com um valor médio em 5.0×10^{-2} m/s.

Embora o número de Peclet varie um pouco função da velocidade superficial e da pressão, a partir de $Pe = 500$ o desempenho da AMP já quase não sofre qualquer alteração, para condições próximas das experimentais: por exemplo para a experiência "92-04-22.1" a diferença entre a pureza média do produto para $Pe = 700$ e $Pe = 500$ é menos de 0.4 pontos percentuais. Tomou-se assim $Pe = 700$, valor médio dos valores acima apresentados.

Liow e Kenney [1990] usam a mesma correlação para determinação do Peclet. Não apresentam contudo o valor usado. Farooq et al. [1989] usam duas correlações diferentes para calcular o Peclet, acabando por usar $Pe = 500$ depois de concluirem que a partir de $Pe = 200$ a sua influência sobre os resultados era mínima.

3.4 Coeficiente global de transferência de calor na parede

O coeficiente global de transferência de calor na parede dum leito fixo, em posição vertical, pode ser estimado pela expressão geral das resistências em série. Basicamente estamos perante três resistências à transferência de calor:

- no interior do leito;
- na parede do leito;
- para o meio ambiente.

e assim a expressão geral para as resistências em série pode ser escrita [Froment e Bischoff, 1990]:

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{\alpha_b} + \frac{\delta_b}{\lambda_w}\frac{A_b}{A_m} + \frac{1}{\alpha_a}\frac{A_b}{A_a} \qquad (5.20)$$

onde:

A_a - area de transferência de calor do lado exterior da coluna
A_b - area de transferência de calor do lado do leito
A_m - média logarítmica de A_a e A_b
h - coeficiente global de transferência de calor
α_a - coeficiente de transferência de calor do lado exterior
α_b - coeficiente de transferência de calor do lado do leito
δ_b - espessura da parede da coluna
λ_w - condutibilidade térmica da parede da coluna

• Coeficiente global de transferência de calor no interior do leito

A expressão de Leva [Froment e Bischoff, 1990] para a transferência de calor no filme interior, quando o leito aquece é:

$$\frac{\alpha_b d_b}{\lambda_g} = 0.813\left(\frac{d_p G}{\mu_b}\right)^{0.9} e^{-6d_p/d_b} \tag{5.21}$$

e quando o leito arrefece:

$$\frac{\alpha_b d_b}{\lambda_g} = 3.50\left(\frac{d_p G}{\mu_b}\right)^{0.7} e^{-4.6d_p/d_b} \tag{5.22}$$

onde:

d_b - diâmetro interno da coluna
G - fluxo mássico
λ_g - condutibilidade térmica da fase fluida
μ_b - viscosidade da fase fluida

A condutibilidade térmica média do oxigénio e azoto nas condições de referência é dada por [Holman, 1963]:

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{O_2} + \lambda_{N_2}}{2} = \frac{0.02618 + 0.02564}{2} = 0.02591 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1} \tag{5.23}$$

As outras variáveis têm os seguintes valores:

$$\mu_b = \mu_b^\circ \times \left(T^*\right)^{0.76} = 1.89\times10^{-5}\left(\frac{T}{293}\right)^{0.76} \text{ Pa.s} \tag{5.24}$$

$$d_p = \frac{6V_p}{S_p} = \frac{6\times6.8\times10^{-9}}{1.8\times10^{-5}} = 0.0022 \text{ m} \tag{5.25}$$

$$d_b = 0.08 \text{ m}$$

O cálculo do coeficiente global de transferência de massa é necessário para o balanço energético. Uma vez que o balanço energético só é introduzido na simulação das colunas de maior diâmetro, onde o único zeólito usado foi o da Rhône-Poulenc, o diâmetro do adsorvente refere-se apenas a este zeólito. O zeólito da Rhône-Poulenc tem forma cilíndrica, o que implica a determinação do diâmetro equivalente. Este diâmetro corresponde ao de uma esfera com a mesma razão área/volume da partícula de adsorvente em causa, equação (5.25) [Froment e Bischoff, 1990].

As equações (5.21) e (5.22) podem ser agora resolvidas em função do fluxo mássico, para a temperatura de 293 K e viscosidade média:

• sistema em aquecimento:

$$\alpha_b = 16.2 \times G^{0.9} \tag{5.26}$$

• sistema em arrefecimento:

$$\alpha_b = 27.9 \times G^{0.7} \tag{5.27}$$

sendo G expresso $kg.m^{-2}s^{-1}$.

No nosso sistema, não vamos usar duas equações diferentes para aquecimento e arrefecimento, usaremos simplesmente o valor médio:

$$\alpha_b = \frac{16.2 \times G^{0.9} + 27.9 \times G^{0.7}}{2} \tag{5.28}$$

O cálculo do coeficiente de transferência de calor vai depender da velocidade superficial média e da pressão.

Embora a expressão (5.28) possa ser uma aproximação, por vezes grosseira, das expressões parcelares que lhe deram origem, a verdade é que elas mesmo estão afectadas dum erro elevado e, como veremos, a influência do coeficiente global de transferência de calor na simulação do desempenho da unidade de AMP é mínimo.

• Condutibilidade térmica da parede da coluna

A condutibilidade térmica da parede da coluna é a do aço inoxidável [Holman, 1963]:

$$\lambda_w = 19 \ Wm^{-1}K^{-1}$$

• Coeficiente de transferência de calor do lado exterior

O coeficiente de transferência de calor do lado externo pode ser determinado pela seguinte expressão, válida para convecção natural em superfícies isotérmicas verticais [Holman, 1963]:

$$Nu = 0.10(Gr.Pr)^{1/3} \tag{5.29}$$

onde:

Nu - número de Nusselt
Gr - número de Grashof
Pr - número de Prandtl

com as seguinte definições:

$$Nu = \frac{\alpha_a L}{\lambda_a}; \qquad Gr = \frac{g\beta(T_w - T_a)L^3}{\nu_a^2}; \qquad Pr = \frac{C_{pa}\mu_a}{\lambda_a}; \qquad \nu_a = \frac{\mu_a}{\rho_a}$$

onde:

Cp_a - capacidade calorífica do ar
g - aceleração da gravidade
T_w - temperatura absoluta da parede
β - coeficiente de expansão volumétrico
λ_a - condutibilidade térmica do ar
ν - viscosidade cinemática

Os valores das propriedades referentes ao ar ambiente, foram calculados para a temperatura de 295.5 K (22.5°C). Durante os 4 dias em que as experiências com as colunas de maior diâmetro decorreram, a temperatura ambiente variou entre os 20°C e 25°C, com uma média aproximada em 22.5°C. O valor das propriedades é assim,

$$\frac{g\beta}{\nu_a^2} = 1.4368\times10^{8}\ \mathrm{K^{-1}m^{-3}}; \qquad Pr = 0.709; \qquad T_a = 295.5\ \mathrm{K};$$

$$\lambda_a = 2.5887\times10^{-2}\ \mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}; \qquad L = 0.85\ \mathrm{m}$$

e portanto,

$$\alpha_a = \frac{\lambda_a}{L}\times 0.10(Gr.Pr)^{1/3} = 1.21\times(T_w - 295.5)^{1/3}\ \mathrm{Wm^{-2}K^{-1}} \qquad (5.30)$$

Embora a expressão (5.29) seja válida para convecção natural em superfícies isotérmicas e a temperatura à superfície das colunas não seja exactamente constante, verificou-se que a máxima amplitude térmica no centro das colunas de maior diâmetro era de 15 K, donde se espera que a amplitude térmica na sua superficie seja muito inferior e assim desprezável.

• Coeficiente global de transferência de calor

O diâmetro interno das colunas mais grossas é Ø=8.0 cm, sendo a espessura da parede de 2 mm. A razão de áreas é aproximadamente 1 e assim a eq. (5.20) vem simplificada:

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{\alpha_b} + \frac{\delta_b}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_a} \qquad (5.31)$$

Substituindo os coeficientes de transferência de calor acima determinados na eq. (5.31), obtem-se:

$$h=\left[\frac{2}{16.2\times G^{0.9}+27.9\times G^{0.7}}+\frac{2\times 10^{-3}}{19}+\frac{1}{1.21\left(T_w-295.5\right)^{1/3}}\right]^{-1}\ \mathrm{Wm^{-2}K^{-1}} \qquad (5.32)$$

vindo T_w em graus Kelvin. Uma vez que os débitos experimentais vêm expressos em l_n/min, é conveniente converter o fluxo mássico nestas unidades:

$$h=\left[\frac{2}{0.124\times G^{0.9}+0.629\times G^{0.7}}+\frac{2\times 10^{-3}}{19}+\frac{1}{1.21\left(T_w-295.5\right)^{1/3}}\right]^{-1}\ \mathrm{Wm^{-2}K^{-1}} \qquad (5.33)$$

onde G é agora o débito volúmico expresso em l_n/min de oxigénio e/ou azoto. Na conversão de unidades, assumiu-se uma massa molecular média de 30 g/mol para o caudal de oxigénio e azoto.

Como veremos no ponto 5 deste capítulo, os caudais médios nas experiências realizadas são aproximadamente 15 l_n/min. Com uma excursão térmica média de cerca de 15 K, vamos assumir um ΔT médio entre a parede e a temperatura ambiente de 7.5 K. Calculando agora o coeficiente de transferência de calor obtemos $h=1.28\ \mathrm{Wm^{-2}K^{-1}}$, que usaremos na simulação das experiências realizadas com as colunas de maior diâmetro.

Em todo o caso, mesmo quando o coeficiente global de transferência de calor é zero, verificou-se, na simulação da experiência "93-11-20.2", que o aumento máximo da temperatura radial média relativamente a $h=1.28\ \mathrm{Wm^{-2}K^{-1}}$ era de 1 K, não afectando esta variação o desempenho do sistema. Por outro lado, um aumento combinado de 10 K da temperatura da corrente de alimentação e ambiente na simulação relativamente à mesma experiência, resultou numa diminuição de cerca de 2.3 pontos percentuais da concentração média do produto. Donde se conclui que pequenas variações na estimativa do coeficiente global de transferência de calor não deverão afectar significativamente o resultado das simulações.

Ruthven [1984] usa a correlação traduzida pela eq. (5.21) na determinação do coeficiente de transferência de calor do lado do leito. Por comparação com resultados experimentais, aquele autor confirma a validade da correlação para a transferência de calor em leitos fixos.

3.5 Composição do ar atmosférico

A composição do ar atmosférico é aproximadamente [Balzers]:

- N_2 – 78.1%
- O_2 – 20.9%
- Ar – 0.93%
- CO_2 – 0.03%
- Outros – 0.04%

em percentagens molares.

Como a isotérmica do argon é, no zeólito 5A, muito próxima da do oxigénio [Yang, 1987], sendo o argon concentrado por AMP com aquele, assume-se a seguinte composição global:

- N_2 – 78%

• O_2 – 22%

nas simulações. Faz-se notar entretanto que o dióxido de carbono e a humidade, ficam retidos, na sua quase totalidade, na coluna de desumidificação (com enchimento de zeólito 5A) colocada à entrada da instalação de AMP, contribuindo para uma diminuição definitiva da percentagem dos "outros".

O sistema ternário inicial, fica assim adaptado ao modelo desenvolvido para simulação da AMP.

4. Operação com as colunas de menor diâmetro

Apresentamos seguidamente os resultados experimentais e as simulações correspondentes, relativos às colunas de menor diâmetro. Estes resultados dividem-se em dois grupos: os relativos ao ciclo de Skarstrom e os relativos ao ciclo de Skarstrom com igualização.

Os resultados experimentais são constituidos pelos dados relativos a pelo menos 20 ciclos completos. Os últimos 10 ciclos correspondem ao estado estacionário cíclico, enquanto os primeiros 10 ou mais ciclos correspondem ao estado transiente. Considera-se atingido o estado estacionário cíclico quando, a menos de um erro, a quantidade de massa que entra no sistema por ciclo, coincide com a quantidade de massa que sai. Assim, para identificarmos o momento em que é atingindo o estado estacionário cíclico, é necessário ter o registo de todos os caudais de entrada e saida do sistema. Infelizmente, o transdutor mássico de caudal da corrente de escape atmosférico (F4 na figura 4.1) não ficou disponivel a tempo da realização das experiências e assim não dispomos de dados que nos permitam fechar o balanço material ao sistema. A identificação experimental do estado estacionário cíclico foi feita recorrendo à história das concentrações da corrente de produção. Quando o estado estacionário cíclico é atingido, a concentração média por ciclo da corrente de produção mantem constante.

Uma vez que cada leitura experimental vem afectada de um erro, usaremos a média correspondente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico, de modo a obter uma média estatística do erro estatístico menor.

Os erros experimentais, correspondentes à concentração média da corrente do produto e aos caudais, para o estado estacionário cíclico, foram calculados para um intervalo de confiança de 95%, usando a distribuição t-student:

$$\mu = \bar{\bar{y}} \pm t_{0.025} \frac{\sigma_E}{\sqrt{n}} \tag{5.34}$$

com,

$$\sigma_E^2 = \frac{\sum_{j=1}^{m}\sum_{i=1}^{n}\left(y_{ij} - \bar{y}_i\right)^2}{n(m-1)} \tag{5.35}$$

sendo:

m - número de ciclos ($m = 10$)

n - número de leituras por ciclo

$t_{0.025}$ - valor da distribuição t-student para 95% de confiança

y_{ij} - leitura ao tempo i no ciclo j

$\bar{y}_i$ - média da leitura ao tempo i ($\bar{y}_i = \sum_{j=1}^{m} y_{ij} \Big/ m$)

$\bar{\bar{y}}$ - média da leitura ($\bar{\bar{y}} = \sum_{i=1}^{n} \bar{y}_i \Big/ n$)

μ - média populacional

σ_E - desvio padrão relativo aos dados experimentais

e uma vez que $n(m-1) \geq 540$ (n é no mínimo 60), $t_{0.025} = 1.96$.

Este é o erro que apresentaremos para cada experiência. Graficamente é, no entanto, possivel apresentar o erro ao longo do ciclo, para cada tempo. Isso foi feito relativamente às experiências cujos resultados são apresentados desta forma.

No caso da concentração, o erro é calculado apenas para as etapas de produção. A concentração de azoto, oxigénio e argon é determinada a partir da leitura da corrente iónica feita pelo espectrómetro de massa. Essa leitura é depois afectada de um factor de calibração e o resultado é normalizado. Os valores normalizados são as fracções molares do azoto, oxigénio e argon. Se a fracção molar do azoto for muito baixa, o resultado da leitura pode ser 0% de azoto e 100% de oxigénio mais argon. Embora a concentração em azoto possa continuar a variar, essa variação não é lida, impedindo assim o cálculo do erro experimental. Por esta razão, não será apresentado o erro para os resultados experimentais correspondentes a concentrações médias superiores a 98%.

Da diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais, surge o desvio padrão da simulação, calculado do seguinte modo:

$$\sigma_R^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^{n} \left(\bar{y}_i - \hat{y}_i \right)^2 \tag{5.36}$$

sendo,

$\hat{y}_i$ - simulado a cada tempo

σ_R - desvio padrão relativo à simulação

O teste F diz-nos se a diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais é estatisticamente significativa, para um dado nivel de confiança. Este teste toma a seguinte expressão:

$$F = \frac{\sigma_R^2 (n-2)}{\sigma_E^2 [n(m-1)]} \tag{5.37}$$

O valor crítico de F para um nivel de confiança de 5% é 1.0, uma vez que o número de graus de liberdade do numerador é sempre superior ou igual a 58 e o número de graus de liberdade do denominador é sempre superior ou igual a 540.

As variáveis operatórias nas experiências de AMP realizadas são:

i - pressão da etapa de produção – $\mathbf{P}_H$;

ii - rampa de pressurização/despressurização (controlada através da resistência imposta pela válvula de agulha VA1);

iii - tempo total de ciclo – Temp. ciclo;

iv - tempo de pressurização – Temp. press;

v - tempo de igualização – Temp. igual;
vi - caudal de purga – F purga;
vii - caudal de produção – F prod;
sendo o tempo de igualização nulo no sistema de 4 passos.

É estudada a influência no desempenho da AMP destas variáveis e testado o modelo.

As condições fronteira pressão de produção, rampa de pressurização/despressurização e caudais de purga e produção são introduzidos no modelo de AMP através de expressões que aproximam as leituras experimentais.

A pressão máxima, que corresponde à pressão durante a etapa de produção $\mathbf{P}_H$, é pré--estabelecida por recurso ao manorredutor M1 (figura 4.1). Um exemplo da evolução da pressão total média ao longo do tempo de ciclo (t'), é dado na figura 5.1. Esta figura refere-se à média dos 10 últimos ciclos da experiência "92-04-22.1" (ver Tabela 5.11), e foi registada na coluna 1. O erro a cada tempo foi marcado por recurso a segmentos de recta com orientação vertical e de comprimento igual a este, centrados na média das leituras de todos os ciclos, para cada tempo. As leituras experimentais são feitas segundo a segundo. As zonas a sombreado referem-se à etapa de pressurização e despressurização da coluna 1, respectivamente. As zonas não-sombreadas referem-se à etapa de produção e purga da coluna 1, respectivamente.

Depois de uma subida rápida da pressão, é possivel verificar que esta estabiliza próximo da pressão final, atingida durante a etapa de produção. O tempo de pressurização é inferior ao tempo da etapa correspondente, que é aqui de 40s. Depois da pressurização feita, segue-se um tempo morto até à etapa de produção. Chamamos à atenção para o pequeno salto na pressão registada no início da etapa de produção e a ligeira subida da pressão ao longo desta etapa. Este comportamento é típico e prende-se com o controlo da pressão feito pelo manorredutor. Uma banda de erro mais larga é obtida para as experiências a pressões mais baixas, onde o controlo da pressão feito pelo manorredutor se torna mais difícil.

Para efeito do modelo considerou-se a pressurização dividida em quatro partes: três segmentos de recta estrategicamente colocados, aproximam a curva de pressurização. Depois assumiu-se pressão constante e igual à pressão final, que no caso da experiência "92-04-22.1" é 4.2 bar. O ajuste foi feito sobre o gráfico da curva de pressurização experimental. A etapa de produção é considerada a pressão constante, bem como a etapa de purga, esta feita à pressão atmosférica. A curva de despressurização foi aproximada por três segmentos de recta: dois sobre a curva de descida da pressão, o último representa a curva de pressão constante e igual à atmosférica. Na figura 5.1 é visível a curva de aproximação usada na simulação da experiência "92-04-22.1". Um refinamento da aproximação da curva de pressão foi tentado para esta experiência, mas sem efeito sobre desempenho da simulação da AMP.

O caudal de purga é estabelecido através da válvula de agulha VA2. Este controlo, desenhado para operar a pressão constante, sofre a instabilidade da pressão devido ao deficiente controlo desta feito pelo manorredutor M1. Na figura 5.2 é apresentado, para a mesma experência "92-04-22.1", o caudal de purga e a banda de erro, para as colunas 1 e 2, função do tempo de ciclo: durante a primeira metade do ciclo, a coluna 2 é purgada, sendo purgada a coluna 1 durante a segunda metade. As etapas de purga correspondem às regiões não sombreadas. O tempo de resposta dos medidores de caudal mássico é cerca de 1-2 s, o que tem como consequência a subida (e descida) em rampa do caudal de purga, visivel na figura 5.2. Na simulação, assume-se caudal constante ao longo da etapa de purga, que na experiência em causa é 1.15 l_n/min (figura 5.2).

Finalmente, o caudal de produção é estabelecido pela válvula de agulha VA3. Também aqui, este controlo desenhado para operar a pressão constante, sofre do deficiente controlo da

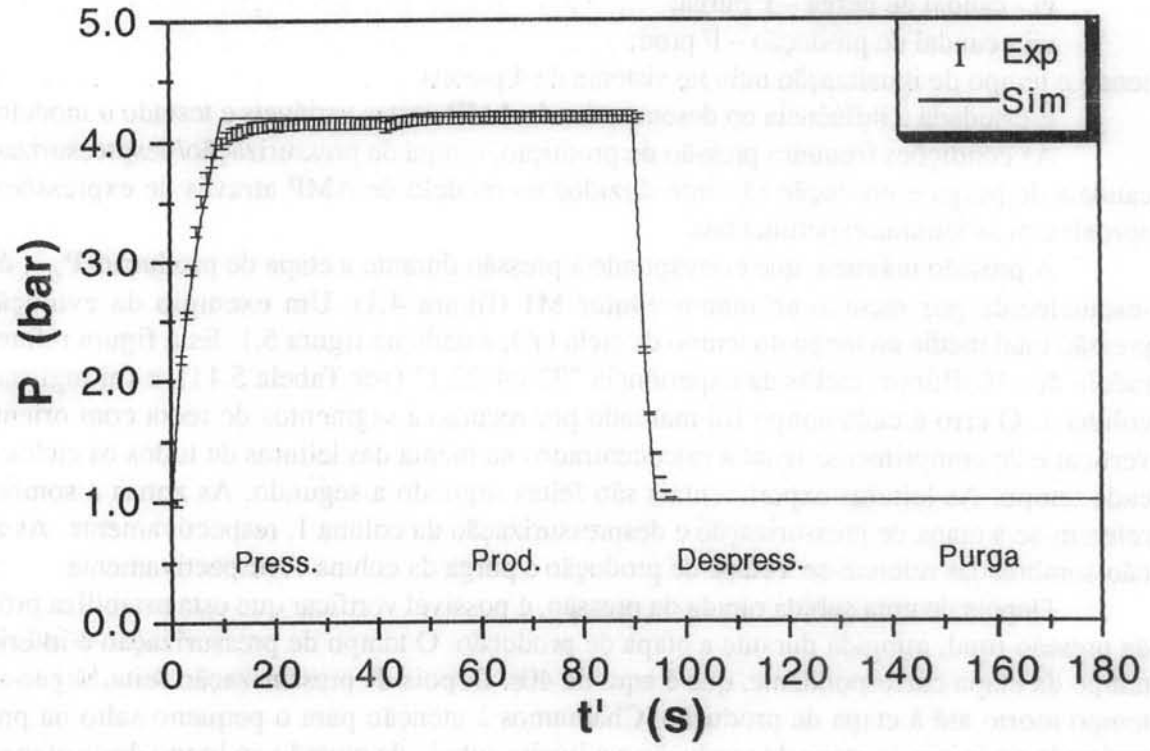


Figura 5.1 - Pressão total experimental referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva aproximação, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-22.1").

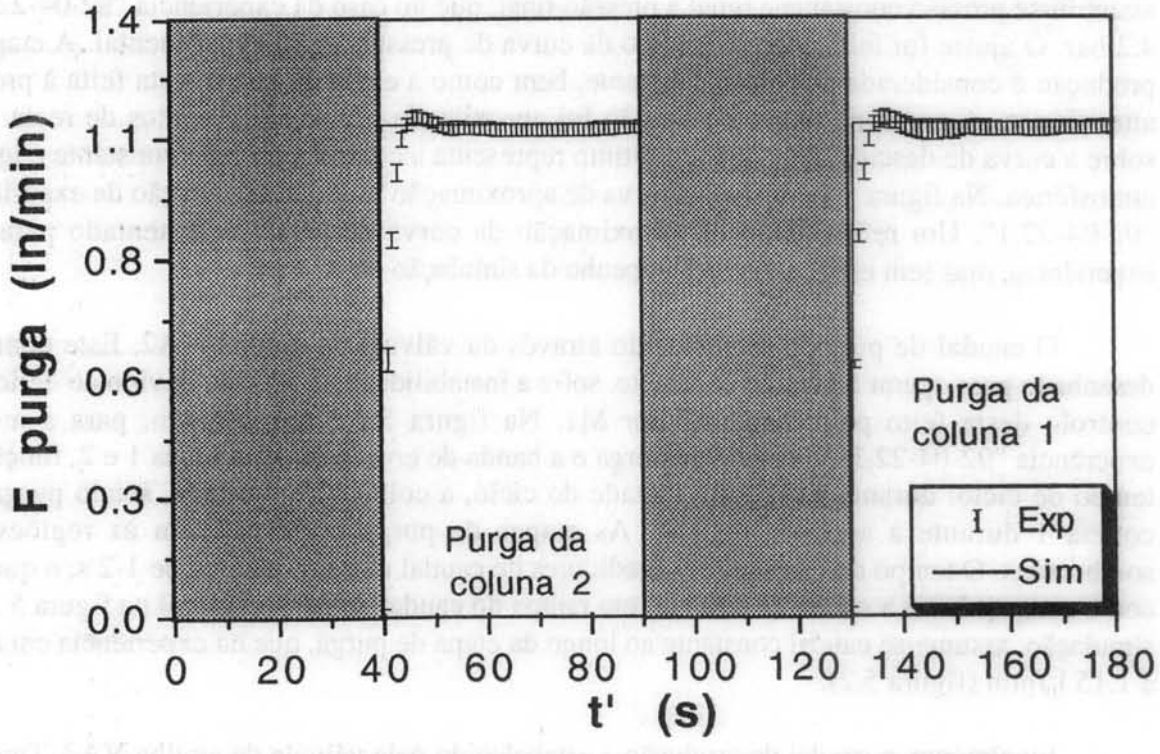


Figura 5.2 - Caudal de purga experimental referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e condição fronteira, para as colunas 1 e 2, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-22.1").

pressão feito pelo manorredutor M1. Na figura 5.3 é apresentado, para a experência em estudo, o caudal de produção e a banda de erro para as colunas 1 e 2, em função do tempo num ciclo: durante a primeira metade do ciclo, é a coluna 1 que produz, sendo a coluna 2 na segunda metade. As etapas de produção correspondem às regiões não sombreadas. Na simulação, assume-se caudal constante ao longo da etapa de produção, que na experiência em causa é 0.1 l_n/min (figura 5.3).

4.1 Ciclo de Skarstrom ou ciclo de 4 passos

4.1.1 Programa de experiências

O programa de experiências estabelecido para o estudo deste ciclo é apresentado na Tabela 5.11. Todas as experiências são realizadas com o zeólito 5A da Laporte, excepto as experiências "92-05-12.2" e "92-05.13.1", realizadas com o zeólito da Rhône-Poulenc. Todas as experiências foram ainda realizadas com a válvula de agulha VA1 totalmente aberta, excepto a experiência "92-05-08.2", onde a válvula foi parcialmente fechada de forma a permitir o estudo da variação da rampa de pressurização.

As variáveis operatórias que mudam, relativamente à experiência de referência "92-04-22.1", são apresentadas a cheio na Tabela 5.11. Pretende-se com isto tornar mais fácil a leitura, evidenciando as variáveis operatórias em estudo.

Tabela 5.11 - Experiências realizadas com as colunas finas e ciclo de Skarstrom.

Experiência	P_H (bar)	Temp. ciclo (s)	Temp. press (s)	F prod (l_n/min)	F purga (l_n/min)
92-04-22.1	4.2	180	40	0.1	1.15
92-04-22.2	4.2	180	40	**0.55**	1.15
92-04-22.3	4.2	180	40	**1.05**	1.15
92-04-22.5	4.2	180	40	0.1	**1.5**
92-04-22.7	4.2	180	40	0.1	**0.5**
92-04-22.9	4.2	**60**	**10**	0.1	1.15
92-04-22.11	4.2	**240**	40	0.1	1.15
92-04-23.2	4.2	180	40	**0.25**	1.15
92-04-23.4	**3.0**	180	40	0.1	1.15
92-04-23.6	**5.05**	180	40	0.1	1.15
92-04-23.8	**7.1**	180	40	0.1	1.15
92-05-08.1	**6.8**	180	40	0.1	1.10
92-05-08.2‡	**6.8**	180	40	0.1	1.10
92-05-12.2†	4.2	180	40	**1.05**	1.15
92-05-13.1†	4.2	180	40	**0.55**	1.15

‡ menor velocidade de pressurização
† zeólito 5A da Rhône-Poulenc

Os valores dos caudais de purga e produção apresentados na Tabela 5.11, não correspondem aos valores experimentais. Eles definem o programa de experiências realizado (caudais impostos durante a realização das experiências – "set-point") e ajustam-se à média dos resultados experimentais a menos de um erro. Os valores da Tabela 5.11 correspondem aos dados usados nas simulações.

Para além dos dados operatórios, a resolução do modelo de AMP apresentado implica o conhecimento dos dados físicos respeitantes à mistura a separar (ar), ao zeólito e ao leito. Estes dados foram apresentados nos pontos 2 e 3 deste capítulo, vindo no entanto as difusividades efectivas de Knudsen e molecular e a permeabilidade efectiva em função da tortuosidade.

A tortuosidade é obtida por ajuste do modelo aos resultados experimentais em termos da fracção molar O_2+Ar na corrente de produção, para as experiências "92-04-22.1" (experiência de referência – figura 5.4), "92-04-22.3" (variação do caudal de purga), "92-04-22.7" (variação do tempo de ciclo) e "92-04-23.8" (variação da pressão de produção). Estas experiências foram realizadas com o zeólito 5A da Laporte, com as colunas de menor diâmetro e ciclo de Skarstrom. O valor encontrado, $\tau_t = 3.6$ foi usado em todas as simulações efectuadas.

Na Tabela 5.12 são apresentados os valores das difusividades efectivas de Knudsen e molecular e a permeabilidade efectiva para o zeólito 5A da Laporte e para o zeólito 5A da Rhône-Poulenc, corrigidas pela tortuosidade e usadas em todas as simulações da AMP.

Tabela 5.12 – Difusividades e permeabilidade efectivas usadas no modelo ($T = 293$ K).

Zeólito	$D^e_{O_2-N_2}(m^2/s)$	$D^e_{N_2}(m^2/s)$	$D^e_{O_2}(m^2/s)$	$B^e_o(m^2)$
Laporte	1.68×10^{-6}	5.41×10^{-7}	5.05×10^{-7}	4.31×10^{-18}
Rhône-Poulenc	1.28×10^{-6}	4.11×10^{-7}	3.84×10^{-7}	3.28×10^{-18}†

Yang [1987] afirma que a tortuosidade relativa à macroporosidade dos zeólitos comerciais, está compreendida entre $1.7 \le \tau_t \le 4.5$. O valor encontrado está assim dentro deste intervalo. Liow e Kenney [1990] usaram para valor da difusividade efectiva na macroporosidade num zeólito 5A, $4.0\times10^{-6}\ m^2/s$. Ainda que nada seja dito, pensamos que esta difusividade se refere à difusividade molecular efectiva. Sun [1993] determinou experimentalmente as difusividades moleculares efectivas do azoto e do oxigénio em concentrações muito baixas, no zeólito 5A da Rhône-Poulenc usado no presente trabalho. Os valores obtidos por este autor, à temperatura de 40°C, foram: $D^e_{N_2} = 1.6\times10^{-6}$ e $D^e_{O_2} = 1.7\times10^{-6}\ m^2/s$. Admitindo agora que a dependência das difusividades moleculares da temperatura é traduzida pela equação de Chapman-Enskog [Welty et al., 1984], aqueles valores podem ser convertidos para a temperatura de 20°C ($T = 293$ K): $D^e_{N_2} = 1.4\times10^{-6}$ e $D^e_{O_2} = 1.5\times10^{-6}\ m^2/s$.

Embora a difusividade efectiva tenha sido obtida através duma expressão teórica e da tortuosidade, esta determinada por ajuste do modelo de AMP aos resultados obtidos em quatro experiências, ela é muito semelhante à usada pelos autores acima referidos (Nota: a difusividade molecular relativa ao zeólito 5A da Rhône-Poulenc, apresentada na Tabela 5.12, é uma difusividade corrigida para a geometria cilíndrica do extrudato (ver ponto 2.1). A difusividade molecular efectiva usada neste e no zeólito 5A da Laporte, é apresentada para o zeólito 5A da Laporte na mesma Tabela).

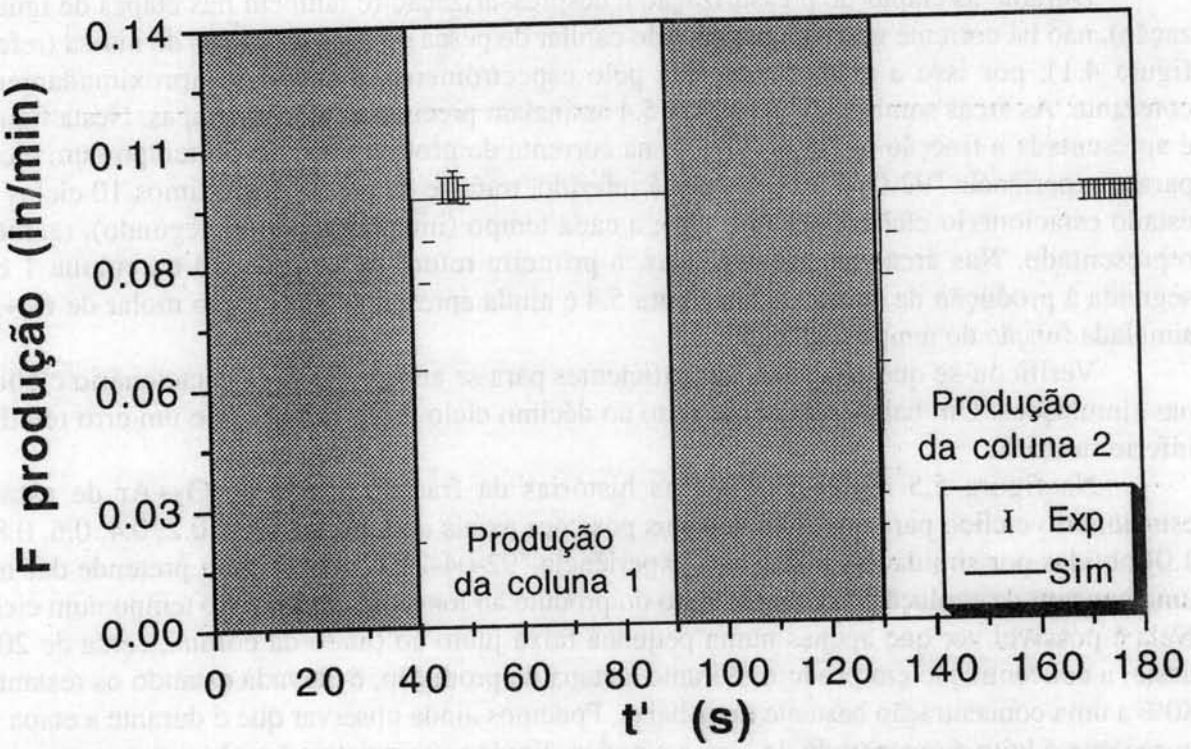


Figura 5.3 - Caudal de produção experimental referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico, para as colunas 1 e 2 e condição fronteira, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-22.1").

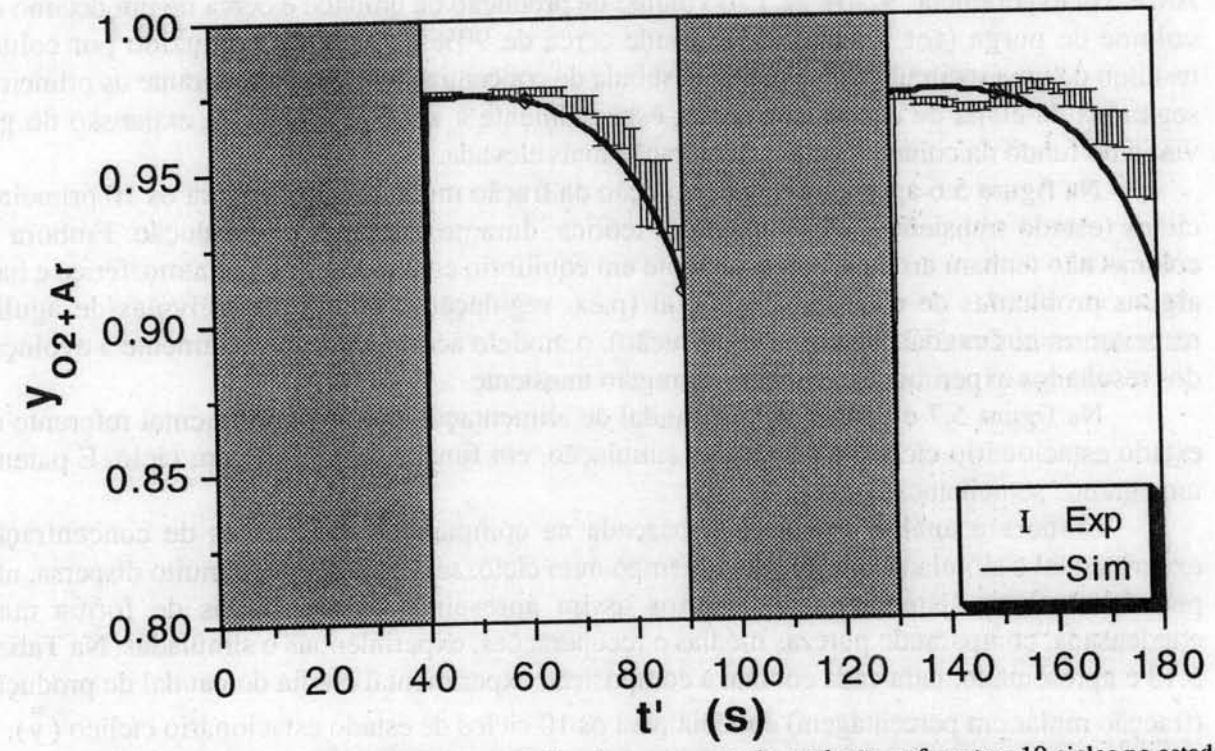


Figura 5.4 - Fracção molar experimental de O_2+Ar na corrente de produção, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-22.1").

Durante as etapas de pressurização e despressurização (e também nas etapas de igualização), não há corrente gasosa a passar pelo capilar de pesca do espectrómetro de massa (referir figura 4.1), por isso a composição lida pelo espectrómetro, mantém-se aproximadamente constante. As áreas sombreadas na figura 5.4 assinalam precisamente estas etapas. Nesta figura, é apresentada a fracção molar do O_2+Ar na corrente de produto, função do tempo num ciclo, para a experiência "92-04-22.1". Como já referido, trata-se da média dos últimos 10 ciclos de estado estacionário cíclico, sendo o erro, a cada tempo (intervalos de um segundo), também representado. Nas áreas não sombreadas, a primeira refere-se à produção da coluna 1 e a segunda à produção da coluna 2. Na figura 5.4 é ainda apresentada a fracção molar de O_2+Ar simulada função do tempo num ciclo.

Verificou-se que 10 ciclos são suficientes para se atingir o estado estacionário cíclico, nas simulações. Um balanço material feito ao décimo ciclo fecha a menos de um erro relativo inferior a 0.5%.

Na figura 5.5 representam-se as histórias da fracção molar de O_2+Ar de estado estacionário cíclico para um ciclo, em seis posições axiais do leito (z*=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0) obtidas por simulação, relativas à experiência "92-04-22.1". Esta figura pretende dar-nos uma imagem da evolução da concentração do produto ao longo da coluna e do tempo num ciclo. Nela é possivel ver que apenas numa pequena faixa junto ao fundo da coluna, cerca de 20% desta, a concentração em produto, durante a etapa de produção, é elevada estando os restantes 80% a uma concentração bastante mais baixa. Podemos ainda observar que é durante a etapa de purga que o leito é regenerado de forma a poder atingir as concentrações elevadas em produto que são atingidas: uma fracção importante do azoto remanescente é purgado e a coluna é cheia com um gás rico em produto. Durante a etapa de pressurização, este gás é comprimido a cerca de um quarto do volume inicial ($\mathbf{P}_H = 4$), no fundo da coluna, formando o volume de gás que será produzido durante a etapa de produção; o volume de gás produzido por coluna é a soma do volume de gás de purga da coluna complementar mais, o volume de produção da unidade de AMP. Na experiência "92-04-22.1" o volume de produção da unidade é cerca de um décimo do volume de purga (ver Tabela 5.11), donde cerca de 90% do volume produzido por coluna resultou de uma recirculação. A pequena subida de concentração observada durante os primeiros segundos da etapa de despressurização, especialmente a z*=0.8, resulta da expansão do gás vindo do fundo da coluna a uma concentração mais elevada.

Na figura 5.6 apresentamos a evolução da fração molar de O_2+Ar para os 10 primeiros ciclos (estado transiente), experimental e teórica, durante as etapas de produção. Embora as colunas não tenham arrancado exactamente em equilíbrio com a composição atmosférica e haja alguns problemas de estabilidade inicial (p.ex. regulação correcta das válvulas de agulha respeitantes aos caudais de purga e produção), o modelo acompanha correctamente a evolução dos resultados experimentais também na região transiente.

Na figura 5.7 é apresentado o caudal de alimentação médio experimental referente ao estado estacionário cíclico e respectiva simulação, em função do tempo num ciclo. É patente uma grande semelhança.

Embora a análise qualitativa, baseada na comparação das curvas de concentração experimental e simulada, em função do tempo num ciclo, seja importante, é muito dispersa, não permitindo uma sistematização. Vamos assim apresentar os resultados de forma mais condensada, comparando purezas médias e recuperações, experimentais e simuladas. Na Tabela 5.13 é apresentado, para cada coluna, a composição experimental média do caudal de produção (fracção molar em percentagem) e média para os 10 ciclos de estado estacionário cíclico ($\bar{\bar{y}}$). É ainda apresentado o valor experimental médio para as duas colunas e a composição média correspondente simulada. Os erros referem-se às fracções molares expressas em percentagem relativamente a um intervalo de confiança de 95%. Sob o item σ_R é apresentado o desvio padrão

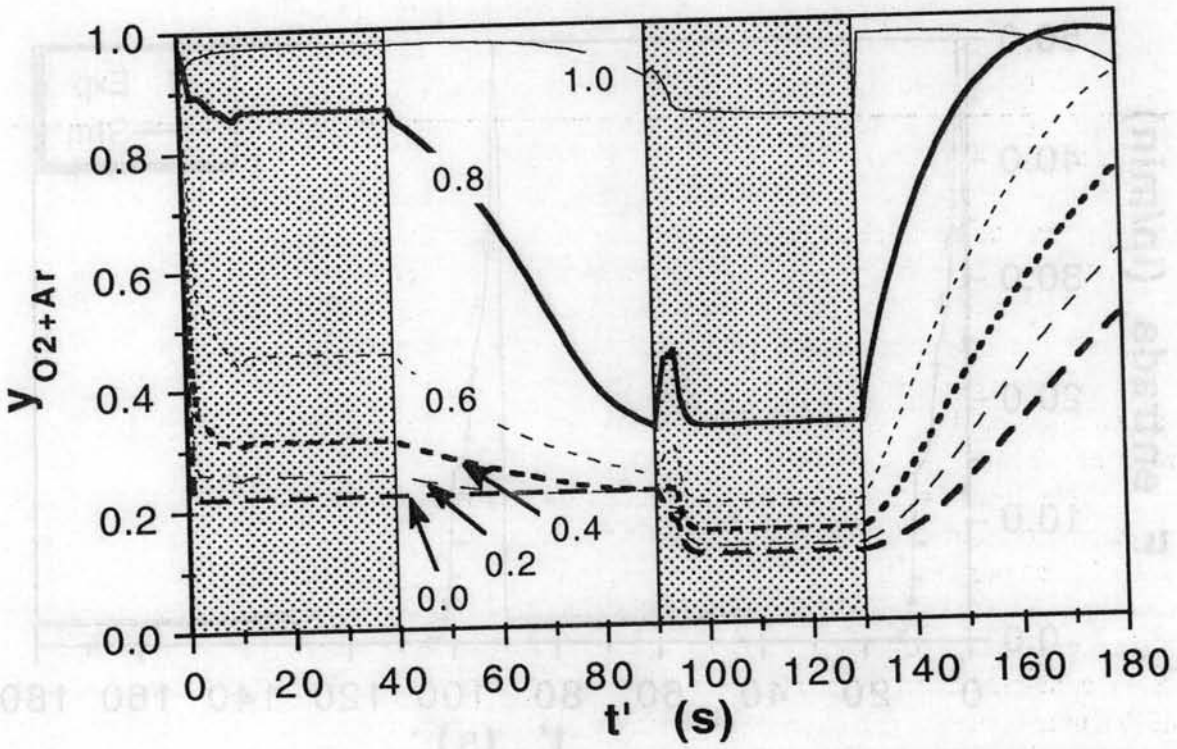


Figura 5.5 - Curvas da fracção molar de O_2+Ar em função do tempo num ciclo, obtidas por simulação e para o estado estacionário cíclico, para as posições axiais no leito: z*=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0 (experiência "92-04-22.1").

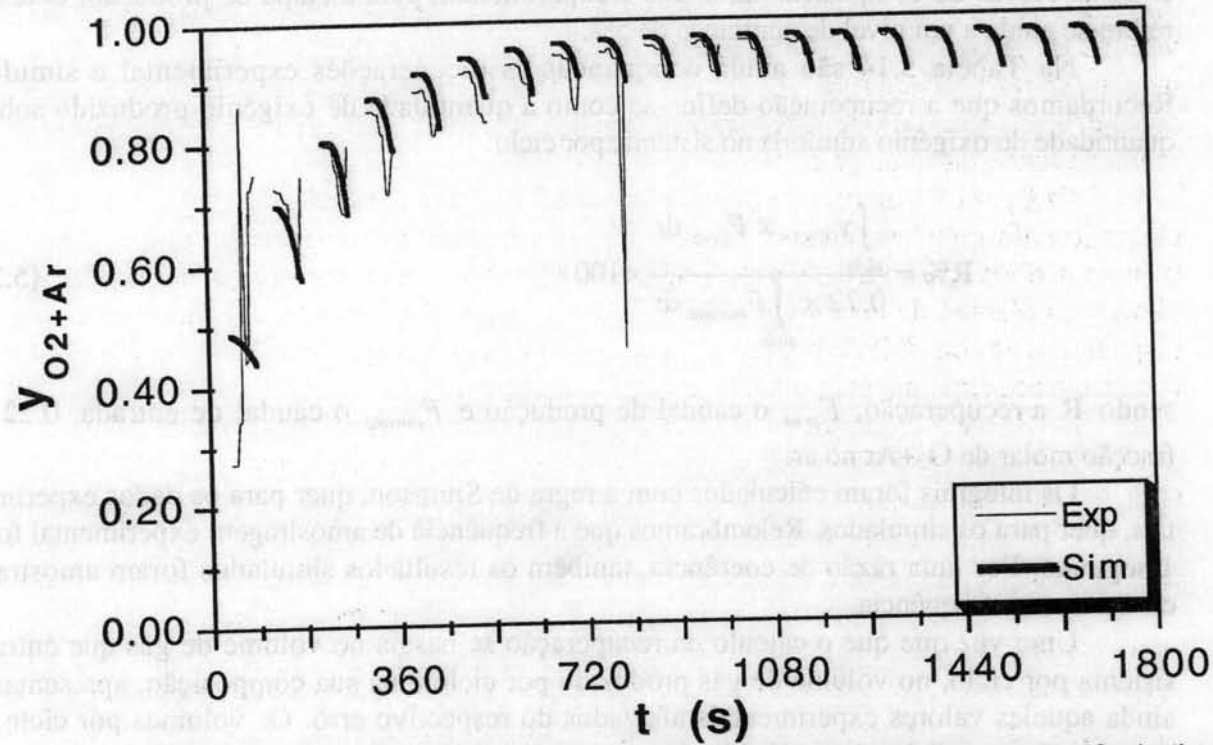


Figura 5.6 - Fracção molar de O_2+Ar na corrente de produção experimental e simulado, para os 10 primeiros ciclos (experiência "92-04-22.1").

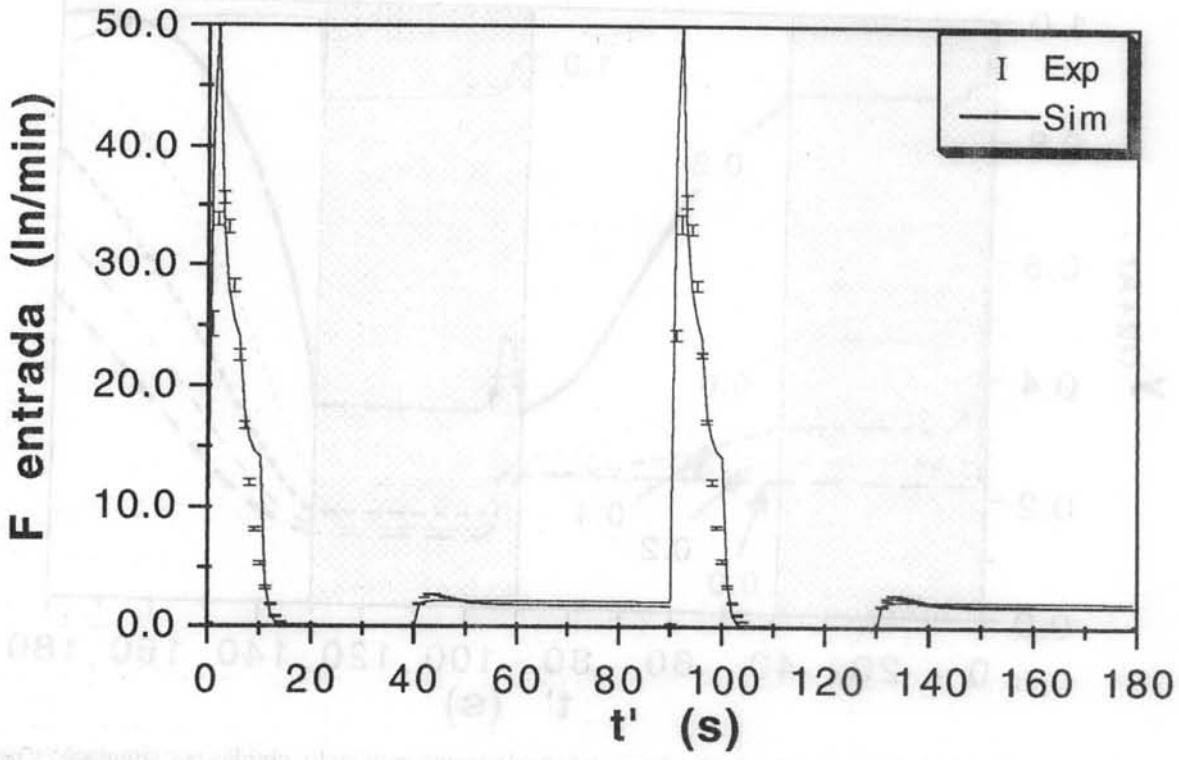


Figura 5.7 - Caudal de alimentação experimental, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, para as colunas 1 e 2, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-22.1").

entre as curvas de composição simulada e experimental, para a etapa de produção. O teste F refere-se ainda a um nivel de confiança de 5%.

Na Tabela 5.14 são ainda comparadas as recuperações experimental e simulada. Recordamos que a recuperação define-se como a quantidade de oxigénio produzido sobre a quantidade de oxigénio admitida no sistema, por ciclo:

$$\mathbf{R\%} = \frac{\int_{ciclo} y_{O_2+Ar} \times F_{prod}\, dt}{0.22 \times \int_{ciclo} F_{entrada}\, dt} \times 100 \qquad (5.38)$$

sendo **R** a recuperação, F_{prod} o caudal de produção e $F_{entrada}$ o caudal de entrada. 0.22 é a fracção molar de O_2+Ar no ar.

Os integrais foram cálculados com a regra de Simpson, quer para os dados experimentais, quer para os simulados. Relembramos que a frequência de amostragem experimental foi de 1 segundo. Por uma razão de coerência, também os resultados simulados foram amostrados com a mesma frequência.

Uma vez que que o cálculo da recuperação se baseia no volume de gás que entra no sistema por ciclo, no volume de gás produzido por ciclo e na sua composição, apresentamos ainda aqueles valores experimentais afectados do respectivo erro. Os volumes por ciclo são apresentados em ℓ° / ciclo e referidos às condições de referência (1atm e 293K).

Tabela 5.13 - Fracção molar média O_2+Ar de estado estacionário cíclico na corrente de produção, experimental e simulada, para as colunas finas e ciclo de Skarstrom. Teste F de aderência do modelo.

Experiência	Coluna 1		Coluna 2		Média col 1 e col 2		Simulado		
	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	σ_R	F
92-04-22.1	96.6	0.29	96.7	0.27	96.6	0.28	96.1	0.94	0.80
92-04-22.2	75.1	2.1	75.1	2.2	75.1	2.1	81.6	8.2	0.42
92-04-22.3	59.5	2.2	59.6	2.3	59.5	2.3	64.1	7.5	0.36
92-04-22.5	94.1	2.3	92.6	0.40	94.1	1.3	92.9	4.9	0.12
92-04-22.7	89.1	0.65	90.2	0.44	89.6	0.55	96.6	7.3	4.55
92-04-22.9	95.3	0.37	95.1	0.75	95.2	0.56	96.3	3.0	0.77
92-04-22.11	90.7	1.9	92.5	2.0	91.6	2.0	88.9	5.9	0.08
92-04-23.2	82.6	3.7	84.9	3.7	83.7	3.7	92.8	11	0.14
92-04-23.4	99.3	0.15	99.4	0.12	99.4	0.13	96.4	27	–
92-04-23.6	93.2	2.2	94.7	0.40	93.9	1.3	94.8	3.1	0.04
92-04-23.8	87.4	0.73	86.7	0.71	87.0	0.72	91.8	6.1	2.98
92-05-08.1	93.7	0.56	93.8	0.58	93.7	0.57	95.3	2.7	0.69
92-05-08.2	99.0	0.27	98.8	0.56	98.9	0.41	99.5	1.6	–
92-05-12.2	54.0	2.7	54.7	2.6	54.8	2.6	60.1	8.7	0.41
92-05-13.1	70.4	2.6	69.6	2.7	70.0	2.7	74.3	7.5	0.27

4.1.2 Análise dos resultados

O teste estatístico F, equação (5.37), diz-nos se para um dado nivel de confiança o modelo adere correctamente aos dados experimentais. Para um nivel de confiança de 5%, F deverá ser inferir ou igual a 1, já que quer o número de graus de liberdade do numerador, quer do denominador é sempre superior ou igual a 40 [Wonnacott e Wonnacott, 1985].

Da Tabela 5.13 conclui-se que só para duas experiências o teste F é superior a 1: "92-04-22.7" e "92-04-23.8". Em todas as outras experiências o modelo adere de forma estatisticamente correcta os resultados experimentais. Seguidamente vamos analisar algumas causas dos desvios do modelo relativamente aos resultados experimentais e estudar a sensibilidade do sistema a algumas variáveis operatórias. Tentaremos ainda identificar a origem das diferenças entre modelo e resultados experimentais relativas às experiências que falharam o teste de aderência.

O cálculo da recuperação experimental acumula os erros dos caudais de produção e entrada e da composição da corrente de produto (vide equação (5.38)). O erro final, afecto à recuperação experimental é assim elevado. Neste sentido é dificil uma comparação entre a recuperação experimental e teórica e assim, para todas as experiências realizadas, a recuperação teórica concorda sempre com a experimental, dentro dos limites do erro experimental – Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Recuperações experimental e simulada, caudais de alimentação, purga e produção experimentais e respectivos erros, para as experiências com as colunas finas e usando o ciclo de Skarstrom. Valores de estado estacionário cíclico.

Experiência	Experimental							Simulado		
	F purg (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	F entra (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	F prod (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	Recup (%)	F entra (ℓ°/cicl)	F prod (ℓ°/cicl)	Recup (%)
92-04-22.1	2.04	0.12	12.0	0.24	0.18	0.04	**6.6**	12.6	0.18	**6.3**
92-04-22.2	2.02	0.09	12.3	0.24	0.93	0.11	**25.9**	13.3	1.00	**27.8**
92-04-22.3	2.12	0.12	12.9	0.35	1.79	0.15	**37.8**	14.2	1.91	**39.3**
92-04-22.5	2.75	0.11	12.7	0.23	0.21	0.04	**7.1**	13.6	0.18	**5.7**
92-04-22.7	0.92	0.09	10.1	0.24	0.19	0.05	**7.7**	10.2	0.18	**7.8**
92-04-22.9	0.77	0.22	9.41	0.16	0.07	0.02	**3.2**	10.3	0.7	**3.1**
92-04-22.11	3.28	0.15	13.9	0.28	0.30	0.04	**9.0**	14.0	0.29	**8.4**
92-04-23.2	2.01	0.10	12.2	0.27	0.46	0.07	**14.2**	12.6	0.45	**15.2**
92-04-23.4	2.04	0.09	9.13	0.26	0.18	0.04	**8.9**	9.82	0.18	**8.1**
92-04-23.6	2.02	0.15	13.7	0.27	0.18	0.04	**5.8**	14.3	0.18	**5.5**
92-04-23.8	2.10	0.34	17.8	0.48	0.17	0.03	**3.7**	17.9	0.18	**4.2**
92-05-08.1	1.99	0.22	21.0	0.35	0.18	0.03	**3.6**	16.6	0.18	**4.8**
92-05-08.2	1.97	0.21	17.6	0.15	0.18	0.04	**4.6**	16.9	0.18	**4.8**
92-05-12.2	2.04	0.10	13.2	0.31	1.77	0.20	**33.3**	14.5	1.91	**36.0**
92-05-13.1	2.03	0.10	12.2	0.23	0.89	0.10	**23.2**	13.6	1.00	**24.9**

4.1.2.1 Influência do caudal de purga na composição média do produto

Em certas circunstâncias um pequeno erro num caudal pode originar um grande erro no cálculo da composição média da corrente de produção. A experiência "92-04-22.11" tem um tempo de produção por coluna de 80 s, muito acima da experiência de referência – "92-04-22.1" – com 50 s. Naquela experiência é visível uma grande diminuição na pureza do produto, no final da etapa de produção – figura 5.8. Um prolongamento do tempo de produção conduziria a uma queda ainda mais acentuada da pureza. Nestas circunstâncias, se diminuirmos 5% o caudal de purga, passando de 1.15 l_n/min para 1.10 l_n/min, a nova composição média passa de 88.9% para 91.4%. Esta nova concentração é, aliás, a composição experimental: 91.6%, conforme podemos ler na Tabela 5.13. Ora, um erro de 5% no caudal de purga, ou um erro no caudal de produção, ou uma pequena fuga ou curto-circuito, são possiveis na instalação experimental de AMP e assim uma pequena diferença entre a pureza média simulada e experimental, tal como o verificada relativamente à experiência "92-04-22.1".

4.1.2.2 Influência da temperatura

Já vimos que os caudais volumétricos são sensiveis à variação da temperatura. Os caudais de purga e produção são necessários para a determinação das velocidades superficiais de

produção e purga. Uma variação de 5K na temperatura, corresponde a uma variação de 1.7% nos caudais volumétricos.

As isotérmicas são ainda mais sensiveis à temperatura. Uma variação de 5 K (de 293 para 298 K) origina uma variação de 14% na constante de Langmuir do azoto. Surpreendentemente, e como veremos no ponto 5 deste capítulo, a influência na pureza do produto não é tão dramatica. Um aumento de 10 K poderá traduziu-se numa diminuição de 2.3 pontos percentuais na pureza do produto na simulação da experiência "92-11-20.2" (vide ponto 5.2).

4.1.2.3 Influência da calibração do espectrómetro de massa

O espectrómetro de massa usado não é particularmente estável, como confirma a comparação da calibração no início e final do primeiro grupo de experiências (de 92-04-22 a 92-04-25) – Tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Calibração do espectrómetro de massa no início e no fim de um conjunto de experiências.

	Início	Final
Azoto	5.0%	4.0%
Oxigénio	90.0%	90.2%
Argon	5.0%	5.8%

Uma vez que estamos a considerar a fracção molar O_2+Ar, o erro do espectrómetro é de um ponto percentual.

4.1.2.4 Influência dos volumes mortos

A influência dos volumes mortos na pureza do produto deverá fazer-se sentir tanto mais quanto menor for o caudal de purga (o tempo da etapa de purga é suposto permanecer constante). Na experiência "92-04-22.7", uma das duas que não satifaz o teste F, fizemos diminuir o caudal de purga de 1.15 l_n/min (referência) para 0.5 l_n/min. A pureza média experimental passou de 97.3% para 90.2%, diminuindo portanto, enquanto a simulada mantêm-se quase constante, passando de 96.1% para 96.6%.

Se admitirmos que o modelo está correcto, um fenómeno deste tipo pode ser justificado atendendo a que o peso dos volumes mortos passa agora a ser maior. Estamos a trabalhar numa região onde a concentração do produto baixa sensivelmente no final da etapa de produção. É este gás, com uma concentração baixa em produto, que constitui o volume morto na passagem da etapa de produção para a etapa de purga. Além dos volumes mortos, qualquer assimetria no funcionamento da unidade ou fugas, tem um peso maior sobre a pureza, para um caudal pequeno de purga, já que o sistema perde grande parte da sua capacidade de regeneração. Entretanto, para caudais de purga ainda mais baixos, o modelo aponta para um abaixamento da concentração do produto.

Apresentamos na figura 5.9 a comparação experiência/simulação, correspondente à fracção molar O_2+Ar em função do tempo num ciclo, para a experiência "92-04-22.7". Repare-

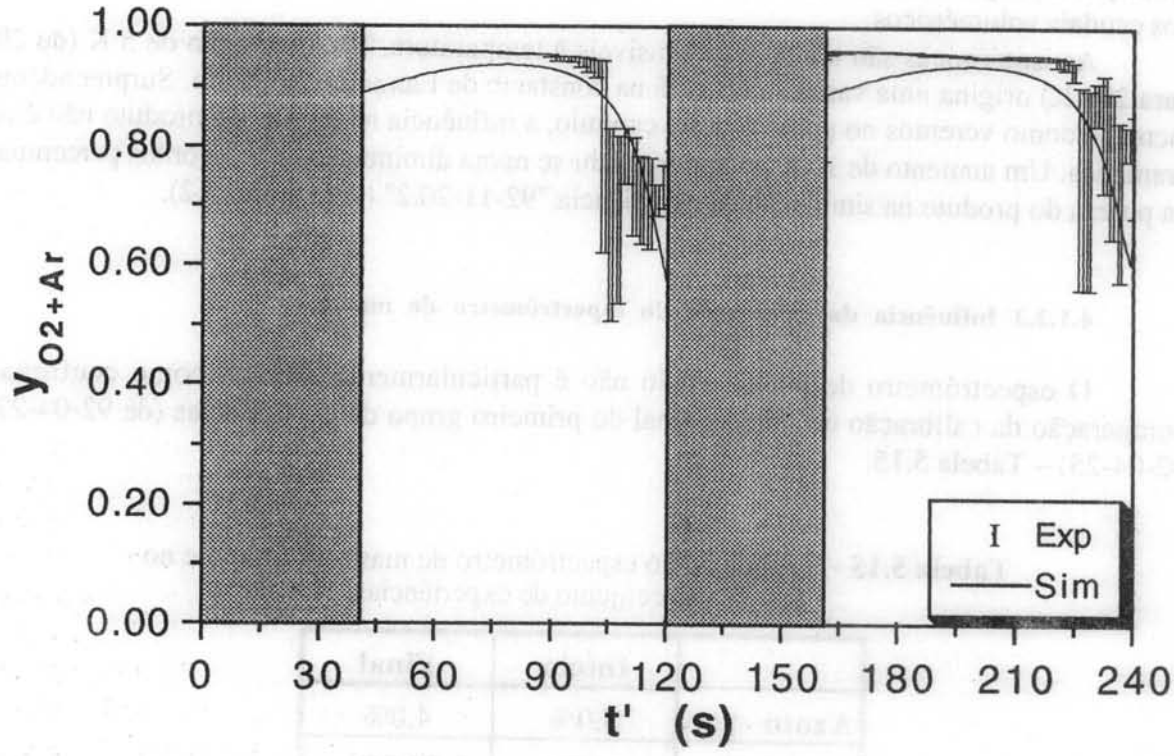


Figura 5.8 - Fracção molar experimental de O_2+Ar na corrente de produção, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-22.11").

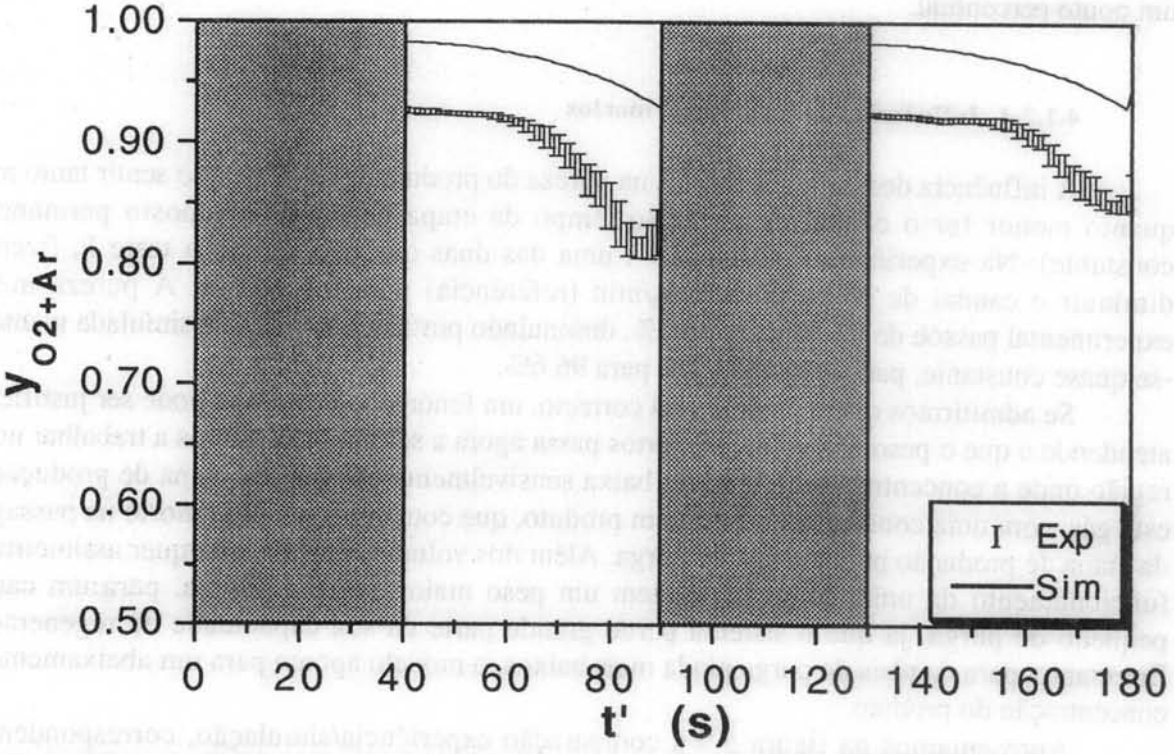


Figura 5.9 - Fracção molar experimental de O_2+Ar na corrente de produção, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-22.7").

mos na acentuada descida de concentração ao longo da etapa de produção, tanto experimental como simulada.

Também em experiências onde a excurção da concentração é grande, os volumes mortos terão uma influência marcada no seu nivelamento. As experiências "92-04-22.2" e "92-04-22.3" apresentam uma excursão grande na concentração, conforme podemos ver na figura 5.10. O gás deixado no circuito de purga no final da etapa de produção, irá misturar-se com o gás do início na etapa de produção seguinte, fazendo baixar a sua pureza (referir figura 4.1). Isto poderá explicar em parte o desfazamento verificado entre as fracções molares de O_2+Ar na corrente de produção, experimental e teórica, nas experiências acima referidas.

4.1.2.5 Influência da pressão

Variações na pressão com origem num controlo precário desta e nas oscilações de pressão causadas pelo compressor, tornam a hipótese de pressão constante durante a etapa de produção apenas aproximada e desgastam o sistema relativamente à pureza do produto, mantendo-o afastado do estado estacionário cíclico. As variações de pressão tornam-se mais notórias para pressões de produção mais baixas. Na figura 5.11 apresentamos a pressão média para o estado estacionário cíclico e o erro para um intervalo de confiança de 95%, função do tempo num ciclo, para a experiência "92-04-23.4". Durante a etapa de produção, uma variação de aproximadamente 0.2 bar está presente, ao longo dos 10 ciclos do estado estacionário cíclico.

Pressões mais elevadas na etapa de produção, $\mathbf{P}_H$ correspondem a uma maior adsorção, e por isso, a uma excursão da temperatura no interior da colunas também maior. Embora as colunas usadas sejam finas e consigam dissipar rapidamente o calor, para pressões elevadas esta estabilização diminui de eficácia. Um aumento na excursão da temperatura dentro das colunas, faz baixar a pureza relativamente à situação isotérmica. Ainda, pressões mais elevadas correspondem normalmente a fugas mais importantes. Estas razões podem estar na origem da não verificação do teste F pela experiência "92-04-23.8". Entretanto, para condições operatórias muito semelhantes, a experiência "92-05-08.1", além de diferir menos do resultado teórico (2 pontos percentuais, contra 5 pontos da experiência "92-04-23.8") verifica o teste F (ver Tabela 5.13). Em resumo, pressões de produção elevadas ou baixas, têm como consequência erros experimentais potencialmente mais elevados.

4.1.2.6 Zeólitos

As experiências "92-05-12.2" e "92-05-13.1" foram realizadas com o zeólito da Rhône--Poulenc. As variáveis operatórias são idênticas às experiências "92-04-22.3" e "92-04-22.2", respectivamente.

Embora a recuperação e a pureza venham mais baixas para estas duas experiências, devido às difusividades equivalentes serem mais baixas, o modelo mantém a sua capacidade preditiva, como se pode constatar da Tabela 5.16. As diferenças entre os resultados experimentais e o modelo, para os dois conjuntos de experiências realizadas com os zeólitos da Laporte e da Rhône-Poulenc, não indicam qualquer tendência para uma representação melhor ou pior do modelo para qualquer das duas situações.

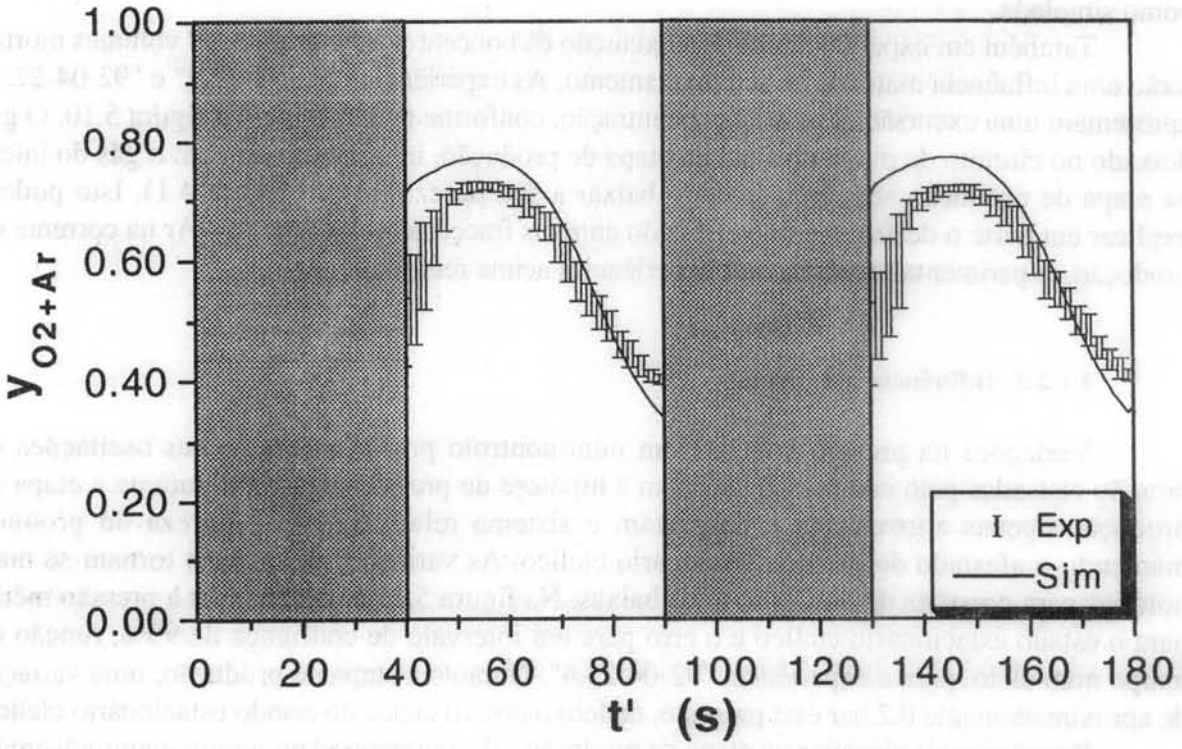


Figura 5.10 - Fracção molar experimental de O_2+Ar na corrente de produção, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-22.3").

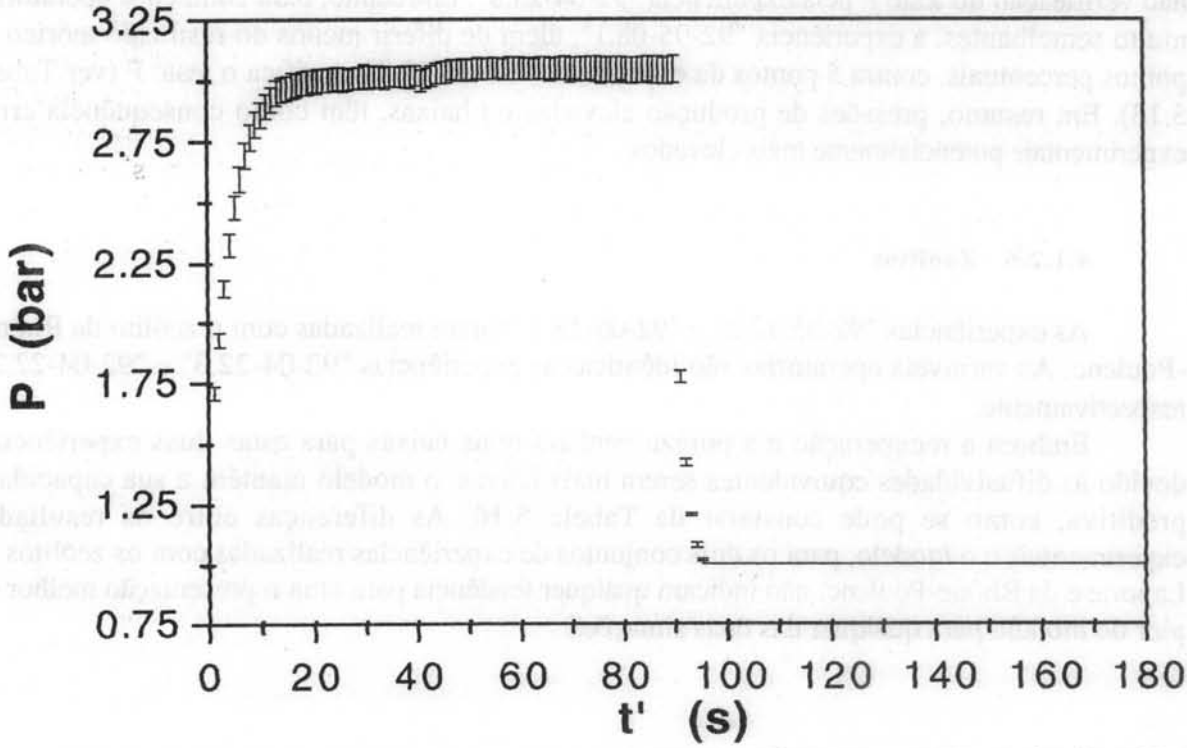


Figura 5.11 - Pressão total experimental da coluna 1, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-23.4".

Tabela 5.16 - Pureza e recuperação em função do zeólito.

Experiência		Experimental		Simulado	
		y_{O_2+Ar} (%)	Recuperação (%)	y_{O_2+Ar} (%)	Recuperação (%)
92-04-22.2	Laporte	75.1	25.9	81.6	27.8
92-04-22.3		59.8	37.8	64.1	39.3
92-05-13.1	Rhône-Poulenc	70.0	23.2	74.3	24.9
92-05-12.2		54.8	33.3	60.1	36.0

4.1.3 Influência das diferentes variáveis operatórias na pureza e na recuperação

O programa de experiências realizado, tinha como objectivo testar o modelo desenvolvido num vasto leque de condições operatórias. Vamos agora apresentar os gráficos da pureza e recuperação em função das diferentes condições operatórias, no sentido de visualizar a sua influência sobre aquelas variáveis.

4.1.3.1 Pressão da etapa de produção

A rampa de pressurização é definida apenas pela selecção de diferentes pressões no manorredutor M1, não havendo uma interferência directa sobre esta (exceptua-se apenas a experiência "92-05-08.2" onde um controlo foi exercido através da válvula de agulha VA1). Para ciclos idênticos (ver Tabela 5.11) selecionou-se 3.0, 4.2, 5.05 e 7.1 bara no manorredutor M1 ("92-04-23.4", "92-04-22.1", "92-04-23.6" e "92-04-23.8"). O tempo de pressurização† foi constante para todas estas experiências e igual a cerca de 10s.

Como já foi discutido no capítulo III, a pureza e recuperação baixam normalmente com o aumento da pressão da etapa de produção, para pressões superiores a uma dada pressão e para uma dado tempo de pressurização. Isto mesmo é visível na figura 5.12, onde experimentação e simulação estão qualitativamente de acordo. Nesta figura, os pontos simulados são unido por um segmento de recta de forma a tornar mais fácial a sua leitura. A linha fina liga pontos de concentração, enquanto a linha a cheio liga pontos de recuperação. Igual estratégia será aplicada nas figuras seguintes.

4.1.3.2 Caudal de purga

A pureza do produto deverá aumentar com o caudal de purga até um determinado ponto, a partir do qual decresce. A etapa de purga existe para purgar o azoto remanescente no leito. Sob este ponto de vista, quanto maior for o caudal de purga mais efectivo será a purga. Mas o caudal de purga tem origem na corrente de produção da coluna complementar e assim um aumento do caudal de purga corresponde a um aumento do caudal de produção daquela coluna. Se o aumento deste caudal for considerável, a pureza da corrente de produção baixa rapidamente e assim a pureza da corrente de purga. Este facto é duplamente negativo: por um lado a pureza do

† Não confundir com tempo da etapa de pressurização. Tempo de pressurização é o tempo durante o qual a pressão total aumenta, no interior do leito fixo.

produto está a baixar rapidamente, por outro lado a purga está a ser feita com uma corrente cada vez mais pobre em produto.

Entretanto, a recuperação deverá diminuir sempre, podendo subir apenas enquanto o caudal de purga for muito baixo, devido a um significativo aumento da pureza do produto. Na figura 5.13 são apresentadas a pureza e a recuperação em função do caudal de purga: resultados experimentais e simulados.

O ponto de máxima concentração não coincide para os resultados experimentais e simulados, sobretudo devido às diferenças observadas na experiência "92-04-22.7". Contudo, já foi referido que os erros experimentais poderão estar na origem deste comportamento. Embora a recuperação teórica diminuia monotonamente, a recuperação experimental diminui para depois aumentar, mesmo que ligeiramente.

4.1.3.3 Caudal de produção

É fácil de aceitar que a pureza e a recuperação deverão diminuir com o aumento do caudal de produção. A figura 5.14 apresenta a pureza e a recuperação em função do caudal de produção: resultados experimentais e simulados.

A inclinação das curvas de pureza e recuperação experimentais e simuladas, aproximam-se bastante, mostrando tendências muito próximas. No entanto, a curva da pureza experimental afasta-se um pouco da teórica. As razões deste comportamento foram apresentadas no ponto 4.1.2.4.

4.1.3.4 Tempo necessário à pressurização

Na figura 5.15 são apresentadas a pureza e recuperação em função do tempo necessário à pressurização: resultados experimentais e simulados, para duas experiências – "92-05-08.1" e "92-05-08.2". As curvas de pressurização correspondentes a estas duas experiências são apresentadas na figura 5.16.

É fácil de ver que tanto pureza como recuperação aumentaram com o aumento do tempo de pressurização, em rigoroso acordo com o já discutido no capítulo III, ponto 3.2.

4.1.3.5 Tempo de produção

O aumento do tempo de produção é equivalente a um aumento do caudal de produção e purga, quando as limitações cinéticas à transferência de massa no adsorvente são desprezáveis. Assim, a pureza da corrente de produto deverá aumentar até a um máximo, por virtude do aumento equivalente do caudal de purga e diminuir monotonamente por virtude do aumento equivalente do caudal de produção. O resultado final é um balanço destes dois efeitos. Pelo contrário, a recuperação tenderá a aumentar até a um valor máximo, ditado pela diminuição da pureza do produto.

A figura 5.17 apresenta a pureza e a recuperação em função do tempo de produção: resultados experimentais e simulados. Estes resultados são bastante próximos, apresentando uma tendência próxima da esperada.

A experiência "92-04-22.9", embora tenha um tempo de pressurização de 10 s, contra os 40 s de todas as outras experiências, a verdade é que não precisa de mais tempo para pressurizar: ao fim de 10 s a pressão atinge o valor esperado. Assim, esta experiência também foi considerada na figura 5.17. Como o tempo de produção relativo a esta experiência é apenas

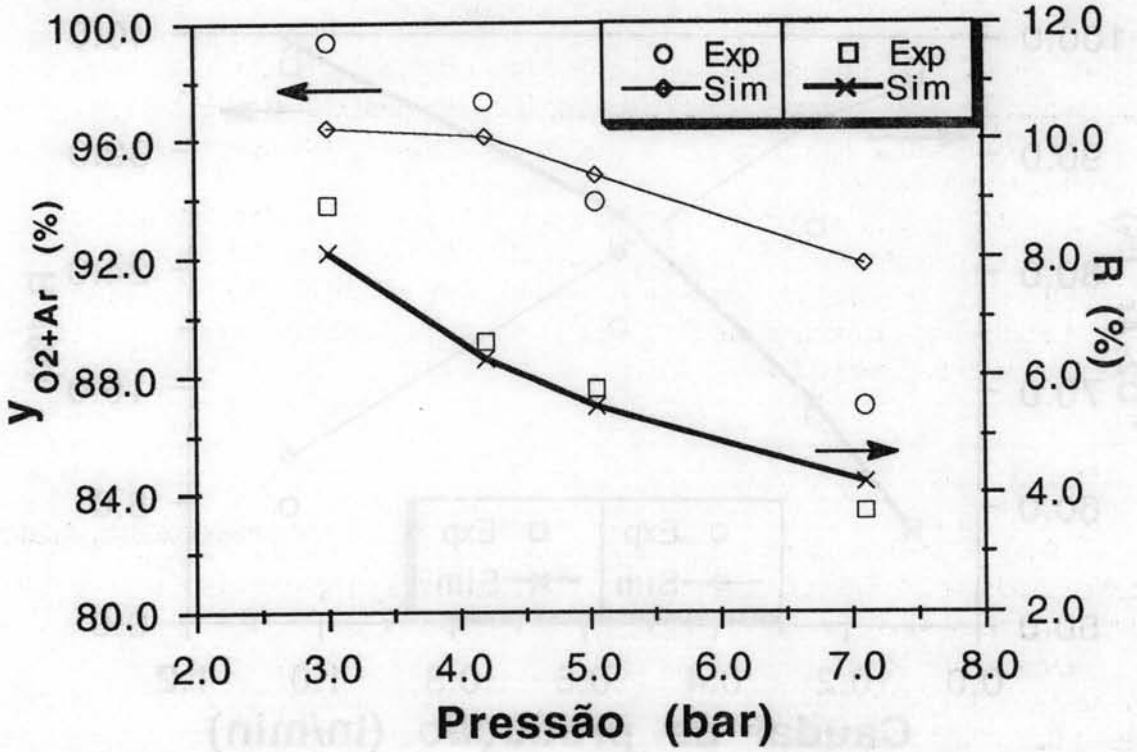


Figura 5.12 - Pureza e recuperação em função da pressão na etapa de produção. Experiências "92-04-23.4", "92-04-22.1", "92-04-23.6" e "92-04-23.8".

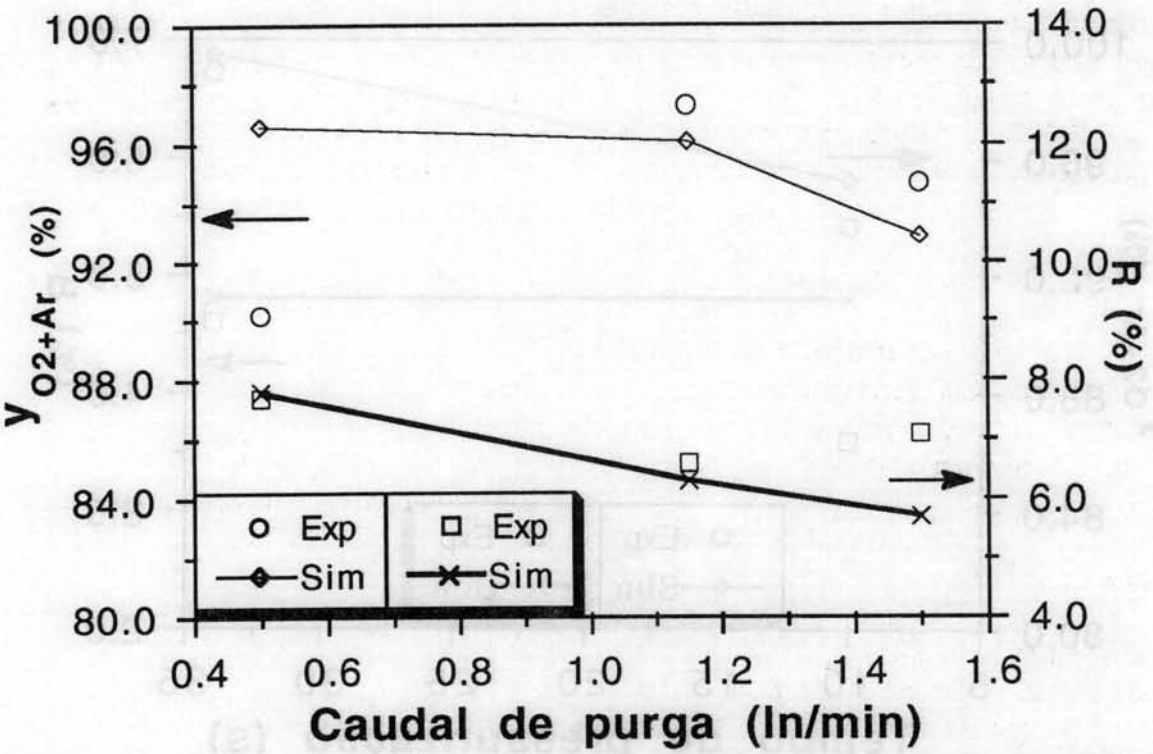


Figura 5.13 - Pureza e recuperação em função do caudal de purga. Experiências "92-04-22.7", "92-04-22.1" e "92-04-22.5".

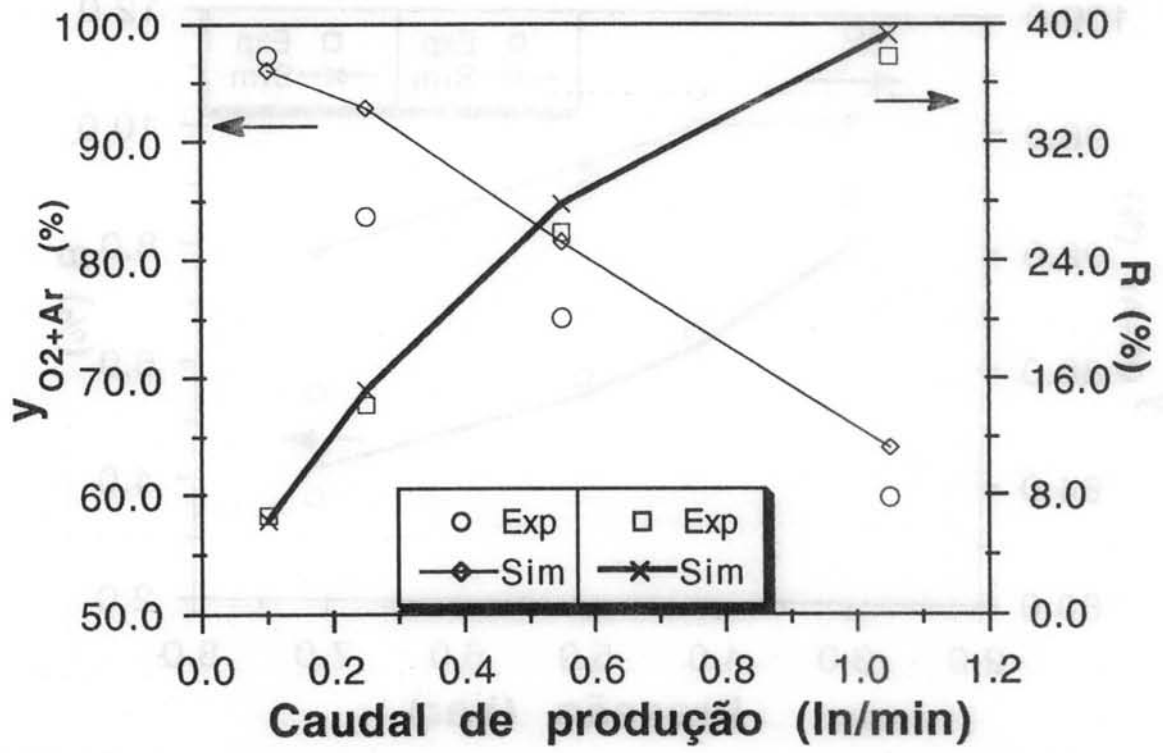


Figura 5.14 - Pureza e recuperação em função do caudal de produção. Experiências "92-04-22.1", "92-04-23.2", "92-04-22.2" e "92-04-22.3".

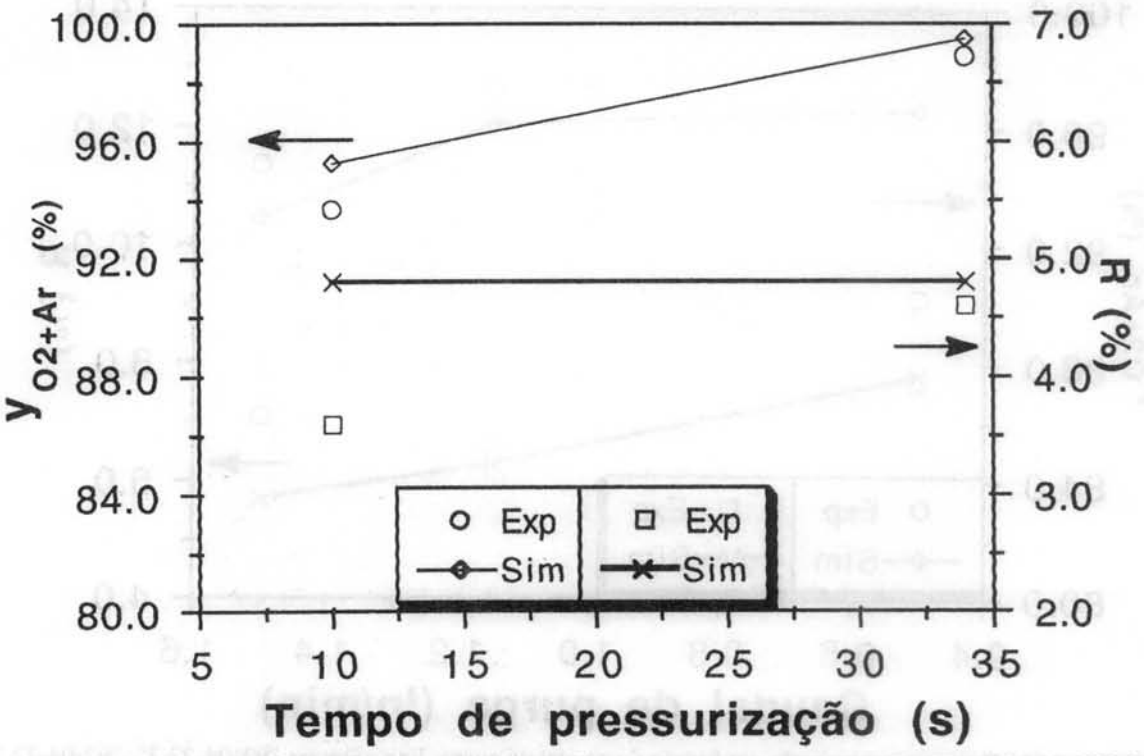


Figura 5.15 - Pureza e recuperação em função do tempo necessário à pressurização. Experiências "92-05-08.1" e "92-05-08.2".

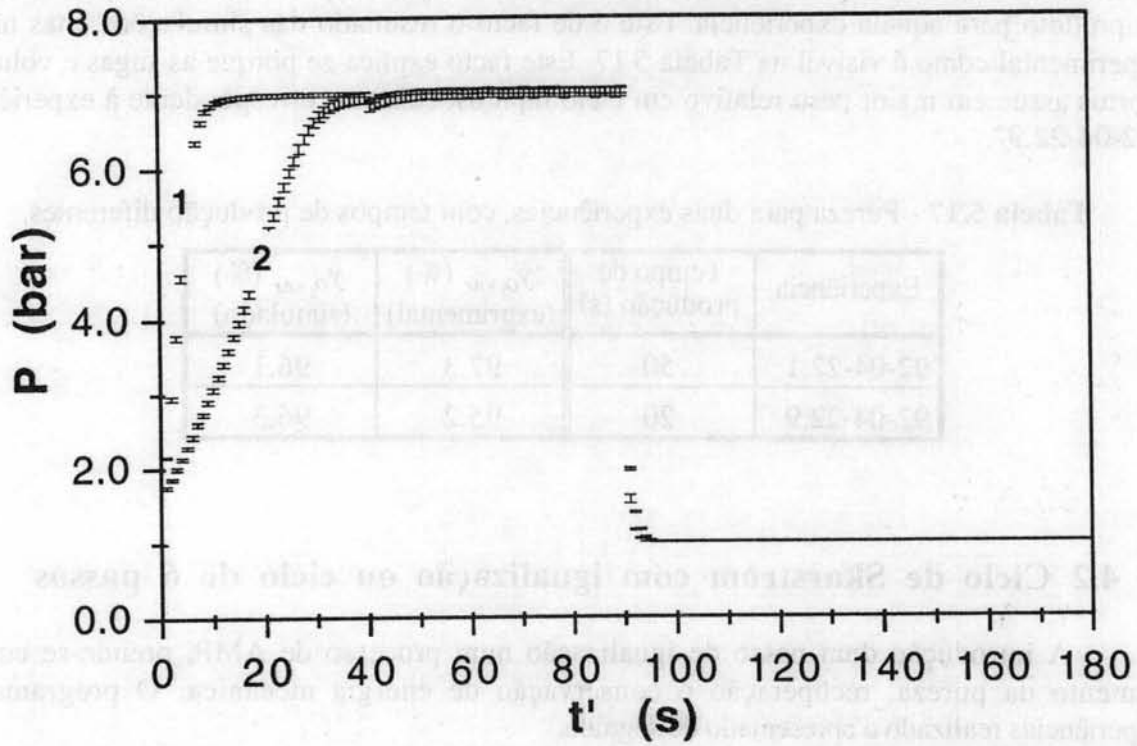


Figura 5.16 - Pressão experimental da coluna 1, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico em função do tempo num ciclo para: sistema 1 – "92-05-08.1"; sistema 2 – "92-05-08.2". Erro para um intervalo de confiança de 95%.

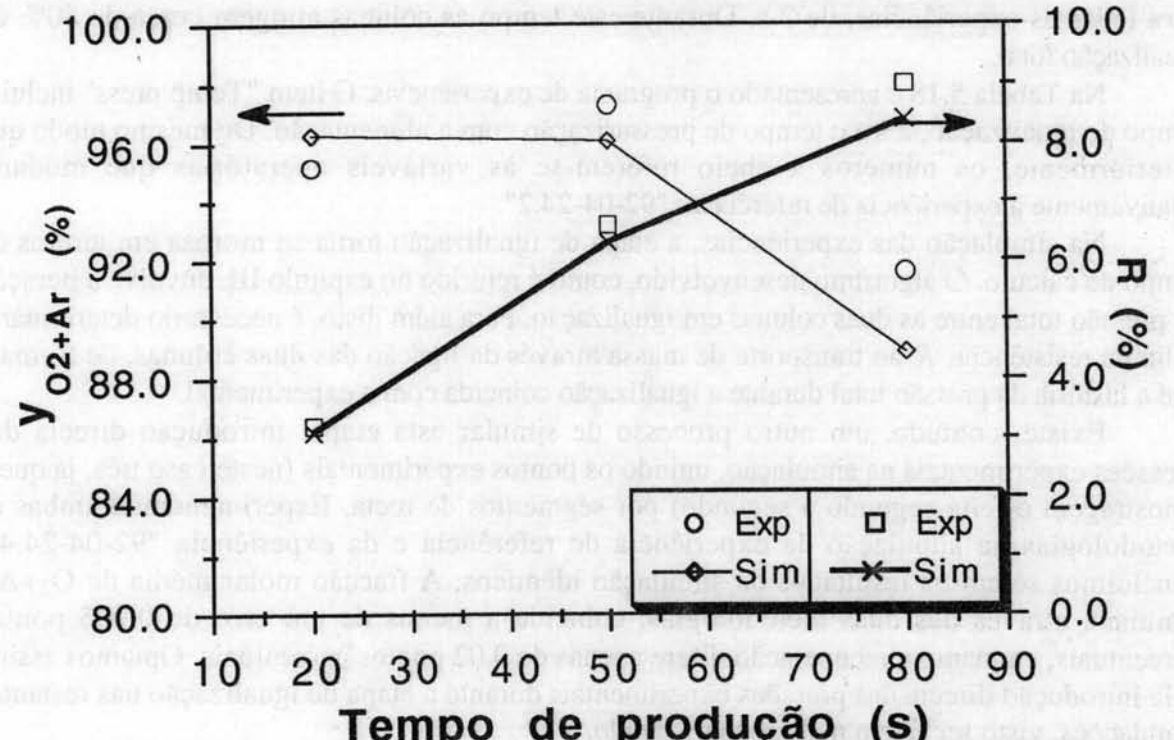


Figura 5.17 - Pureza e recuperação em função do tempo de produção. Experiências "92-04-22.9", "92-04-22.1" e "92-04-22.11".

20s, contra os 50 s da experiência de referência "92-04-22.1", esperariamos uma pureza maior do produto para aquela experiência. Este é de facto o resultado das simulações, mas não o experimental como é visivel na Tabela 5.17. Este facto explica-se porque as fugas e volumes mortos assumem maior peso relativo em ciclo rápidos, como o correspondente à experiência "92-04-22.9".

Tabela 5.17 - Pureza para duas experiências, com tempos de produção diferentes.

Experiência	Tempo de produção (s)	y_{O_2+Ar} (%) (exprimental)	y_{O_2+Ar} (%) (simulado)
92-04-22.1	50	97.3	96.1
92-04-22.9	20	95.2	96.3

4.2 Ciclo de Skarstrom com igualização ou ciclo de 6 passos

A introdução dum passo de igualização num processo de AMP, prende-se com o aumento da pureza, recuperação e conservação de energia mecânica. O programa de experiências realizado é apresentado de seguida.

4.2.1 Programa de experiências

O programa de experiências para o ciclo de Skarstrom com igualização segue o programa anterior, desenhado para um ciclo simples de 4 passos. O tempo de igualização foi, para todas as experiências, de 2 s. Durante este tempo as colunas atingem cerca de 50% da igualização total.

Na Tabela 5.18 é apresentado o programa de experiências. O item "Temp press" inclui o tempo de igualização, 2 s e o tempo de pressurização com a alimentação. Do mesmo modo que anteriormente, os números a cheio referem-se às variáveis operatórias que mudam, relativamente à experiência de referência: "92-04-24.2".

Na simulação das experiências, a etapa de igualização torna-se morosa em termos de tempo de cálculo. O algorítmo desenvolvido, como é referido no capítulo III, envolve a iteração da pressão total entre as duas colunas em igualização. Para além disto, é necessário determinar o valor da resistência, R ao transporte de massa através da ligação das duas colunas, de forma a que a história da pressão total durante a igualização coincida com a experimental.

Existe, contudo, um outro processo de simular esta etapa: introdução directa das pressões experimentais na simulação, unindo os pontos experimentais (neste caso três, já que a amostragem é feita segundo a segundo) por segmentos de recta. Experimentando ambas as metodologias na simulação da experiência de referência e da experiência "92-04-24.4", concluimos serem os resultados da simulação idênticos. A fracção molar média de O_2+Ar, simulada através das duas metodologias, coincide a menos de um erro de 0.005 pontos percentuais, enquanto a recuperação difere apenas de 0.02 pontos percentuais. Optamos assim, pela introdução directa das pressões experimentais durante a etapa de igualização nas restantes simulações, visto ser este o método mais rápido.

Na figura 5.18 apresentamos a pressão total experimental e simulada para a experiência "92-04-24.2", durante as etapas de igualização e pressurização da coluna 1 e igualização e despressurização da coluna 2, como exemplo. É perfeitamente visível que durante os dois

primeiros segundos (tempo da etapa de igualização) o modelo responde correctamente à pressurização por igualização. Na despressurização por igualização, as curvas experimental e simulada têm a mesma inclinação, apenas o ponto de partida, que é imposto na simulação (pressão da etapa de produção), difere ligeiramente do experimental. Depois da etapa de igualização, as curvas de pressurização/despressurização experimental são, cada uma, ajustadas por dois e um segmentos de recta.

Tabela 5.18 - Experiências realizadas com as colunas finas e ciclo de Skarstrom com igualização.

Experiência	P_H (bar)	Temp. ciclo (s)	Temp. press (s)	F prod (l_n/min)	F purga (l_n/min)
92-04-24.2	4.2	180	40	0.1	1.15
92-04-24.3	4.2	180	40	**0.55**	1.15
92-04-24.4	4.2	180	40	**1.05**	1.15
92-04-24.5	4.2	180	40	0.1	**1.5**
92-04-24.6	4.2	180	40	0.15	**0.5**
92-04-24.7	4.2	**60**	**10**	0.1	1.15
92-04-24.8	4.2	**240**	40	0.1	1.15
92-04-24.9	4.2	180	40	**0.25**	1.15
92-04-24.10	**3.1**	180	40	0.1	1.15
92-04-25.1	**5.2**	180	40	0.1	1.15
92-04-25.2	**7.1**	180	40	0.1	1.15

Na figura 5.19 é apresentada a fração molar O2+Ar em função do tempo num ciclo, experimetal e teórico, referente à experiência de referência "92-04-24.2". Aqui, a curva teórica evolui ainda mais próxima da curva experimental que na situação homóloga para ciclo de 4 passos. Na figura 5.20 apresentamos o caudal de entrada experimental e teórico. Tal como para o ciclo de 4 passos, também aqui a semelhança entre as curvas é grande. Nesta figura é, no entanto, mais evidente uma evolução em "escada" da curva simulada, durante as etapas de pressurização. Esta evolução prende-se com a representação discreta, da pressão total, por segmentos de recta. Em contrapartida, a evolução da pressão total experimental é suave, não impondo respostas bruscas ao caudal de entrada.

Os caudais experimentais de produção e purga, apresentam um comportamento idêntico aos anteriormente apresentados.

4.2.2 Análise dos resultados

Na Tabela 5.19 é apresentada a fração molar média O_2+Ar experimental da produção, para cada coluna e a média para ambas as colunas e a fracção molar simulada. Os erros experimentais são relativos a um intervalo de confiança de 95%. O teste F permite-nos concluir se o modelo adere ou não aos resultados experimentais. Como anteriormente o valor de F deverá ser menor ou igual a 1, para um nivel de confiança de 5%.

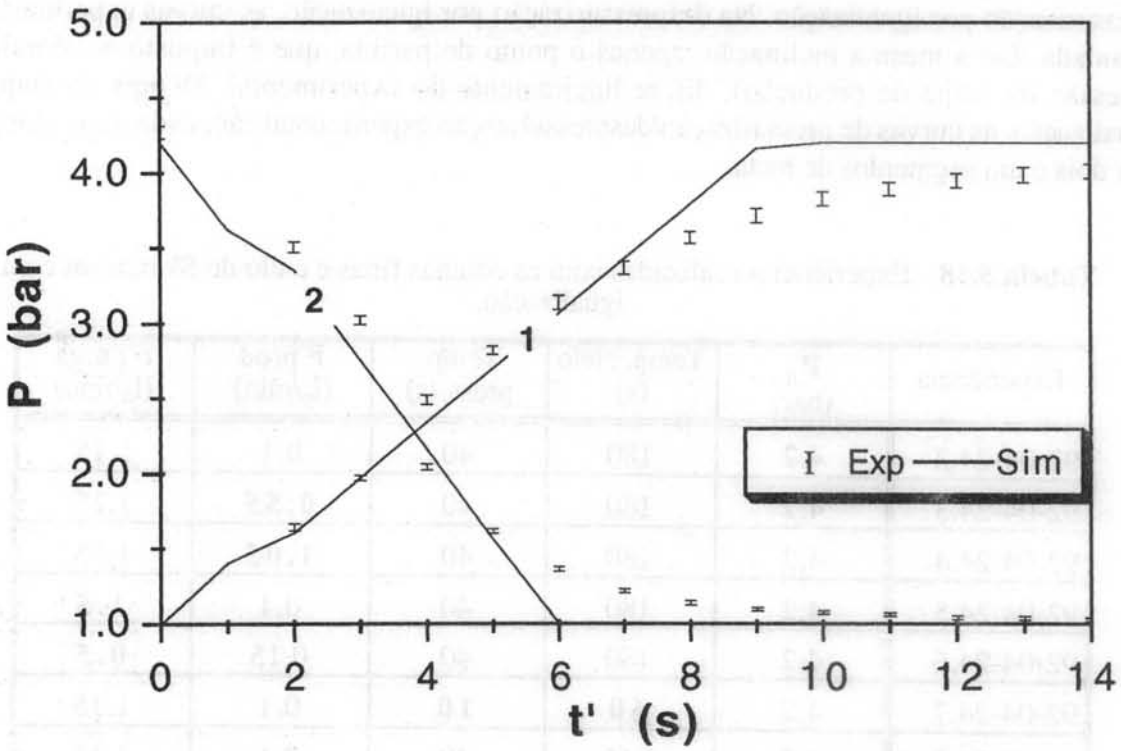


Figura 5.18 - Pressão total experimental referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva aproximação, função do tempo num ciclo, durante a pressurização e igualização da coluna 1 (curva 1) e despressurização e gualização da coluna 2 (curva 2). Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-24.2").

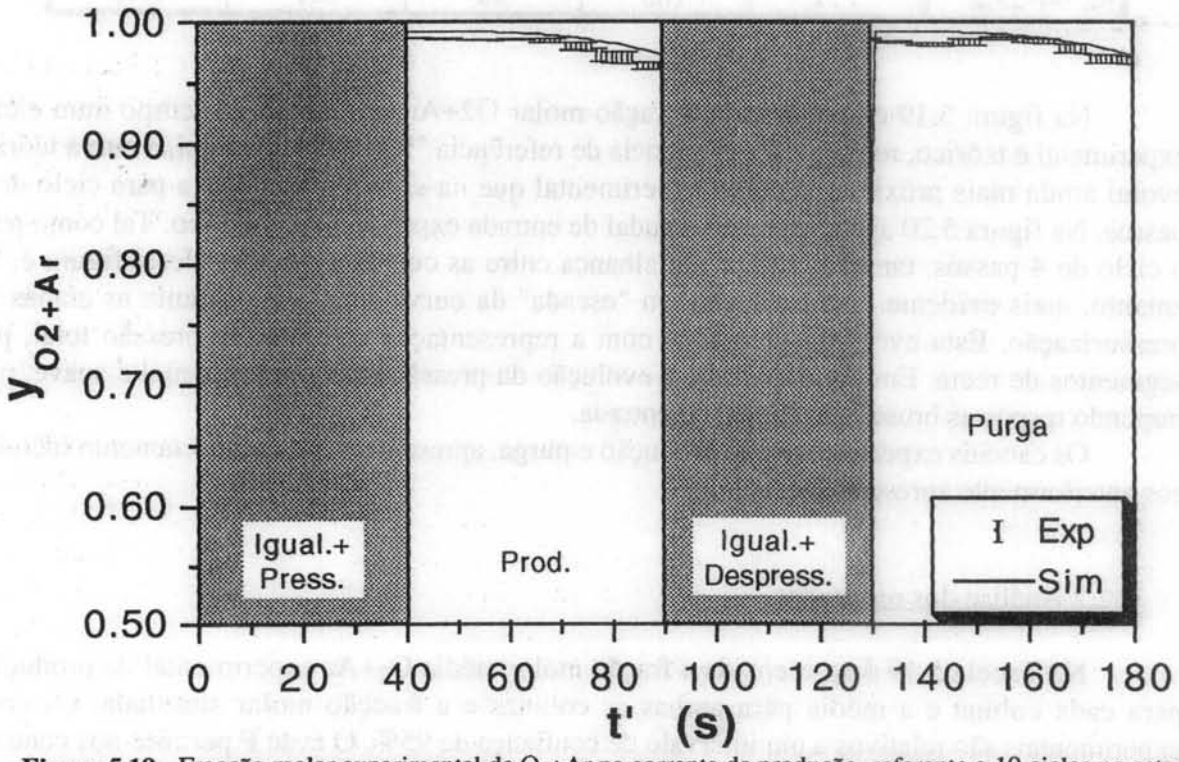


Figura 5.19 - Fracção molar experimental de O_2+Ar na corrente de produção, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-24.2").

Tabela 5.19 - Fracção molar média O_2+Ar de estado estacionário cíclico na corrente de produção, experimental e simulada, para as colunas finas e ciclo de Skarstrom com igualização. Teste F de aderência do modelo.

Experiência	Coluna 1		Coluna 2		Média col 1 e col 2		Simulado		
	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	σ_{n-1}	F
92-04-24.2	98.6	0.16	98.7	0.17	98.7	0.17	98.7	0.74	–
92-04-24.3	87.7	2.5	85.8	2.5	86.8	2.5	89.3	9.7	0.17
92-04-24.4	66.6	2.3	66.6	2.4	66.6	2.3	66.7	5.9	0.20
92-04-24.5	99.2	0.14	99.2	0.16	99.2	0.15	98.1	0.65	–
92-04-24.6	89.3	3.0	92.0	0.44	90.6	1.7	97.4	8.5	0.20
92-04-24.7	91.5	0.61	91.6	0.86	91.6	0.73	96.5	6.5	2.93
92-04-24.8	99.1	0.53	98.9	0.93	99.0	0.73	90.2	12	–
92-04-24.9	94.3	0.37	94.6	0.31	94.4	0.35	97.5	3.8	3.62
92-04-24.10	98.6	0.17	98.9	0.16	98.8	0.16	98.8	0.86	–
92-04-25.1	97.9	0.17	97.9	0.23	97.6	0.20	99.0	1.8	–
92-04-25.2	96.2	0.24	96.0	0.29	96.1	0.27	99.0	3.6	6.87

Face aos resultados obtidos para o ciclo de 4 passos, estes encontram-se geralmente mais próximos dos resultados experimentais, embora para três experiências não seja verificado o teste F de aderência e relativamente à experiência "92-04-24-8" haja um desvio de quase 9 pontos percentuais entre a concentração média experimental e teórica.

O tempo de produção por coluna para a experiência "92-04-24-8" é de 80 s, contra os 5 s da experiência de referência (ver Tabela 5.18). Como acontecia para a experiência "92-04-22.11" no ciclo de 4 passos, também aqui estamos a operar numa região onde a pureza do produto baixa muito no final da etapa de produção, como podemos ver na figura 5.21. Nestas circunstâncias, um pequeno erro de leitura dos caudais de purga e/ou produção, origina erros muito grandes na pureza média da etapa de produção, como foi discutido no ponto 4.1.2.1. Um desvio tão acentuado surge, no entanto, isolado no conjunto de todas as experiências e poderá ter uma origem diversa. Uma prova disto é o facto da pureza média experimental da corrente de produção aumentar de 98.7% para 99.0%, quando passamos dum tempo de produção de 50 para 80 s, respectivamente as experiências "92-04-24.2" e "92-04-24.8", enquando esperaríamos precisamente o contrário. De facto verifica-se uma diminuição da pureza média, de 97.3% para 91.6%, relativamente ao ciclo de 4 passos, quando passamos de 50 para 80s de tempo de produção, respectivamente as experiências "92-04-22.1" e "92-04-22.11". Os resultados teóricos vão no mesmo sentido, diminuindo de 98.7% para 90.2%, para as experiências "92-04-24.2" e "92-04-24.8". Assim, talvez o resultado da experiência "92-04-24.8" tenha algum problema, ou todos os restantes, ou então, talvez não estejamos a considerar qualquer fenómeno físico importante no modelo da separação por AMP.

As outras experiências onde existem diferenças acentuadas na pureza média do produto são a "92-04-24.6" e a "92-04-24.7". Estas experiências são homólogas das experiêcias "92-04-22.7" e "92-04-22.9" do ciclo de 4 passos.

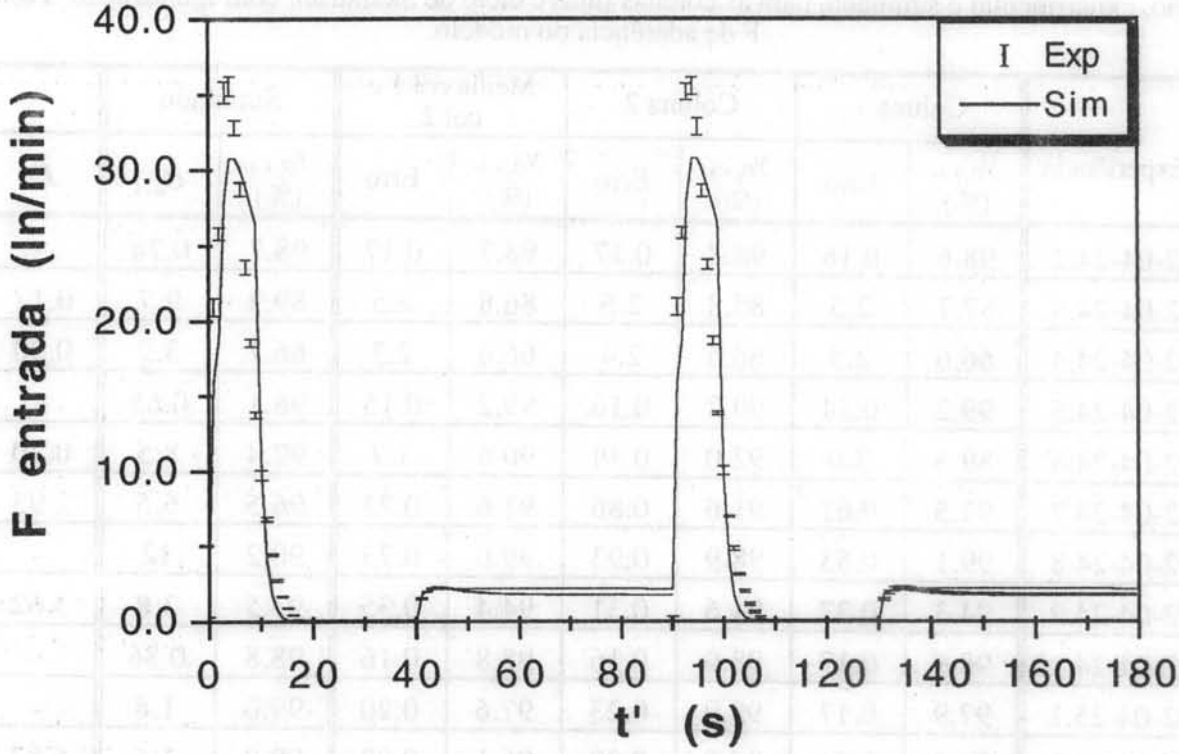


Figura 5.20 - Caudal de alimentação experimental, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulado, para as colunas 1 e 2, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-24.2").

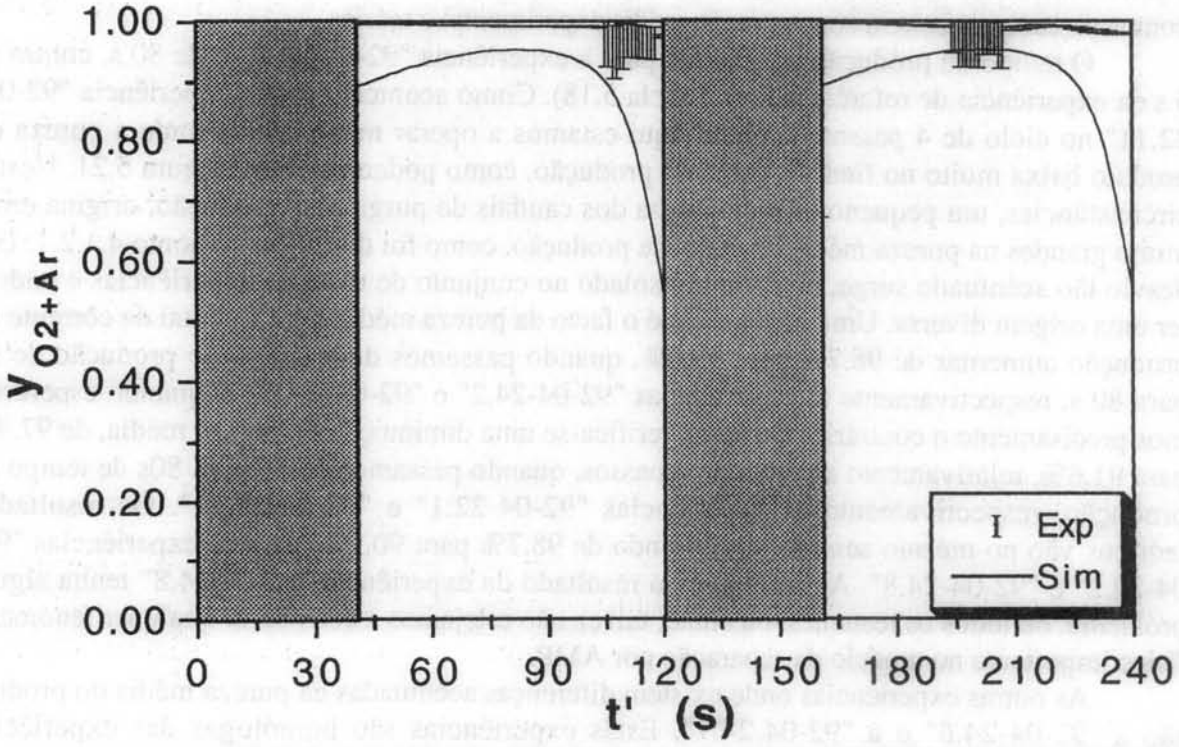


Figura 5.21 - Fracção molar média experimental de O_2+Ar na corrente de produção, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-04-24.8").

A experiência "92-04-24.6" está ligada a uma purga baixa, 0.5 l_n/min contra os 1.15 l_n/min da experiência de referência. O sistema experimental de 6 passos envolve um aumento dos volumes mortos pela introdução do tubo de ligação entre as colunas e as correspondentes válvulas de controlo e instrumentos de medida. Envolve ainda o aumento da possibilidade de curto-circuitos entre as duas colunas, principalmente através das válvulas anti-retorno AR3 e AR4 (referir figura 4.1), especialmente para pressões de trabalho altas. Como foi discutido no ponto 4.1.2.4, um caudal de purga baixo pode tornar o sistema particularmente vulnerável a estes volumes mortos. Talvez seja indício claro disto, a diferença de concentração média entre as duas colunas, coluna 1: 89.3% e coluna 2: 92.0%, que é a maior entre todas as experiências realizadas. Estas poderão ser as razões para a diferença entre as concentrações médias experimental, 90.6% e teórica, 97.4%.

Na experiência "92-04-24.7", sendo o tempo de ciclo muito pequeno (60 s), torna-a também sensivel aos volumes mortos, uma vez que há mais inversões de escoamento no sistema experimental, por unidade de massa de produto. De qualquer forma, a diferença entre as concentrações experimental, 91.6% e teórica, 96.5% não é muito grande. O teste estatístico F não considera estes erros sistemáticos e não é verificado para esta experiência.

Nas experiências "92-04-25.1" e "92-04-25.2", operando a pressões mais elevadas, 5.2 e 7.1bara respectivamente, podemos esperar um aumento da intensidade dos curto-circuitos e fugas. Outros problemas associados a uma operação a pressões altas, foram discutidos no ponto 4.1.2.5 deste capítulo.

A experiência "92-04-24.9" também não verifica o teste F. Esta experiência foi realizada para um caudal de produção cerca de 2.5 vezes superior ao caudal de produção da experiência de referência (que é de 0.1 l_n/min), sendo as restantes condições operatórias semelhantes. Outras experiências foram realizadas para caudais de produção 5.5 e 10.5 vezes superior sendo ainda as restantes condições operatórias semelhantes: respectivamente as experiências "92-04-24.3" e "92-04-24.4" (ver Tabela 5.18). Para o conjunto formado por estas quatro experiências: caudal de produção 0.1, 0.25, 0.55 e 1.05 l_n/min, apenas a experiência "92-04-24.9", relativa ao caudal de produção de 0.25 l_n/min, apresenta um desvio apreciável relativamente ao teórico e não verifica o teste estatístico F. Assim, outros factores de natureza experimental deverão estar na origem desta diferença e não o modelo que apresenta um comportamento regular.

Na Tabela 5.20 são comparadas as recuperações experimental e simulada. Uma vez que que o cálculo da recuperação se baseia no volume de gás que entra no sistema por ciclo, no volume de gás produzido por ciclo e na sua composição, apresentamos ainda aqueles valores afectados do respectivo erro experimental. Os volumes por ciclo são apresentados em ℓ° / ciclo nas condições de referência (1 atm e 293 K).

Uma vez que os erros associados ao cálculo da recuperação experimental são muito elevados, "qualquer" diferença entre recuperação experimental e teórica pode ser justificada. Contudo, experiência e teoria parece não se afastarem muito.

4.2.3 Comparação entre a pureza e a recuperação nos ciclos de 6 e 4 passos

Embora a recuperação experimental venha afectada dum erro muito elevado, é interessante calcular a diferença percentual relativa entre os ciclos de 4 e 6 passos, da recuperação ($\Delta \mathbf{R}\% = \left(\mathbf{R}_{|4} - \mathbf{R}_{|6}\right)/\mathbf{R}_{|4}$, onde os indices 4 e 6 se referem, respectivamente, aos ciclos de 4 e 6 passos) e da pureza ($\Delta y_{O_2+Ar}\% = \left(y_{O_2+Ar|_4} - y_{O_2+Ar|_6}\right)/y_{O_2+Ar|_4}$) para as experiência correspondentes e para os resultados experimentais e teóricos: Tabela 5.21.

Tabela 5.20 - Recuperações experimental e simulada, caudais de alimentação, purga e produção experimentais e respectivos erros para as experiências com colunas finas e usando o ciclo de Skarstrom com igualização. Valores de estado estacionário cíclico.

Experiência	Experimental							Simulado		
	F purg (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	F entra (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	F prod (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	**Recup (%)**	F entra (ℓ°/cicl)	F prod (ℓ°/cicl)	**Recup (%)**
92-04-24.2	2.01	0.11	11.0	0.22	0.19	0.05	**7.6**	10.9	0.18	**7.5**
92-04-24.3	1.97	0.11	11.8	0.28	0.89	0.12	**29.8**	11.8	1.00	**34.4**
92-04-24.4	2.08	0.10	12.4	0.23	1.83	0.13	**44.5**	12.5	1.91	**46.4**
92-04-24.5	2.77	0.13	11.8	0.25	0.19	0.04	**7.3**	11.9	0.18	**6.8**
92-04-24.6	0.94	0.10	9.6	0.21	0.18	0.04	**7.8**	8.6	0.18	**9.3**
92-04-24.7	0.75	0.22	8.5	0.24	0.07	0.02	**3.4**	8.4	0.11	**3.8**
92-04-24.8	3.25	0.13	13.5	0.31	0.29	0.04	**9.7**	12.9	0.29	**9.2**
92-04-24.9	1.98	0.11	11.4	0.24	0.45	0.07	**16.8**	11.1	0.45	**18.1**
92-04-24.10	2.00	0.08	8.8	0.26	0.18	0.04	**9.2**	8.9	0.18	**9.2**
92-04-25.1	1.99	0.15	13.5	0.23	0.18	0.03	**5.9**	12.3	0.18	**6.6**
92-04-25.2	2.03	0.22	17.1	0.28	0.18	0.04	**4.6**	14.8	0.18	**5.5**

Tabela 5.21 - Diferença percentual relativa da recuperação e pureza do produto, para o ciclo de 4 e 6 passos, referida ao ciclo de 4 passos, para as experiências correspondentes.

Experiências correspondentes (4 passos)	Experimental		Simulado		Experiências correspondentes (6 passos)
	ΔR%	Δy_{O_2+Ar} %	**ΔR%**	Δy_{O_2+Ar} %	
92-04-22.1	15	1	19	3	92-04-24.2
92-04-22.2	16	17	31	16	92-04-24.3
92-04-22.3	18	11	18	4	92-04-24.4
92-04-22.5	2	5	19	6	92-04-24.5
92-04-22.7	1	+0	19	1	92-04-24.6
92-04-22.9	6	-4	19	+0	92-04-24.7
92-04-22.11	8	8	9	2	92-04-24.8
92-04-23.2	18	13	28	5	92-04-24.9
92-04-23.4	3	-1	14	3	92-04-24.10
92-04-23.6	2	4	14	4	92-04-25.1
92-04-23.8	24	11	31	8	92-04-25.2

Os resultados experimentais mostram uma grande dispersão. Para além da grande incerteza ligada ao cálculo das recuperações e, em menor grau, da pureza, as variáveis

operatórias relativas às experiências para os ciclos de 4 e 6 passos, não são exactamente iguais. Assim, faremos apenas uma análise qualitativa aos resultados apresentados na Tabela 5.21.

Poderemos afirmar que as recuperações experimental e teórica, aumentam sempre quando passamos do ciclo de 4 para o ciclo de 6 passos. Embora com duas excepções experimentais, poderemos também afirmar que a pureza aumenta com a introdução da etapa de igualização.

É praticamente impossivel, com base na Tabela 5.21, dizer de que forma as variáveis operativas influenciam o aumento relativo da recuperação e da pureza. Para várias experiências, no entanto, o aumento relativo da recuperação aproxima-se dos 10-20%.

Na comparação de resultados há variáveis que não foram estudadas. O tempo de igualização é um parâmetro importante, mas o grau de igualização atingido, ou seja, a relação entre o nivel de pressão para igualização total e o actual, para a coluna que se encontra a presssurizar, talvez seja um parâmetro mais importante na determinação do aumento da recuperação e pureza, na passagem dum ciclo de 4 para 6 passos. Entretanto, não dispomos destes dados. O tempo de igualização foi sempre mantido igual a 2s. Um estudo mais completo, para diferentes graus de igualização, deverá ser feito para se tirar conclusões sobre a real influência da etapa de igualização sobre a recuperação e pureza da corrente de produto.

4.2.4 Influência das diferentes variáveis operatórias na pureza e na recuperação

Tal como para o ciclo de 4 passos, vamos agora estudar a dependência da recuperação e da pureza nas variáveis operatórias: pressão da etapa de produção, caudal de purga, caudal de produção e tempo da etapa de produção.

4.2.4.1 Pressão na etapa de produção

Dois efeitos fazem-se sentir com o aumento da pressão da etapa de produção: por um lado a igualização aumenta, fazendo aumentar a recuperação e pureza, por outro lado a recuperação e pureza deverão diminuir com o aumento da pressão, para pressões superiores a uma dada pressão e para um dado tempo de pressurização. Assim, deveremos esperar um ponto de máximo para recuperação e pureza função da pressão total na etapa de produção. A figura 5.22 apresenta a pureza e recuperação em função do caudal de purga: resultados experimentais e simulados.

Se tivermos em mente que no limite em que a pressão da etapa de produção é igual à pressão da etapa de purga não há separação, a fracção da curva, pureza em função da pressão da etapa de produção apresentada na figura 5.22, apresenta-se como o ponto de máximo para os resultados experimentais e teóricos, embora estes pontos não sejam coincidentes. A recuperação baixa monotonamente com a pressão, mostrando que o seu máximo se encontra para pressões mais baixas do que as consideradas.

4.2.4.2 Caudal de purga

A pureza do produto deverá aumentar com o caudal de purga até a um determinado limite, a partir do qual decresce. Já a recuperação deverá diminuir, sendo apenas fracamente contrariada pelo aumento da pureza do produto. A figura 5.23 apresenta a pureza e recuperação em função do caudal de purga: resultados experimentais e simulados.

O ponto de máxima concentração não coincide para os dados experimentais e simulados, estando o máximo experimental para além do caudal de purga usado. As recuperações experimental e teórica diminuem monotonamente como previsto.

4.2.4.3 Caudal de produção

É fácil de aceitar que pureza e recuperação deverão diminuir com o aumento do caudal de produção. A figura 5.24 apresenta a pureza e recuperação em função do caudal de produção: resultados experimentais e simulados.

Curvas experimental e teórica, aproximam-se bastante, apresentando tendências de evolução semelhantes.

4.2.4.4 Tempo de produção

A figura 5.25 representa a pureza e recuperação em função do tempo de produção: resultados experimentais e simulados.

Como para o ciclo de 4 passos, também aqui a experiência "92-04-24.7", embora tenha um tempo de pressurização de 10 s, contra os 40 s de todas as outras experiências, não precisa de mais tempo para a pressurização: ao fim de 10 s a pressão atinge o seu valor final. Considerou-se assim, esta experiência na figura 5.25.

O aumento do tempo de produção é equivalente ao aumento dos caudais de purga e produção, quando as limitações cinéticas à transferência de massa no adsorvente são desprezáveis. A pureza do produto deverá assim aumentar até a um máximo devido ao aumento do caudal de purga e diminuir monotonamente em virtude do aumento do caudal de produção, sofrendo a recuperação um comportamento aproximadamente simétrico. O efeito final deverá ser um balanço destes dois efeitos parciais. No entanto, para tempos de ciclo curtos, os resultados experimentais ressentem-se fortemente dos volumes mortos.

Esta figura, embora as curvas de recuperação experimental e teórica estejam próximas, a evolução da pureza experimental apresenta um comportamento muito disperso, principalmente devido aos problemas com as experiências "92-04-24.8" e "92-04-24.7".

5. Operação com as colunas de maior diâmetro

A hipótese de isotermicidade, assumida para as colunas de menor diâmetro, não é razoável quando se usam as colunas de maior diâmetro. De facto, foi registada nestas colunas uma excursão na temperatura de aproximadamende 15 K. A variação da temperatura vai prejudicar o desempenho da unidade de AMP, atingindo sobretudo as isotérmicas de adsorção. Por exemplo, a constante de Langmuir do azoto diminui 35.7% quando passamos de 290 K para 305 K.

Para incluir o balanço energético, o modelo original de AMP foi modificado. Algumas hipóteses simplificativas permitiram, no entanto, conservar a forma inicial do modelo, acrescentando quase exclusivamente o balanço energético à fase fluida nos leitos fixos. As hipóteses simplificativas baseiam-se na pequena excursão de temperatura verificada no interior dos leitos e são normalmente consideradas na literatura de AMP.

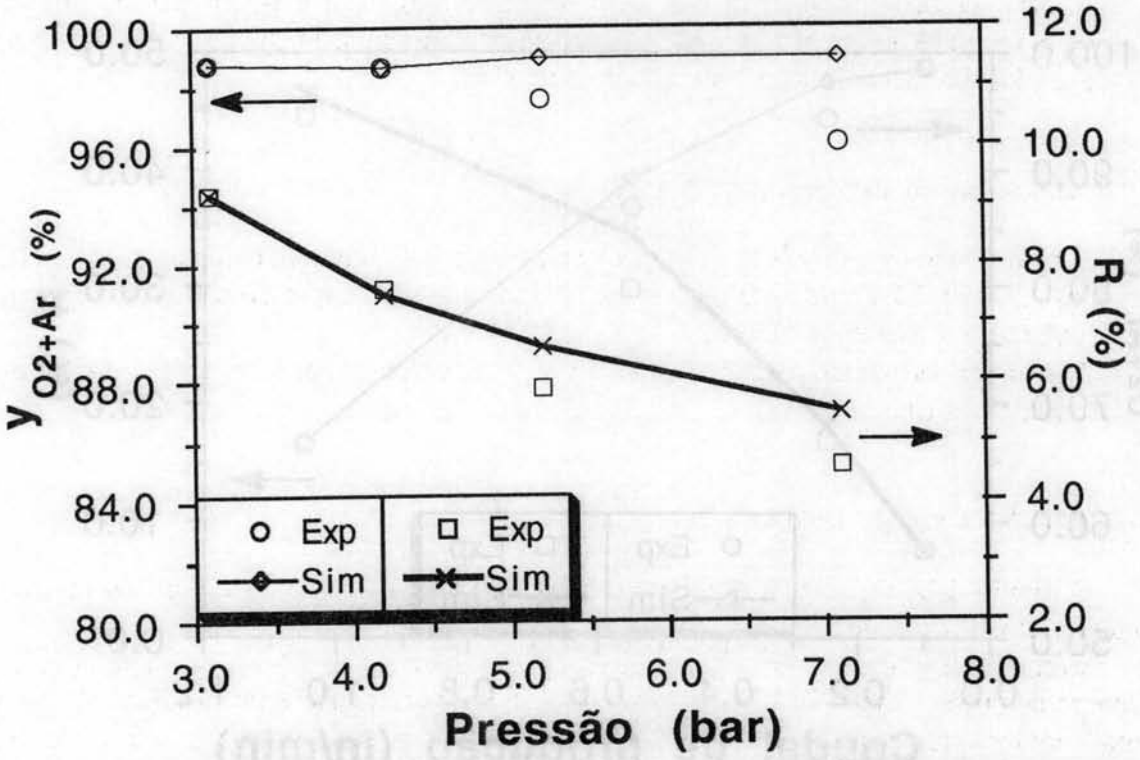


Figura 5.22 - Pureza e recuperação em função da pressão na etapa de produção. Experiências "92-04-24.10", "92-04-24.2", "92-04-25.1" e "92-04-25.2".

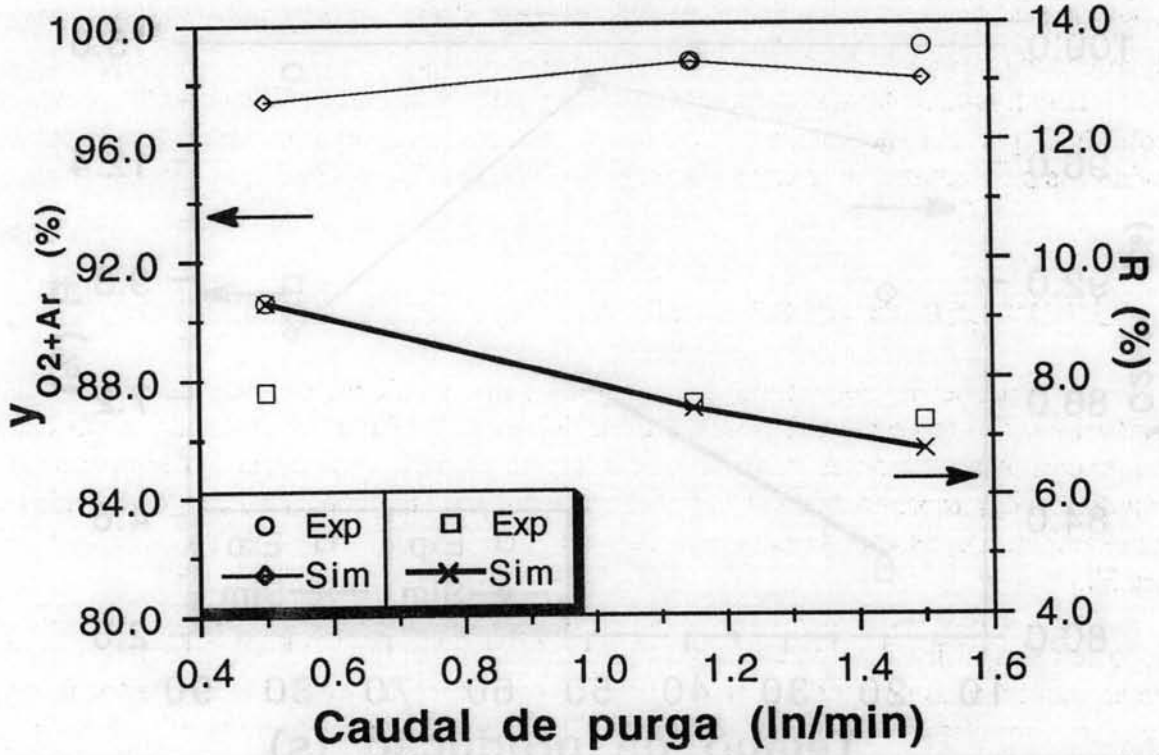


Figura 5.23 - Pureza e recuperação em função do caudal de purga. Experiências "92-04-24.6", "92-04-24.2" e "92-04-24.5".

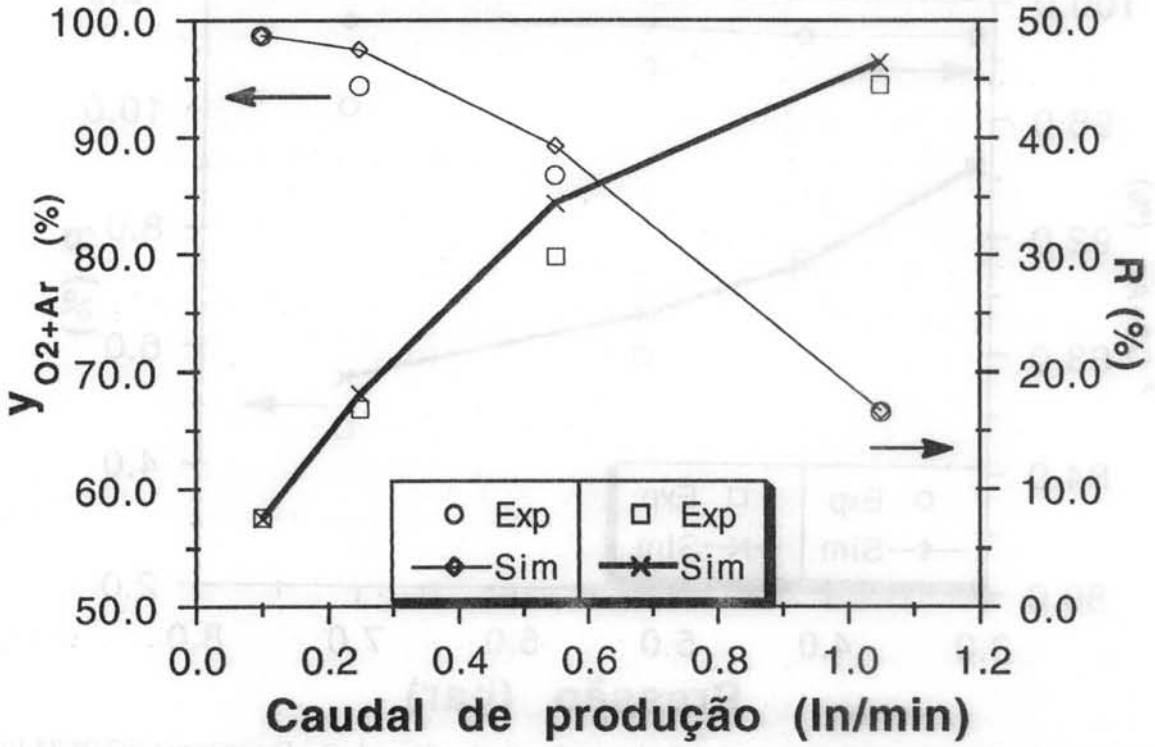


Figura 5.24 - Pureza e recuperação em função do caudal de produção. Experiências "92-04-24.2", "92-04-24.9", "92-04-24.3" e "92-04-24.4".

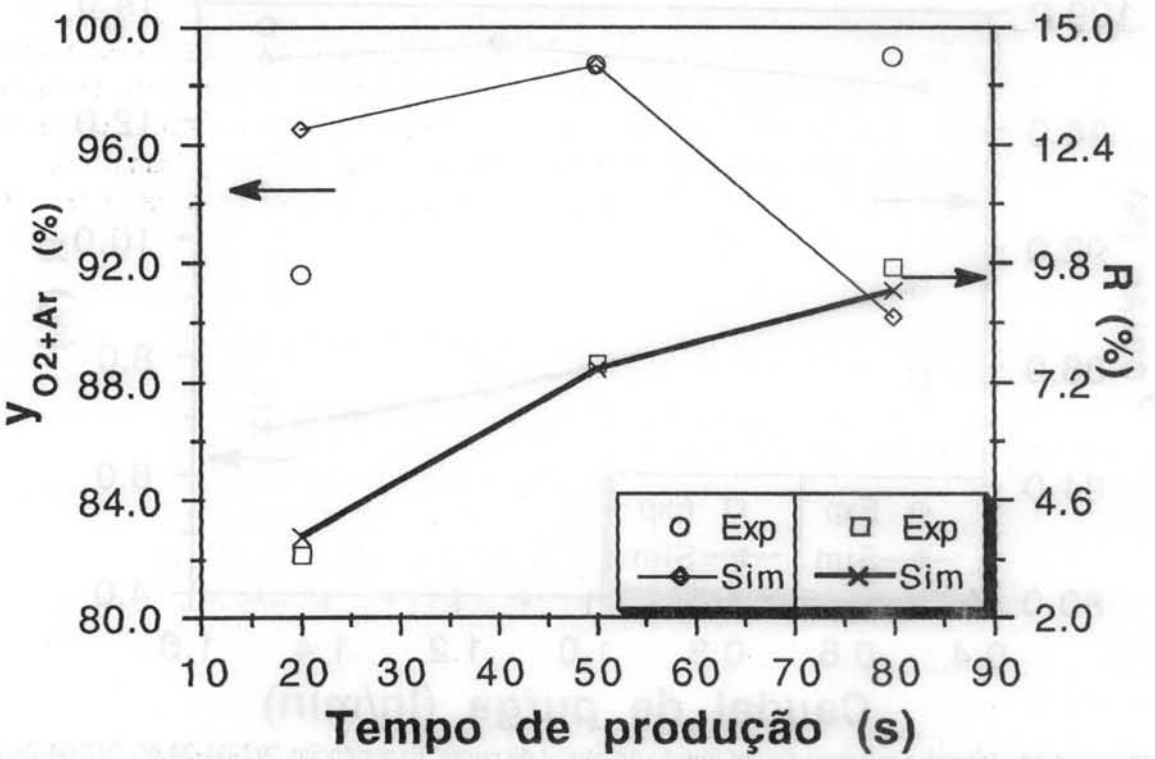


Figura 5.25 - Pureza e recuperação em função do tempo de produção. Experiências "92-04-24.7", "92-04-24.2" e "92-04-24.8".

5.1 Apresentação do modelo

O balanço energético que vamos apresentar, contém simplificações usadas com sucesso por outros autores [Yang, 1987].

As hipóteses simplificativas do modelo são:

- capacidade calorífica da fase fluida independente da temperatura e da composição;
- equilíbrio térmico entre as fases fluida e sólida;
- isotermicidade radial no adsorvente e no leito;

para além das hipóteses já referidas no ponto 2.1 do capítulo III.

Apresentamos seguidamente as equações do modelo, para os ciclos de 4 e 6 passos.

5.1.1 Balanço mássico à fase fluida no espaço intersticial do leito fixo

$$\frac{\partial\left(u^{*}\mathbf{C}_{i}^{*}\right)}{\partial z^{*}}-\frac{1}{\mathrm{Pe}_{i}}\frac{\partial^{2}\mathbf{C}_{i}^{*}}{\partial z^{*^{2}}}+\frac{\partial\mathbf{C}_{i}^{*}}{\partial\theta}+\varepsilon_{p}\frac{1-\varepsilon_{b}}{\varepsilon_{b}}\left(\frac{\partial\overline{C}_{i}^{*}}{\partial\theta}+\frac{\partial\overline{q}_{i}^{*}}{\partial\theta}\right)=0 \tag{5.39}$$

onde $\mathbf{C}_{i}^{*}=\mathbf{p}_{i}^{*}/\Re T^{*}$ é a concentração do componente i no leito e $\overline{C}_{i}^{*}=\overline{p}_{i}^{*}/\Re T^{*}$ a concentração média no adsorvente. Relembramos ainda que:

$$z^{*}=\frac{z}{L}\qquad\theta=\frac{t}{\tau_{b}}\qquad C^{\circ}=\frac{P_{ad}}{\Re T^{\circ}}\qquad u^{*}=\frac{u}{u_{o}}\qquad\overline{q}_{i}^{*}=\frac{\overline{q}_{i}}{q_{o}}$$

$$q_{o}=\frac{\varepsilon_{p}P_{ad}}{\rho\Re T^{\circ}}\qquad\tau_{b}=\frac{L}{u_{o}}\qquad\mathrm{Pe}_{i}=\frac{u_{o}L}{D_{pi}}$$

Esta equação é equivalente à equação (3.32) válida para temperatura constante. Naquelas circunstâncias foi possivel retirar o grupo $\Re T$ das derivadas e simplificar a equação, tornando-a função das pressões parciais. Uma vez que a hipótese de temperatura constante não é mais válida, a equação de balanço material deve ser agora escrita em função das concentrações.

No balanço material ao leito, assume-se ainda que a dispersão axial tem uma dependência desprezável da temperatura.

5.1.2 Balanço energético à fase fluida no espaço intersticial do leito fixo

$$\begin{aligned}\varepsilon_{b}\mathbf{C}^{*}u^{*}\frac{\partial T^{*}}{\partial z^{*}}+\left(\varepsilon_{t}\mathbf{C}^{*}+\varepsilon_{b}R^{Cp}\right)\frac{\partial T^{*}}{\partial\theta}-\varepsilon_{p}\left(1-\varepsilon_{b}\right)\frac{\Re}{Cp_{g}}R_{A}^{H}\frac{\partial\overline{q}_{A}^{*}}{\partial\theta}-\\-\varepsilon_{p}\left(1-\varepsilon_{b}\right)\frac{\Re}{Cp_{g}}R_{B}^{H}\frac{\partial\overline{q}_{B}^{*}}{\partial\theta}+2\mathrm{St}_{\mathrm{b}}\left(T^{*}-T_{a}^{*}\right)=0\end{aligned} \tag{5.40}$$

sendo,

$$R_{i}^{H}=\frac{-\Delta H_{i}}{\Re T^{\circ}};\qquad R^{Cp}=\frac{\rho Cp_{s}}{C^{\circ}Cp_{g}};\qquad T^{*}=\frac{T}{T^{\circ}};\qquad\mathrm{St}_{\mathrm{b}}=\frac{h}{C^{\circ}Cp_{g}\dfrac{R_{b}}{L}u_{o}}$$

$$\varepsilon_{t}=\varepsilon_{b}+(1-\varepsilon_{b})\varepsilon_{p}$$

onde:

C° - concentração de referência
C^* - concentração adimensional da fase fluida interparticular
R_b - raio da coluna
St_b - número de Stanton no leito
T° - temperatura absoluta de referência
T_a - temperatura absoluta ambiente
ε_p - porosidade do adsorvente
ε_t - porosidade total
θ - tempo adimensional no leito

5.1.3 Balanço material à partícula

O balanço material à partícula pode ser escrito da seguinte forma:

$$\frac{2}{r}N_i + \frac{\partial N_i}{\partial r} + \text{acumulação}_i = 0 \tag{2.29}$$

onde N_i, o fluxo molar, se descrito pelo DGM só contém derivadas função da dimensão radial do adsorvente, eq (2.33). Se assumirmos a hipótese de isotermicidade radial no adsorvente, o termo de transporte da equação (2.29) continua a poder ser descrito da forma tradicional, para sistemas não isotérmicos. Contudo o termo de acumulação, ao conter derivadas função do tempo, vem modificado relativamente à sua forma original (eq. (2.30)), para sistemas isotérmicos:

$$\text{acumulação}_i = \varepsilon_p \frac{\partial(p_i/\Re T)}{\partial t} + \rho \frac{\partial q_i}{\partial t} \tag{5.41}$$

Na adimensionalização do termo de transporte na equação (2.29), o grupo $\Re T$, a constante de tempo τ_g e a pressão de adimensionalização P_{ad}, passam para o termo de acumulação:

$$\text{acumulação}_i^* = \varepsilon_p \tau_g \Re T P_{ad} \frac{\partial(p_i/\Re T)}{\partial t} + \rho \tau_g \Re T P_{ad} \frac{\partial q_i}{\partial t} \tag{5.42}$$

adimensionalizado agora o termo de acumulação da equação (5.42) vem,

$$\text{acumulação}_i^* = \frac{1}{(T^*)^{3/2}} \left\{ \frac{\partial p_i^*}{\partial \theta} - \frac{p_i^*}{T^*} \frac{dT^*}{d\theta} + T^* \frac{\partial q_i^*}{\partial \theta} \right\} \tag{5.43}$$

O termo $1/(T^*)^{3/2}$ tem origem na dependência da constante de tempo τ_g da temperatura. Esta é descrita pelas equações (5.1) e (2.35).

A determinação da dependência dos parâmetros do modelo LDFM $\overline{\Omega}_i$ e $\overline{\psi}_i$ de γ_i, foi feita por comparação com o DGM para um sistema isotérmico. A introdução da temperatura no termo de acumulação do DGM (equação (5.41)), altera essa dependência, que deverá agora

atender à variação da temperatura. Este objectivo encontra-se para além do presente trabalho. Sabemos, no entanto, que para valores de $\gamma_i > 1$ o período do sistema de AMP é suficientemente longo relativamente à velocidade de transporte de massa no adsorvente e os parâmetros do modelo LDFM são constantes e iguais a π^2: $\overline{\Omega}_i = \overline{\psi}_i = \pi^2$ e $\varphi_i = 0$. Ora, para as experiências com as colunas de maior diâmetro, $\gamma_i \approx 12$ na situação mais conservativa. Assim, mesmo que o termo de acumulação tenha agora uma dependência mais forte do tempo, através da derivada da temperatura, $\overline{\Omega}_i = \overline{\psi}_i = \pi^2$ e $\varphi_i = 0$ deverá ainda continuar a verificar-se. O modelo LDFM pode então ser representado pelas equações (5.44) e (5.45), para sistemas não isotérmicos para os quais $\gamma_i > 1$, sendo $\overline{\Omega}_i = \overline{\psi}_i = \pi^2$ e $\varphi_i = 0$:

$$\frac{1}{\left(T^*\right)^{3/2}}\left[\frac{\mathrm{d}\overline{p}_A^*}{\mathrm{d}\theta} - \frac{\overline{p}_A^*}{T^*}\frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}\theta} + T^*\frac{\mathrm{d}\overline{q}_A^*}{\mathrm{d}\theta}\right] = R_{bp}\left\{\overline{\Omega}_A \frac{\mathbf{p}_A^*(\theta+\varphi_A) - \overline{p}_A^*}{\left[\dfrac{T^* R_{kk}}{R_{gk}^\circ} + R_{kk}\overline{p}_A^* + \overline{p}_B^*\right]} + \overline{\psi}_A \frac{R_{g\mu}^\circ}{T^{*0.74}}\wp_A^*\left[\mathbf{P}^*(\theta+\varphi_A) - \overline{P}^*\right]\right\} \tag{5.44}$$

$$\frac{1}{\left(T^*\right)^{3/2}}\left[\frac{\mathrm{d}\overline{p}_B^*}{\mathrm{d}\theta} - \frac{\overline{p}_B^*}{T^*}\frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}\theta} + T^*\frac{\mathrm{d}\overline{q}_B^*}{\mathrm{d}\theta}\right] = R_{bp}\left\{\overline{\Omega}_B \frac{\mathbf{p}_B^*(\theta+\varphi_B) - \overline{p}_B^*}{\left[\dfrac{T^*}{R_{gk}^\circ} + \dfrac{R_{kk}\overline{p}_A^* + \overline{p}_B^*}{R_{kk}}\right]} + \overline{\psi}_B \frac{R_{g\mu}^\circ}{T^{*0.74}}\wp_B^*\left[\mathbf{P}^*(\theta+\varphi_B) - \overline{P}^*\right]\right\} \tag{5.45}$$

sendo,

$$R_{bp} = \frac{\tau_b}{\tau_p}; \qquad \tau_p = \varepsilon_p \tau_g^\circ; \qquad \tau_g = \frac{1}{\left(T^*\right)^{3/2}}\tau_g^\circ$$

onde $^\circ$ se refere às propriedades avaliadas à temperatura de referência.

As equações (5.44) e (5.45) são as equações não isotérmicas correspondentes às equações (3.38) e (3.39), desenvolvidas para temperatura constante.

5.1.4 Isotérmica de Langmuir bicomponente

$$\overline{q}_i^* = \frac{R_i^{Q^*} e^{R_i^H\left(\frac{1}{T^*}-1\right)}\overline{p}_i^*}{1 + R_A^{k^*} e^{R_A^H\left(\frac{1}{T^*}-1\right)}\overline{p}_A^* + R_B^{k^*} e^{R_B^H\left(\frac{1}{T^*}-1\right)}\overline{p}_B^*} \tag{5.46}$$

A isotérmica vem função da temperatura segundo a equação de van't Hoff. No termo de acumulação das equações do modelo, surge agora a derivada da temperatura em ordem ao tempo.

5.1.5 Condições aos limites

5.1.5.1 Ciclo de 4 passos

Condições iniciais:

$$\mathbf{p}_i^* = \overline{p}_i^* = \overline{p}_i^{m*} = \mathbf{p}_{io}^*(z^*, \theta = 0)$$

$$T^* = T_o^*(z^*, \theta = 0)$$

No início de cada nova etapa, depois da primeira pressurização, as condições iniciais são as finais da etapa anterior.

Condições aos limites:

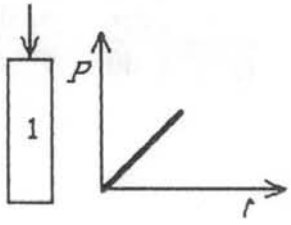
• pressurização

$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p}_i^* = \mathbf{p}_i^*(z^* = 0, \theta)$ - pressão parcial na alimentação

$T^* = T^*(z^* = 0, \theta)$ - temperatura da alimentação

$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \dfrac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = \dfrac{\partial T^*}{\partial z^*} = 0$

$u^* = 0$



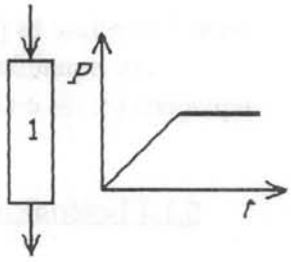
• produção

$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p}_i^* = \mathbf{p}_i^*(z^* = 0, \theta)$ - pressão parcial na alimentação

$T^* = T^*(z^* = 0, \theta)$ - temperatura de alimentação

$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \dfrac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = \dfrac{\partial T^*}{\partial z^*} = 0$

$u^* = u^*(z^* = 1, \theta)$ - caudal na produção

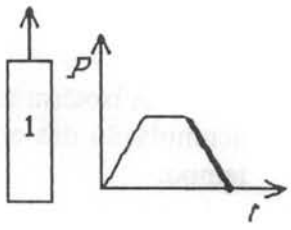


• despressurização

$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \dfrac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = \dfrac{\partial T^*}{\partial z^*} = 0$

$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \dfrac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = \dfrac{\partial T^*}{\partial z^*} = 0$

$u^* = 0$



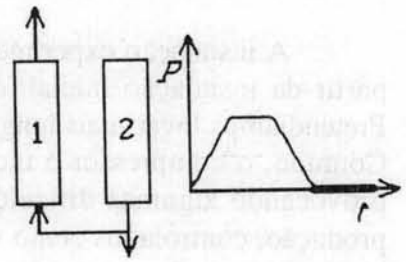
• purga

$$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = 0 \text{ - purga em contracorrente}$$

$$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p}_i^* = \mathbf{p}_i^*(z^* = 1, \theta) \text{ - da outra coluna}$$

$$T^* = T^*\left(z^* = 1, \theta\right) \text{ - temperatura na purga}$$

$$u^* = u^*(z^* = 1, \theta) \text{ - velocidade na purga}$$



5.1.5.2 Ciclo de 6 passos

Condições inicial e aos limites:

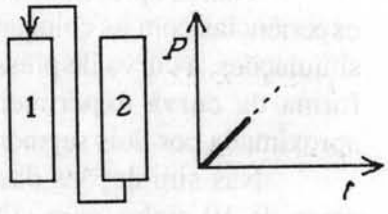
• igualização/pressurização

$$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p}_i^* = \mathbf{p}_i^*(z^* = 1, \theta), \text{ da outra coluna}$$

$$T^* = T^*\left(z^* = 1, \theta\right), \text{ temperatura de igual./press.}$$

$$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = 0$$

$$u^* = 0$$

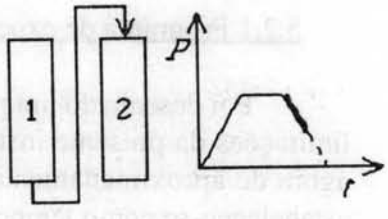


• igualização/despressurização

$$z^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = 0$$

$$u^* = 0$$

$$z^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i^*}{\partial z^*} = \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = 0$$



A cinética desta transferência de massa duma coluna para a outra, durante a etapa de igualização, é discutida no capítulo III (ponto 2.1.2.2) e representada pela equação (3.49).

5.1.6 Método de resolução do modelo

O presente modelo foi resolvido recorrendo ao *package* FORSIM VI, como descrito no capítulo III, ponto 2.2. Embora tenhamos agora de resolver mais uma equação, o balanço energético, esta não apresenta dificuldades acrescidas. Na simulação das experiências realizadas o atraso φ_i é sempre nulo, vindo assim a sua resolução numérica mais simplificada. O tempo de CPU característico, por ciclo, num computador DECsystem 5500, é de 20 min para os ciclos de 4 ou 6 passos.

5.2 Ciclo de Skarstrom ou de 4 passos

A instalação experimental equipada com colunas de maior diâmetro, foi construida a partir da instalação inicial, desenhada para trabalhar com as colunas de menor diâmetro. Pretendiamos levar mais longe o presente estudo e incluir o efeito da temperatura e estudá-lo. Contudo, o compressor é incapaz de debitar a quantidade de ar solicitado pela instalação, provocando algumas dificuldades no controlo da pressão e assim, dos caudais de purga e produção, controlados como vimos por duas válvulas de agulha. O resultado final poderá ser observado nas figuras 5.26 a 5.28, respectivamente a pressão total da coluna 1 em função do tempo num ciclo, caudal de purga para as colunas 1 e 2 em função do tempo num ciclo e caudal de produção das colunas 1 e 2 ainda em função do tempo num ciclo, para a experiência de referência "92-11-20.2".

A instabilidade da pressão e dos caudais de purga e produção, bem como um curto-circuito de gás vindo da coluna a despressurizar e entrando na coluna a pressurizar, impede-nos que tiremos conclusões quantitativas destas experências. No entanto, existem algumas conclusões qualitativas importantes que poderemos tirar da observação dos resultados.

Vamos apresentar de seguida o programa de experiências realizado. O zeólito usado nas experiências com as colunas de maior diâmetro foi sempre o zeólito 5A da Rhône-Poulenc. Nas simulações, a curva de pressurização é aproximada por dois segmentos de recta, como sugere a forma da curva experimental na figura 5.26. A curva de despressurização é igualmente aproximada por dois segmentos de recta.

Nas simulações das experiências isotérmicas tinhamos concluido serem necessários cerca de 10 ciclos para atingir o estado estacionário cíclico. Com a introdução do balanço energético, passam a ser necessários cerca de 14 ciclos até ser atingido o mesmo estado, dentro de um erro relativo no fecho do balanço material de 0.5%.

5.2.1 Programa de experiências

Foi desenhado um programa de experiências idêntico aos anteriores mas reflectindos as limitações da presente instalação laboratorial. O tempo mínimo necessário à pressurização é agora de aproximadamente 50 s, contra os 10 s para as colunas de menor diâmetro. Assim, estabeleceu-se como tempo da etapa de pressurização 50 s, para todas as experiências. A razão entre as áreas das colunas de maior e menor diâmetro é de 10.24, sendo o seu comprimento aproximadamente o mesmo. A correspondência entre experiências relativas às colunas de menor diâmetro e maior diâmetro, deverá ser agora para caudais de purga e produção aproximadamente 10 vezes superiores. A experiência de referência, para o presente conjunto, tem um tempo de ciclo de 200 s (vide Tabela 5.22) contra os 180 s anteriores, de forma a poder acomodar os 10 segundos acrescidos às etapas de pressurização e despressurização. Não foram realizadas as experiências a pressão de produção de 7 bar (por limitações do compressor), com tempo de ciclo 60 s (e de pressurização 10 s) e com caudal de purga elevado (cerca de 10 vezes o caudal de referência).

O programa das experiências realizado é o apresentado na Tabela 5.22.

5.2.2 Análise dos resultados

Na figura 5.29 são representadas, para a experiência de referência "92-11-20.2", a fracção molar média O_2+Ar experimental e teórica função do tempo num ciclo, para o estado

Tabela 5.22 - Experiências realizadas com as colunas de maior diâmetro e ciclo de Skarstrom.

Experiência	P_H (bar)	Temp. ciclo (s)	Temp. press (s)	F prod (l_n/min)	F purga (l_n/min)
92-11-20.2	3.8	200	50	1.0	9.2
92-11-20.4	4.0	**320**	50	1.0	9.2
92-11-21.1	4.2	200	50	1.0	**5.0**
92-11-21.2	4.1	200	50	1.0	**2.5**
92-11-21.3	3.9	200	50	1.0	**13.5**
92-11-21.4	4.0	200	50	**5.0**	9.0
92-11-22.1	**2.9**	200	50	1.0	8.3
92-11-22.2	**6.1**	200	50	1.0	8.3

estacionário cíclico. Na figura 5.30 são apresentadas, para a mesma experiência, as temperaturas experimentais de estado estacionário cíclico, para cinco posições axiais equidistantes, em função do tempo num ciclo. Os termopares, colocados sobre o eixo axial central da coluna 1, foram igualmente distribuidos ao longo desta, correspondendo *Term1* à base da coluna e *Term5* ao topo (referir figura 4.1). É apresentado o erro correspondente a um intervalo de confiança de 95% apenas para *Term1*, por uma questão de clareza da figura. As outras leituras apresentam erros semelhantes (aproximadamente ±0.5 K). A figura 5.31 apresenta as temperaturas teóricas de estado estacionário cíclico, referentes à experiência anterior e para as cinco posições axiais, em função do tempo num ciclo. Na figura 5.32 é representada a temperatura experimental e simulada, medida na posição axial *Term3*, em função do tempo e para o estado transiente. A ampliação refere-se ao último ciclo do estado transiente. Na figura 5.33 são comparadas as temperaturas experimentais e teóricas nas posições axiais, *Term1*, *Term3* e *Term5*, para o estado estacionário cíclico e ao longo de um ciclo. Finalmente na figura 5.34 são apresentados os caudais de entrada, experimental e teórico em função do tempo num ciclo (Nota: a queda de caudal verificada na passagem da etapa de pressurização para a etapa de produção, deve-se à mudança de medidor de caudal, ver capítulo IV). Na figura 5.26, a subida da pressão durante os primeiros 5 s da etapa de pressurização dá-se de forma brusca, para depois estabilizar numa velocidade de pressurização mais ou menos constante. Uma subida rápida da pressão deveria ser consequência dum caudal de alimentação elevado. De facto é o que o modelo teórico prevê para os primeiros 10 s da etapa de pressurização, mas os resultados experimentais são diferentes. Uma análise *à posteriori* leva-nos a uma conclusão: houve, durante este conjunto de experiências, lugar a uma curto-circuito. Durante a etapa de despressurização, a corrente de gás vinda da coluna a despressurizar, chamemos-lhe 1, encontra um "T" que liga directamente com a atmosfera (ver figura 4.1: a válvula de agulha VA4, o medidor de caudal F4 e o silenciador foram retirados durante as experiências) e à coluna 2. Embora seja necessária uma pressão diferencial de cerca de 0.2 bar para abrir a válvula on/off à entrada desta coluna e esta se encontre a pressurizar, é possivel que, devido ao grande caudal de gás durante a etapa de despressurização, algum tenha sido conduzido para a coluna 2. Todas as outras hipóteses de curto-circuito estão vedadas através de válvulas anti-retorno.

Nas experiências com o ciclo de 6 passos, este curto-circuito já não é possivel, ou pelo menos, não é possivel na mesma extensão. Durante a etapa de igualização, a pressão atingida pela coluna que se encontra a pressurizar impede que, durante a etapa de pressurização com a

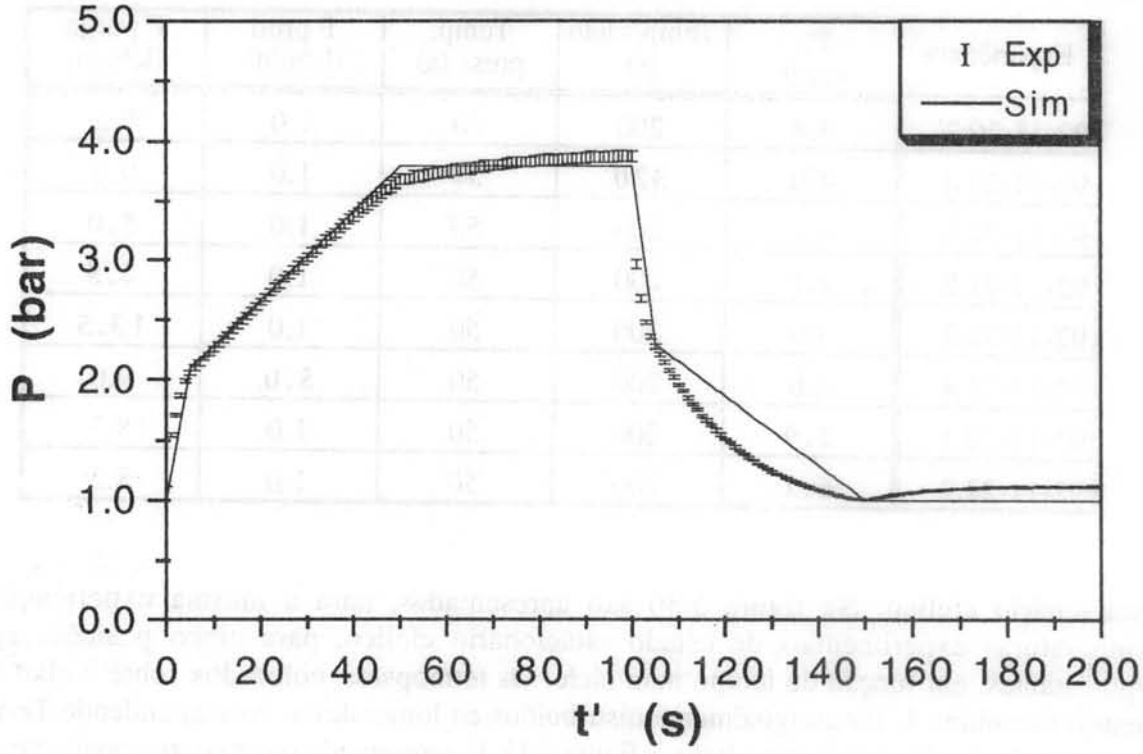


Figura 5.26 - Pressão total experimental referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva aproximação, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-20.2").

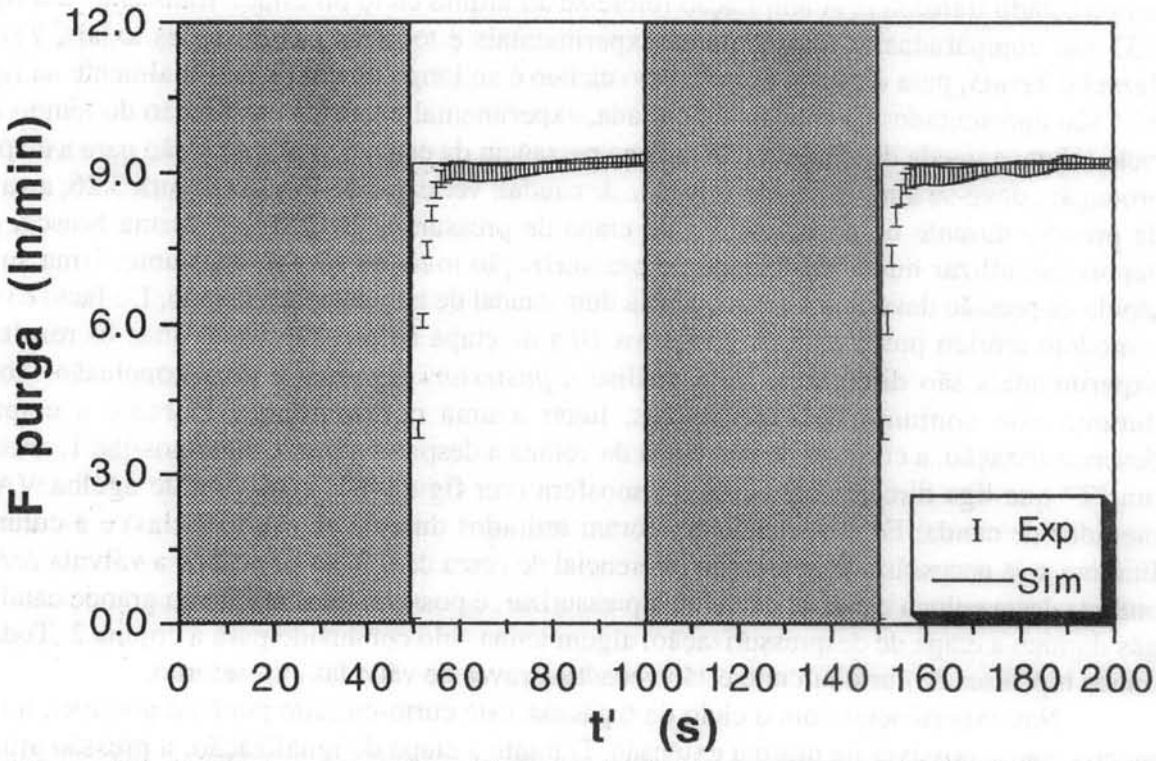


Figura 5.27 - Caudal de purga experimental referente da 10 ciclos no estado estacionário cíclico e condição fronteira, para as colunas 1 e 2, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-20.2").

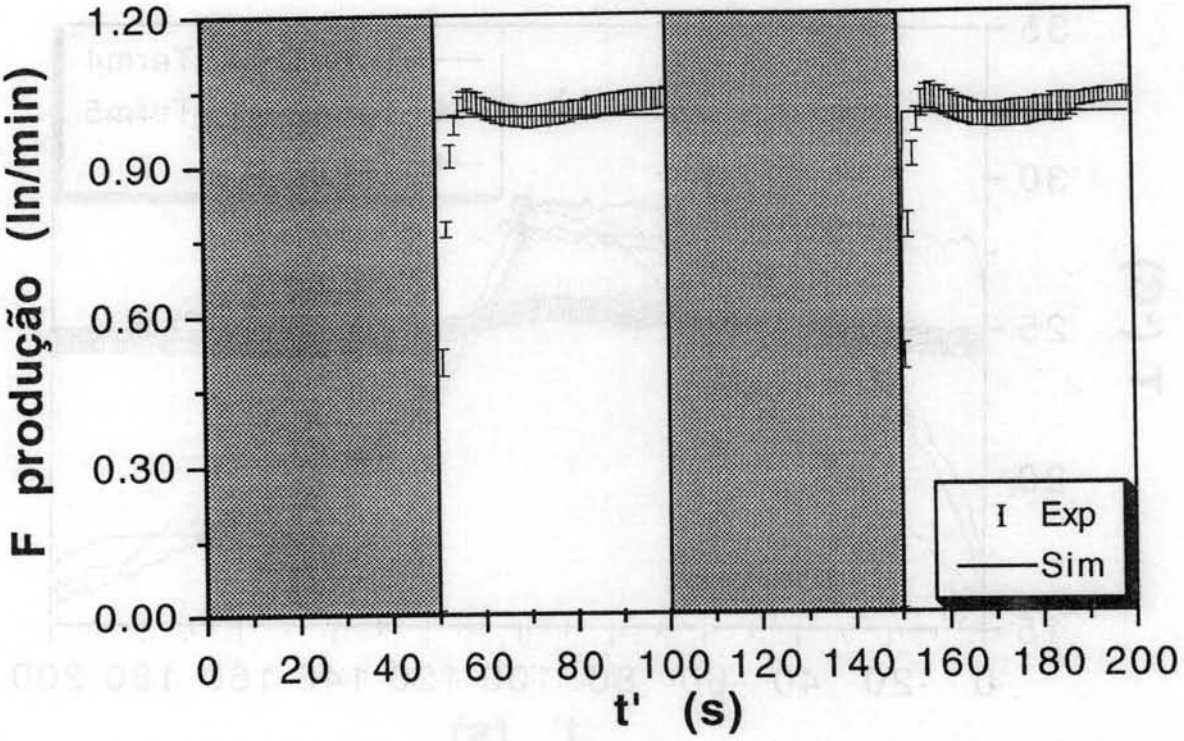


Figura 5.28 - Caudal de produção experimental referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico, para as colunas 1 e 2, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-20.2")

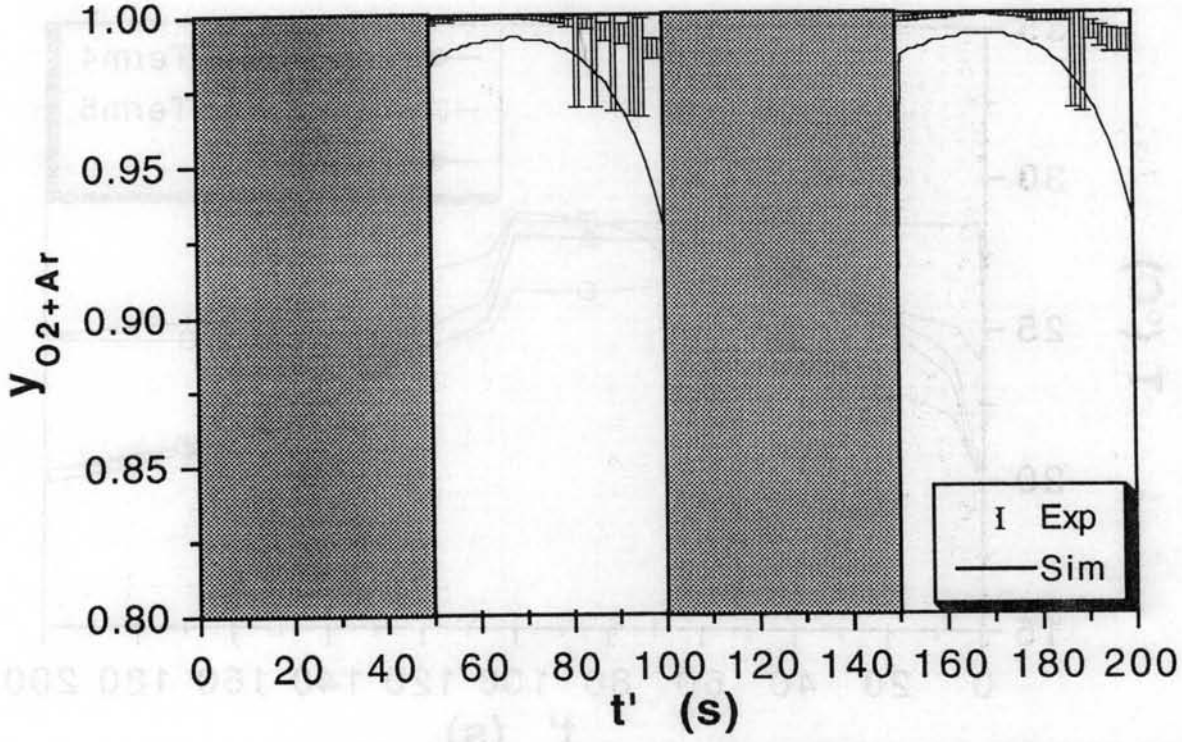


Figura 5.29 - Fracção molar experimental de O_2+Ar na corrente de produção, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-20.2").

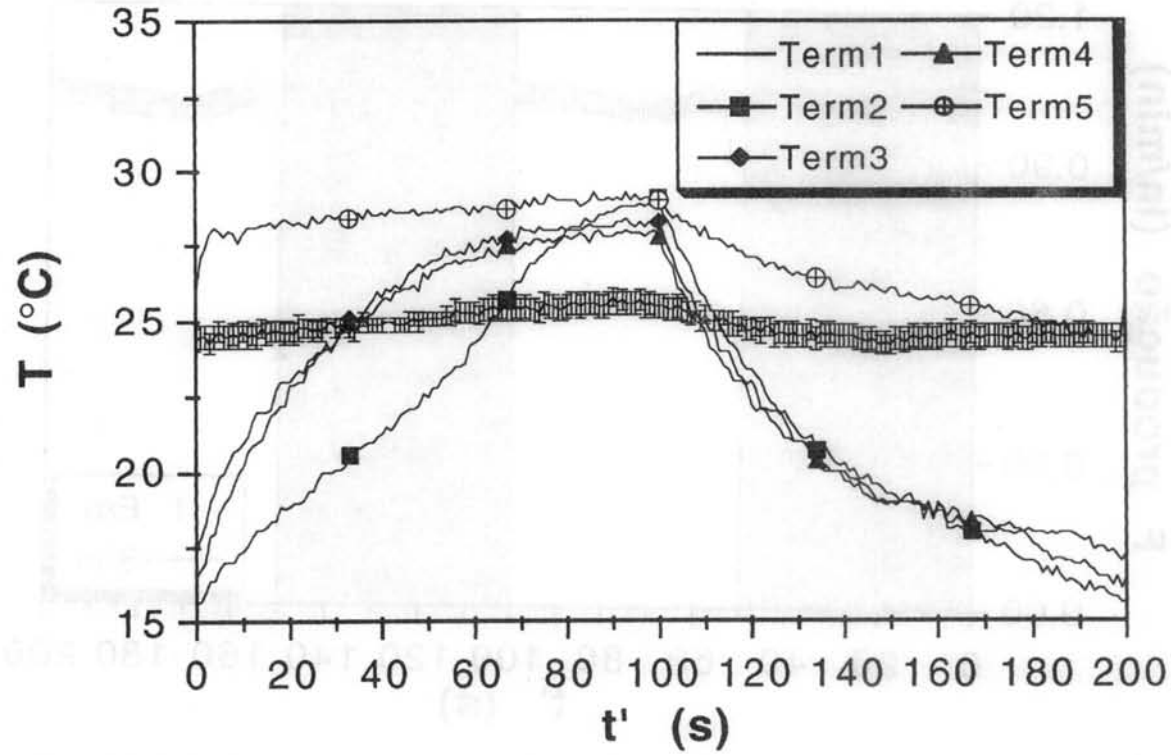


Figura 5.30 - Temperatura média da coluna 1, em cinco posições axiais diferentes, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% apresentado apenas para a temperatura T1. As outras temperaturas apresentam erros semelhantes (experiência "92-11-20.2").

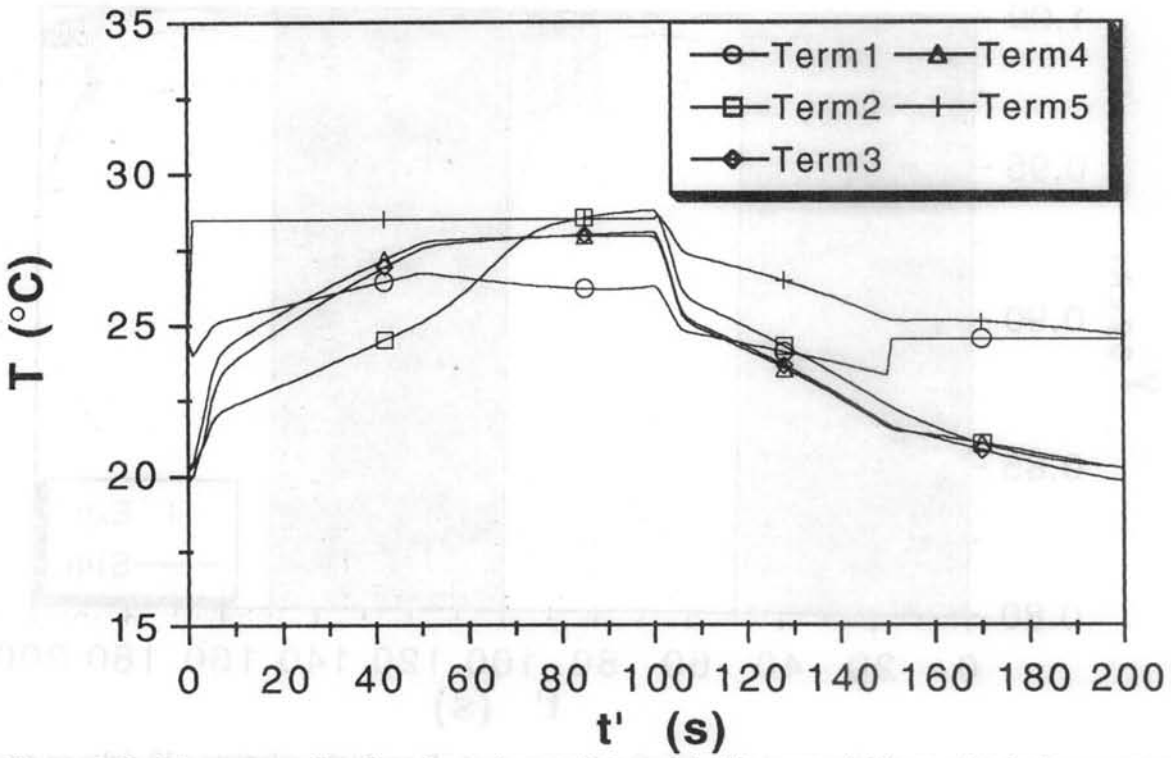


Figura 5.31 - Temperatura da coluna 1 em cinco posições axiais diferentes, obtida por simulação para o estado estacionário cíclico, em função do tempo num ciclo (experiência "92-11-20.2").

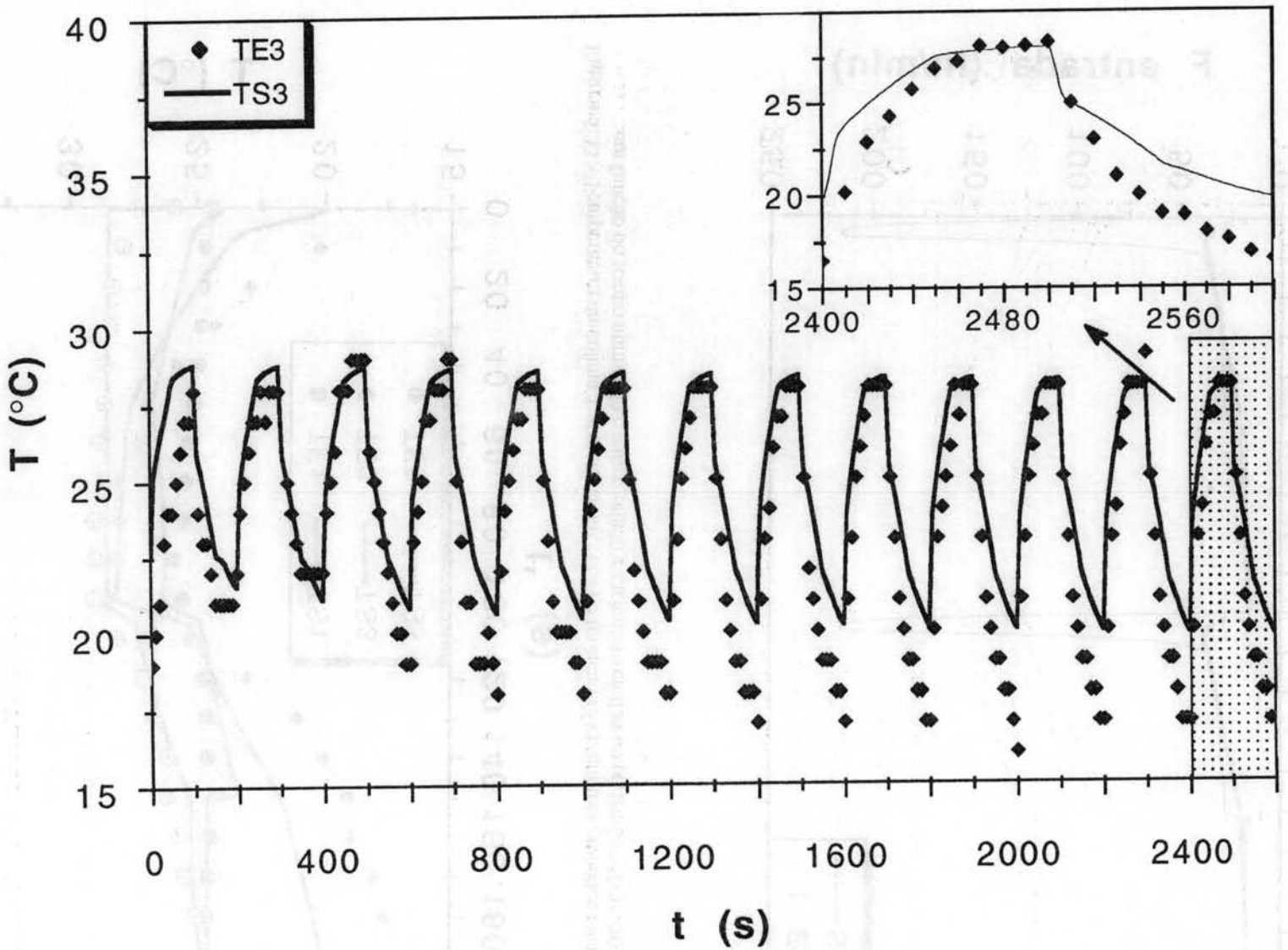


Figura 5.32 - Temperatura experimental e simulada da coluna 1, medida na posição axial *Term3*, em função do tempo, para os estado transiente (experiência "92-11-20.2"). Ampliação do último ciclo do estado transiente.

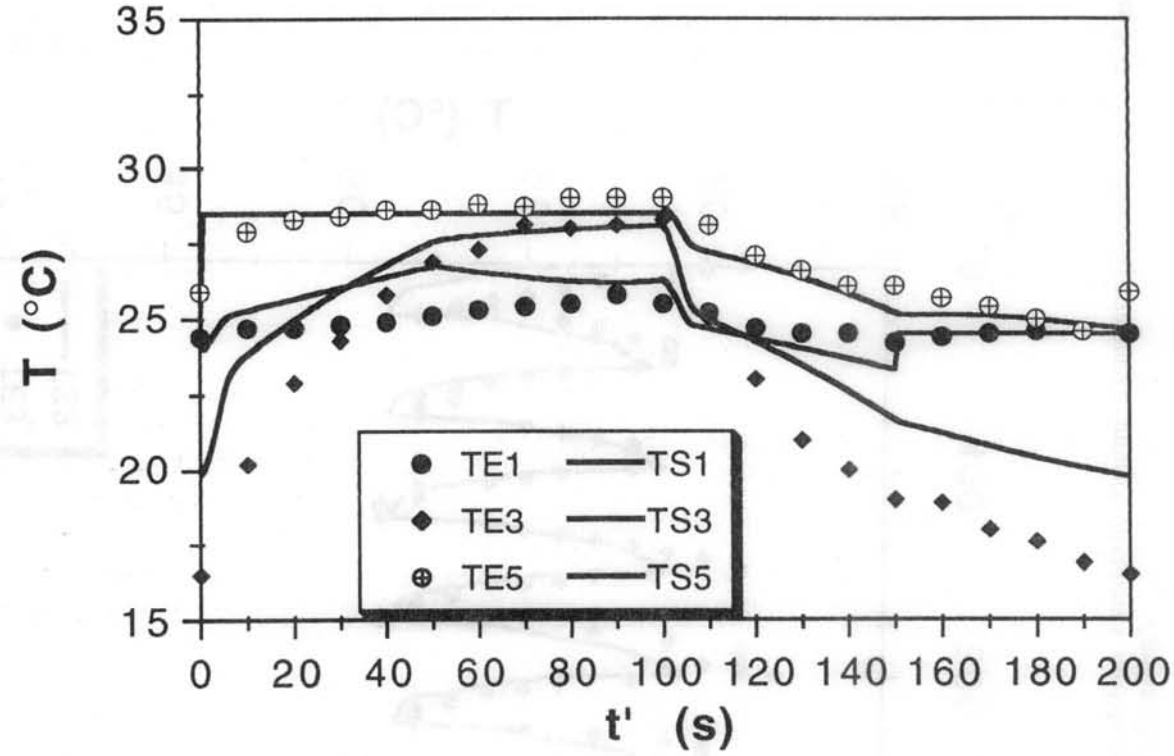


Figura 5.33 - Temperatura da coluna 1, experimental (TEx) e teórica (TSx), em três posições axiais diferentes, em função do tempo num ciclo e para o estado estacionário cíclico (experiência "92-11-20.2").

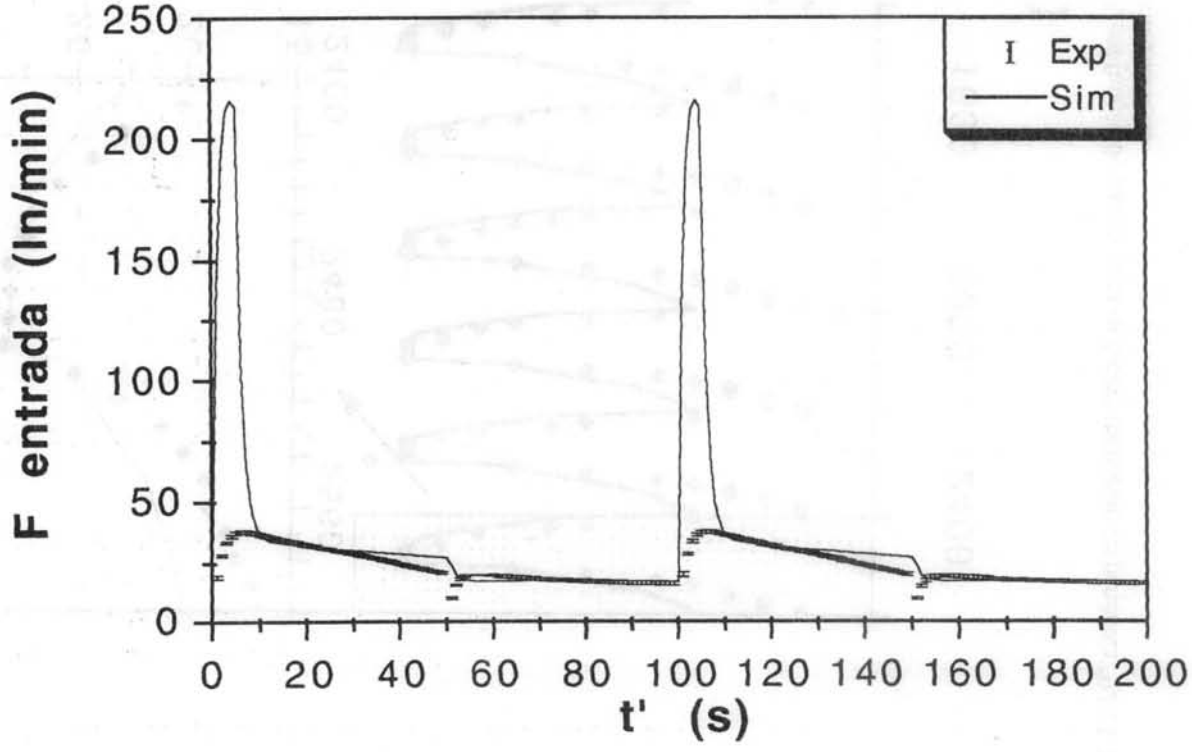


Figura 5.34 - Caudal de alimentação experimental, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, para as colunas 1 e 2, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-20.2").

alimentação, se dê entrada de gás vindo da coluna que se encontra a despressurizar. Mesmo assim, um pequeno curto-circuito continua a ser possivel, pelo menos enquanto as duas colunas não atingem a mesma pressão. É possivel ver, de facto, que existe um pequeno curto-circuito, através da figura 5.37.

Nas experiências com as colunas finas, este curto-circuito também não era possivel, visto a quantidade de gás ser muito menor e seguir o caminho de menor resistência. O caminho de menor resistência é para a atmosfera, visto o outro implicar a passagem através duma válvula on/off, que abre a uma pressão de 0.2 bar mais a pressão a que se encontra a coluna a pressurizar. De qualquer maneira, um comportamento da pressão como o observado na figura 5.26 não se verificou naquelas experiências (ver figura 5.1).

Um conclusão ressalta de imediato, relativamente à experiência "92-11-20.2": a pureza do produto aumentou relativamente à experiência correspondente com as colunas finas ("92-04-22.1") apesar da existência duma excursão máxima de temperatura de aproximadamente 15 K. Mas vejamos o resultado das outras experiências; na Tabela 5.23 é apresentada a fracção molar média O_2+Ar da corrente de produção, para cada coluna, a média de ambas as colunas e o valor simulado, para cada experiência. Os erros experimentais são relativos a um intervalo de confiança de 95%. O desvio padrão relaciona a curva teórica e a curva experimental média, ao longo das etapas de produção. Mais uma vez, o teste de aderência F deverá ser menor ou igual a 1, para um nivel de signicância de 5%.

Tabela 5.23 - Fracção molar média O_2+Ar de estado estacionário cíclico na corrente de produção, experimental e simulada, para as colunas de maior diâmetro e ciclo de Skarstrom. Teste F de aderência do modelo.

Experiência	Coluna 1		Coluna 2		Média col 1 e col 2		Simulado		
	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	σ_{n-1}	F
92-11-20.2	99.5	0.46	99.7	0.27	99.6	0.37	98.1	2.0	–
92-11-20.4	78.2	20.3	79.1	20.6	78.7	20.4	69.9	17.8	0.17
92-11-21.1	99.8	0.10	99.4	0.31	99.6	0.21	98.5	1.6	–
92-11-21.2	72.4	1.23	72.8	1.14	72.6	1.18	87.6	15	8.3
92-11-21.3	99.9	0.059	99.9	0.068	99.9	0.063	94.5	7.4	–
92-11-21.4	56.5	1.82	56.6	1.71	56.6	1.77	74.7	21	6.5
92-11-22.1	99.8	0.12	99.8	0.12	99.8	0.12	97.6	2.6	–
92-11-22.2	100.0	0.00	100.0	0.00	100.0	0.00	98.5	2.2	–

Na Tabela 5.24 são apresentados os caudais experimentais de alimentação, purga e produção e os respectivos erros para um intervalo de confiança de 95%. Os caudais, vêm expressos em ℓ° / ciclo e servem para calcular a recuperação experimental. A recuperação experimental e teórica são também apresentadas na mesma tabela, juntamente com os caudais teóricos de alimentação e produção.

Na Tabela 5.25 são apresentadas as temperaturas experimentais máxima, mínima e a diferença entre as duas, para os cinco pontos de leitura, enquanto na Tabela 5.26 são apresentadas as correspondentes temperaturas obtidas por simulação.

Tabela 5.24 - Recuperações experimental e simulada, caudais de alimentação, purga e produção experimentais e respectivos erros, para as experiências com colunas de maior diâmetro e usando o ciclo de Skarstrom. Valores de estado estacionário cíclico.

Experiência	Experimental							Simulado		
	F purg (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	F entra (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	F prod (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	Recup (%)	F entra (ℓ°/cicl)	F prod (ℓ°/cicl)	Recup (%)
92-11-20.2	15.9	0.98	84.4	2.3	1.8	0.16	**9.5**	98.1	1.8	**7.9**
92-11-20.4	35.6	0.88	117.5	3.8	4.0	0.22	**11.5**	67.1	4.0	**13.7**
92-11-21.1	8.9	0.66	81.1	2.2	1.8	0.18	**10.0**	98.5	1.8	**8.1**
92-11-21.2	4.4	0.51	72.1	1.7	1.8	0.19	**7.8**	87.6	1.8	**8.2**
92-11-21.3	24.3	1.1	98.9	2.7	1.8	0.18	**8.3**	90.4	1.8	**6.4**
92-11-21.4	16.2	0.86	95.6	2.6	8.9	0.59	**21.3**	74.7	8.9	**26.5**
92-11-22.1	14.5	0.80	71.6	2.4	1.8	0.15	**11.5**	97.6	1.8	**10.1**
92-11-22.2	14.5	0.82	117.9	2.3	1.8	0.23	**6.9**	98.5	1.8	**5.6**

Tabela 5.25 - Temperatura experimental máxima, mínima e diferença, de estado estacionário cíclico, nos 5 pontos de medida, para o ciclo de Skarstrom.

Experiência	T1 (°C)			T2 (°C)			T3 (°C)			T4 (°C)			T5 (°C)		
	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF
92-11-20.2	25.8	24.2	**1.6**	29.1	15.6	**13.5**	28.4	16.1	**12.3**	28.0	17.0	**11.0**	29.3	24.3	**5.0**
92-11-20.4	30.1	25.0	**5.1**	31.1	15.3	**15.8**	30.1	15.0	**15.1**	29.0	15.3	**13.7**	31.8	25.5	**6.3**
92-11-21.1	22.5	20.8	**1.7**	29.5	17.1	**12.4**	29.7	18.0	**11.7**	29.4	18.1	**11.3**	27.7	23.7	**4.0**
92-11-21.2	24.9	22.4	**2.5**	26.5	16.9	**9.6**	27.1	16.7	**10.4**	27.0	16.0	**11.0**	30.5	27.6	**2.9**
92-11-21.3	26.9	25.2	**1.7**	28.5	14.6	**13.9**	27.9	15.0	**12.9**	27.1	16.0	**11.1**	29.4	24.0	**5.4**
92-11-21.4	31.0	27.7	**3.3**	28.9	17.9	**11.0**	28.0	17.9	**10.1**	27.3	17.6	**9.7**	30.1	25.9	**4.2**
92-11-22.1	20.4	19.1	**1.3**	24.3	12.9	**11.4**	23.1	12.9	**10.2**	22.1	13.4	**8.7**	25.6	21.0	**4.6**
92-11-22.2	25.4	22.9	**2.5**	30.0	12.6	**17.4**	28.9	12.4	**16.5**	27.9	12.5	**15.4**	27.0	21.4	**5.6**

Da comparação das Tabelas 5.23 e 5.24 com as Tabelas 5.11 e 5.13 para ciclo de 4 passos e colunas finas, podemos concluir que, apesar da instalibilade de operação do sistema e da excursão da temperatura, a pureza e recuperação do produto aumentaram. (Nota: uma análise quantitativa não é justificável pelas razões já apresentadas). Na figura 5.34 verificamos que os caudais de alimentação durante as etapas de pressurização são da mesma ordem de grandeza que os correspondentes para colunas finas (figura 5.7). Isto significa que a velocidade superficial é cerca de 10 inferior nas colunas de maior diâmetro. Este facto é mais um dado para a confirmação da hipótese levantada no capítulo III (ponto 3.2) e já abordada neste capítulo, ponto 4.1.3.4, sobre a importância do tempo de pressurização na pureza e recuperação do produto.

Tabela 5.26 - Temperatura simulada máxima, minima e diferença em 5 pontos, de estado estacionário cíclico, para o ciclo de Skarstrom.

Experiência	T1 (°C)			T2 (°C)			T3 (°C)			T4 (°C)			T5 (°C)		
	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF
92-11-20.2	26.7	23.3	**3.4**	28.8	20.2	**8.6**	28.1	19.8	**8.3**	27.9	20.2	**7.7**	28.6	24.6	**4.0**
92-11-20.4	32.8	26.2	**6.6**	28.9	20.0	**8.8**	27.9	19.1	**8.9**	27.7	19.1	**8.6**	31.0	25.9	**5.1**
92-11-21.1	24.3	20.7	**3.6**	28.4	19.8	**8.7**	28.4	20.1	**8.3**	28.4	20.4	**8.0**	28.1	24.0	**4.1**
92-11-21.2	25.3	21.4	**3.9**	27.8	20.8	**7.0**	28.4	21.3	**7.1**	28.6	21.5	**7.2**	30.9	25.8	**5.1**
92-11-21.3	28.5	24.6	**3.9**	28.4	19.5	**8.9**	27.3	18.5	**8.8**	27.1	18.8	**8.3**	29.0	23.9	**5.1**
92-11-21.4	30.4	25.3	**5.0**	28.7	20.2	**8.5**	28.3	20.2	**8.1**	28.2	20.6	**7.6**	29.5	25.8	**3.7**
92-11-22.1	22.4	19.5	**2.9**	27.2	20.3	**6.9**	26.7	20.3	**6.4**	26.5	20.7	**5.8**	25.3	21.9	**3.4**
92-11-22.2	27.6	22.3	**5.4**	31.2	19.5	**11.8**	30.7	19.0	**11.7**	30.7	19.4	**11.3**	27.0	23.6	**3.4**

A experiência "92-11-20.4" apresenta um erro na pureza muito elevado. Pensamos ocorrer aqui um fenómeno idêntico ao que sucedeu na experiência correspondente para colunas finas ("92-04-22.11"): em ambas as experiências estamos a trabalhar numa região onde um grande abaixamento da pureza do produto se verifica para um pequeno prolongamento no tempo da etapa de produção. Se num ciclo o caudal de purga/produção é um pouco maior, a concentração na corrente de produção baixa muito, pelo facto de estarmos na referida região. Oscilações nos caudais de produção e purga verificaram-se de facto, motivados por um controlo precário da pressão durante a etapa de produção. A experiência "92-11-20.4" tem um tempo de ciclo de 320 s e de produção por coluna de 110 s, enquanto a experiência de referência ("92-11-20.2") tem um tempo de produção por coluna de 50 s. Na experiência "92-04-22.11", apesar de tudo, o tempo de produção por coluna era de 80 s.

A forma das curvas de temperatura, para cada posição axial, é bastante próxima para todas as experiências. Na figura 5.30 podemos observar esse comportamento típico da evolução da temperatura com o tempo de ciclo: a temperatura do topo da coluna (*Term5*) aumenta muito rapidamente no início da pressurização, essencialmente devido à pressurização do gás de entrada. Depois desta subida brusca da temperatura segue-se um patamar onde esta aumenta lentamente até ao fim da etapa de produção, alimentada pelo calor de adsorção. Desce de seguida suavemente, durante as etapas de despressurização e purga, reflectindo a temperatura do gás que sai do interior da coluna. A temperatura da base da coluna (*Term1*) mantém-se mais ou menos estável ao longo de todo o ciclo, reflectindo uma baixa actividade de adsorção/dessorção durante as etapas de pressurização, produção e despressurização. Durante a etapa de purga, a temperatura da base da coluna reflecte a temperatura da corrente de produção da coluna complementar. Nas posições axiais *Term2*, *Term3* e *Term4*, a temperatura evolui de forma semelhante, aumentado durante as etapas de pressurização e produção, alimentada pelos calores de adsorção e diminuindo durante as etapas de despressurização e purga, alimentando a dessorção. A excursão de temperatura aumenta com a pressão $\mathbf{P}_H$ e com o tempo de ciclo, conforme podemos ver, relativamente às experiências "92-11-20.4" e "92-11-22.2" respectivamente, nas Tabelas 5.25 e 5.26.

Nas simulações considerou-se que a temperatura ambiente era constante e igual a 22.5°C, média da temperatura ambiente nos 4 dias em decorreram as experiências. As temperaturas na alimentação e na purga foram obtidas as leituras experimentais, consideradas

constantes ao longo das respectivas etapas. Efectuaram-se, no entanto, algumas simulações onde a temperatura das correntes de alimentação e purga foram introduzidas a partir dos dados experimentais, como condição fronteira. Uma vez que a capacidade calorífica do gás é desprezável face à capacidade calorífica da fase sólida (ver ponto 2.3), esta alteração não se reflectiu, nem na pureza do produto, nem na excursão das temperaturas nas outras posições axiais que não nas fronteiras, que permaneceram constantes.

Da comparação dos resultados experimentais com os simulados, relativamente à pureza média da corrente de produção (Tabela 5.23), podemos concluir que para duas experiências o teste F falha: para as experiências "92-11-21.2" e "92-11-21.4". A experiência "92-11-21.2" é feita para um caudal de purga 0.25 l_n/min, cerca de 4 vezes menor que o caudal de purga da experiência de referência, que é de 9.2 l_n/min. Já tinhamos visto no ponto 4.1.2.4 deste capítulo que, baixos caudais de purga podem levar a erros experimentais importantes no cálculo da pureza média da corrente de produção. Para um valor 2 vezes menor do caudal de purga da experiência de referência, a experiência "92-11-21.1", os resultados experimentais e teóricos concordam.

Na experiência "92-11-21.4" o caudal de produção é 5.0 l_n/min, 5 vezes maior que o caudal de produção da experiência de referência, que é 1.0 l_n/min. Esta experiência corresponde à experiência "92-04-22.2" para as colunas finas. Como discutido no ponto 4.1.2.4 deste capítulo, fugas e volumes mortos têm aqui uma importância maior, devido à grande diferença entre a composição inicial e final da etapa de produção. Mas aqui, a diferença entre a pureza média experimental e teórica da corrente de produção é demasiado elevada para ser justificada apenas por pequenas fugas e volumes mortos. Um grande caudal de produção, como o usado nesta experiência, corresponde a uma grande saturação da coluna de adsorção e aquando da despressurização em contracorrente, a composição do gás desce bastante abaixo da composição atmosférica. Este gás, misturado com o ar na corrente de entrada, devido ao curto-circuito, prejudica a pureza média do produto. Pensamos ser esta a razão principal da diferença entre os resultados experimentais e teóricos.

Para condições operatórias em que o sistema é sensivel a pequenas variações na composição da alimentação, tais como para caudais de purga baixos, caudais de produção elevados ou tempos de produção longos, o curto-circuito da alimentação pode prejudicar bastante a pureza do produto. Nas outras situações, a perturbação na pureza do produto deverá ser de menor importância. Exemplo de que, para certas condições operatórias, o sistema de AMP se mostra robusto a pequenas mudanças nessas condições, são as experiências "92-11-20.2" e "92-11-21.1", com caudais de purga de 9.2 l_n/min e 5.0 l_n/min, respectivamente. Para estas experiências a pureza do produto, experimental e teórica, sofre apenas uma variação pequena com a variação do caudal de purga. Contudo, quando passamos para um caudal de purga de 2.5 l_n/min, experiência "92-11-21.2", as variações da pureza do produto teórica mas sobretudo experimental, deixam de ser desprezáveis (ver Tabela 5.23).

Mais uma vez, os erros associados ao cálculo da recuperação experimental são muito elevados e assim "qualquer" diferença entre recuperação experimental e teórica pode ser justificada. Por causa do curto-circuito, o caudal de alimentação experimental por ciclo vem sistematicamente inferior ao teórico e assim a recuperação experimental vem mais elevada. Apesar de tudo, experiência e teoria parece não se afastarem muito.

As curvas de temperatura em função do tempo num ciclo para as cinco posições axiais, experimentais e teóricas, têm um comportamento idêntico (figura 5.30, 5.31 e 5.33). Uma vez que a temperatura ambiente varia um pouco de experiência para experiência, na comparação dos resultados experimentais e teóricos, optamos por comparar também a diferença entre a temperatura máxima e mínima por ciclo para o estado estacionário cíclico. Como se pode ver das

Tabelas 5.25 e 5.26, a diferença entre a temperatura máxima e mínima experimental é em geral 5 K superior à teórica mas, resultados experimentais e teóricos apresentam as mesmas tendências de evolução em função das condições operatórias. Isto quer dizer que, se duma para outra experiência se verifica um aumento da diferença de temperatura experimental, o mesmo aumento é previsto pelo modelo. A diferença entre as amplitudes térmicas experimentais e as previstas pelo modelo, existe em parte porque a temperatura teórica é calculada para a secção da coluna (para a qual é assumido temperatura constante), enquanto a medição experimental é feita apenas sobre o eixo axial, no ponto onde a amplitude térmica é maior; se admitirmos perfis parabólicos de temperatura na secção recta da coluna, as temperaturas médias experimentais máxima e mínima para esta secção, no ponto de medida *Term3* e relativamente à experiência "92-11-20.2", são respectivamente 26.35°C e 18.15°C, sendo a diferença 8.2°C. As temperaturas máxima e mínima correspondentes, obtidas por simulação, são respectivamente 28.1°C e 19.8°C, sendo a diferença 8.3°C, ou seja, para este exemplo a amplitude de variação da temperatura, experimental e teórica, são muito praticamente coincidentes. Já a diferença entre as temperaturas máxima e mínima experimentais, medidas sobre o eixo central da coluna, é de 12.3°C (Tabela 5.25). As temperaturas médias, para a secção recta da coluna, máxima e mínima, experimentais e teóricas, continuam contudo a não serem coincidentes, sendo a diferença superior a 2°C. Trata-se de um problema de centragem das curvas da temperatura teórica que poderá ser resolvido baixando a temperatura ambiente, condição fronteira, relativamente à simulação base, de 22.5°C para 21.0°C. A figura 5.35 representa, precisamente, as temperaturas experimental e teórica lidas nas posições axiais *Term1*, *Term3* e *Term5*, em função do tempo, quando a temperatura ambiente relativa à simulação passa a ser 21.0°C (em vez dos 22.5°C correspondente à figura 5.31). É vísivel que este abaixamento de temperatura leva a uma centragem das curvas da temperatura teórica. Uma vez que a temperatura ambiente oscilou durante o período de realização das experiências entre os 20°C e os 25°C, 21°C é uma temperatura provável e que está dentro daquele limite.

Embora possamos explicar a maior parte das diferenças, entre os resultados experimentais e teóricos; na amplitude por recurso à média da temperatura experimental sobre a secção recta da coluna e na centragem por recurso à temperatura ambiente, um estudo mais cuidado deverá ser feito de forma a avaliar outras fontes para os referidos desvios. Estas poderão estar ligadas a factores como: calor de adsorção subestimado, capacidade calorífica da fase sólida sobrestimada ou o modelo não considerar aspectos importantes dos fenómenos físicos presentes. A capacidade calorífica da fase fluida e o coeficiente global de transferência de calor têm uma participação desprezável no estabelecimente destas amplitudes térmicas, como o discutido nos pontos 2.3 e 3.4 deste capítulo; de facto, se por exemplo alterarmos a temperatura de alimentação e de purga da simulação correspondente à experiência "92-11-20.2", para 22.5°C, a história da temperatura de estado estacionário cíclico para a posição axial *Term3*, vem coincidente – figura 5.36.

É ainda interessante comparar os resultados teóricos relativos à experiência "92-11-20.2" para sistema isotérmico, com os correspondentes para o sistema não-isotérmico. Os valores da pureza média do produto e da recuperação, para os dois sistemas, são apresentados na Tabela 5.27. Como seria de esperar, há uma diminuição da pureza média do produto, relativa ao sistema não-isotérmico, correspondente a uma excursão da temperatura de aproximadamente 8 K. Contudo a recuperação aumenta ligeiramente.

Por outro lado, um aumento de 10 K na temperatura de entrada, ambiente e purga, tem como consequência uma diminuição da pureza média do produto, acompanhada duma ligeira subida da recuperação – Tabela 5.27.

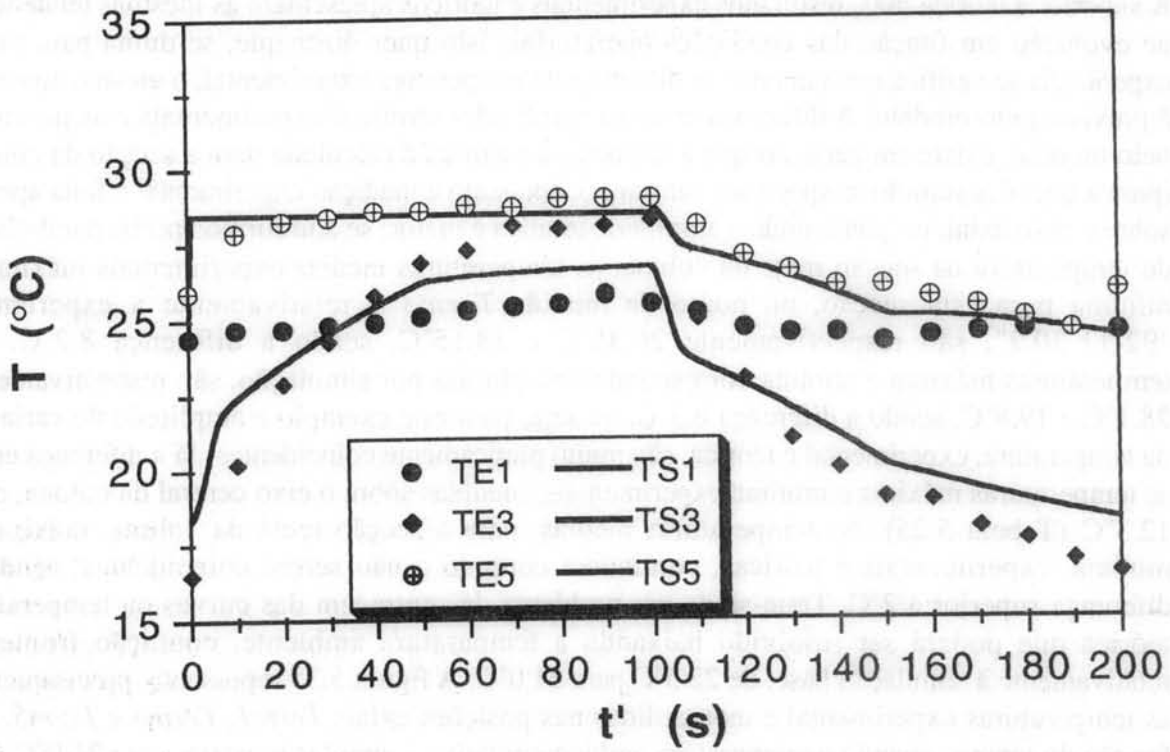


Figura 5.35 - Temperatura da coluna 1, experimental (TEx) e teórica (TSx), quando a temperatura ambiente é 21.0°C (em vez de 22.5°C), em três posições axiais diferentes, em função do tempo num ciclo e para o estado estacionário cíclico (experiência "92-11-20.2").

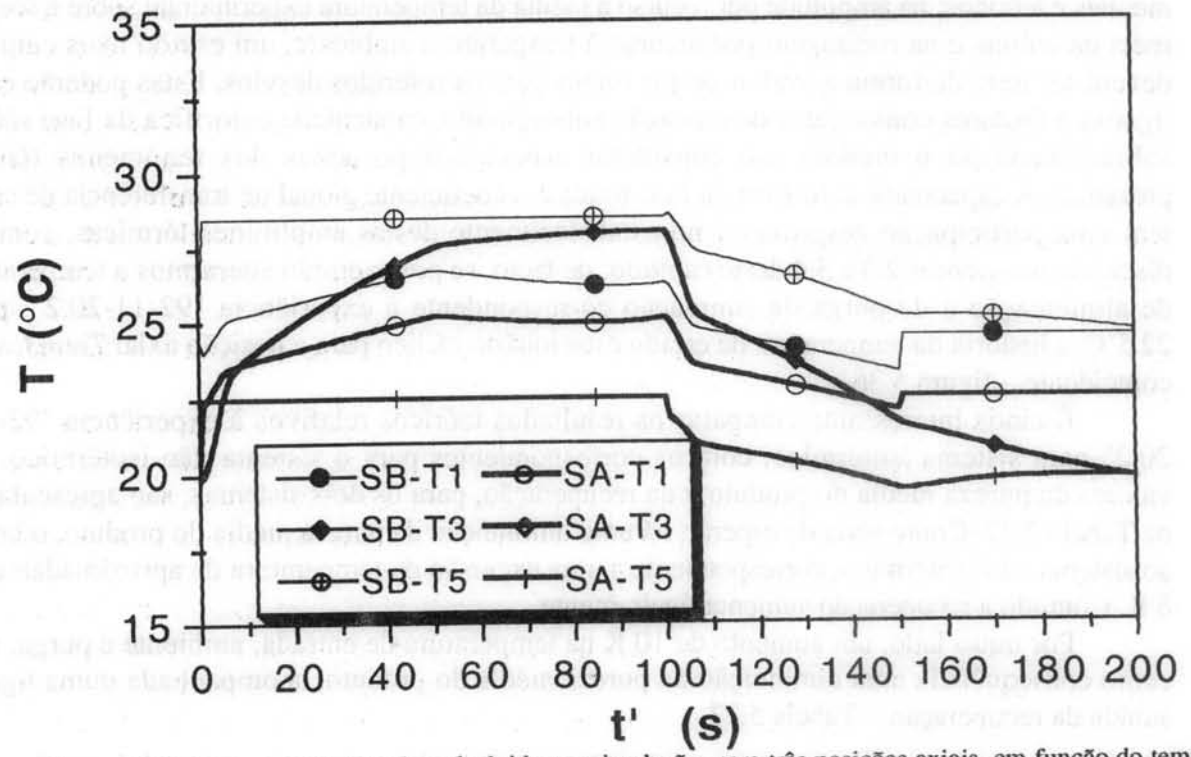


Figura 5.36 - Temperatura da coluna 1 obtida por simulação, para três posições axiais, em função do tempo. SB-Tx refere-se à simulação de base apresentada na figura 5.31; SA-Tx refere-se à mesma simulação, mas onde as temperaturas de alimentação e purga (condições fronteira) são agora iguais a 22.5°C (experiência "92-11-20.2").

Tabela 5.27 - Comparação da pureza média e recuperação teóricas entre os sistemas isotérmico ($h = \infty$), não-isotérmico e não-isotérmico para uma temperatura de entrada e ambiente 10 K superior (295.5 + 10 K), correspondente à experiência "92-11-20.2".

Sistema	y_{O_2+Ar} (%)	Recup (%)
Isotérmico	98.9	7.7
não-Isotérmico	98.1	7.9
não-Isotérmico + 10 K	95.8	8.7

5.3 Ciclo de Skarstrom com igualização ou de 6 passos

O tempo de igualização para as experiências realizadas com as colunas de maior diâmetro foi de 10 s. Este tempo permite uma igualização sensivelmente idêntica à obtida com o tempo de 2 s, para as colunas de menor diâmetro. O tempo reservado às etapas de igualização e pressurização ou igualização e despressurização é o mesmo que o reservado à etapa de pressurização ou despressurização para o ciclo de 4 passos, ou seja, 10 + 40 s. Também neste grupo de experiências, a pressão não se manteve constante durante a etapa de produção. Na figura 5.37, relativa à experiência "92-11-22.3", é apresentada a pressão total função do tempo num ciclo para a coluna 1 no estado estacionário cíclico. Nela podemos observar uma subida acentuada da pressão ao longo da etapa de produção. Este comportamento da pressão é agora agravado, por uma igualização que partilha os 50 s reservados às etapas de igualização e pressurização ou igualização e despressurização. No caso extremo, relativo à experiência "92-11-22.5", a pressão sobe cerca de 0.7 bar durante a etapa de produção. No final da igualização, a diferença de pressão entre as colunas (força directriz) baixa e consequentemente o caudal de igualização. A pressurização com a alimentação (ou a despressurização) deverá, na etapa seguinte, concluir a pressurização, sobrando-lhe agora menos tempo para o fazer. Na experiência "92-11-23.3", operando a pressão alta (vide Tabela 5.28) o tempo reservado à pressurização com a alimentação teve mesmo de ser alargado de 40 s para 50 s, pois de outro modo o compressor não teria débito capaz de pressurizar as colunas. Este comportamento da pressão vai prejudicar o controlo dos caudais de purga e produção. O resultado final deste controlo poderá ser observado nas figuras 5.38 e 5.39, representando respectivamente o caudal experimental de purga para as colunas 1 e 2 e o caudal experimental de produção das colunas 1 e 2 em função do tempo num ciclo, juntamente com os caudais de purga e produção usados como condições fronteiras, para a experiência "92-11-22.3". Verifica-se um pequeno aumento dos caudais experimentais ao longo da etapa de purga ou produção.

De novo, a instabilidade da pressão e dos caudais de purga e produção, bem como o curto-circuito de gás vindo da coluna a despressurizar e entrando na coluna a pressurizar, impede-nos que tiremos conclusões quantitativas destas experências. Apesar de tudo, existem algumas conclusões qualitativas importantes que poderemos referir da observação dos resultados.

Nas simulações, as curvas da pressão total experimental correspondentes às etapas de pressurização e despressurização, são aproximadas por dois segmentos de recta. Na etapa de igualização, introduziram-se sempre as pressões experimentais, tal como fizemos relativamente às colunas finas (ver ponto 4.2.1 deste capítulo). Como anteriormente, a introdução do balanço energético nas simulações implica que sejam agora necessários cerca de 14 ciclos para que o estado estacionário cíclico seja atingido.

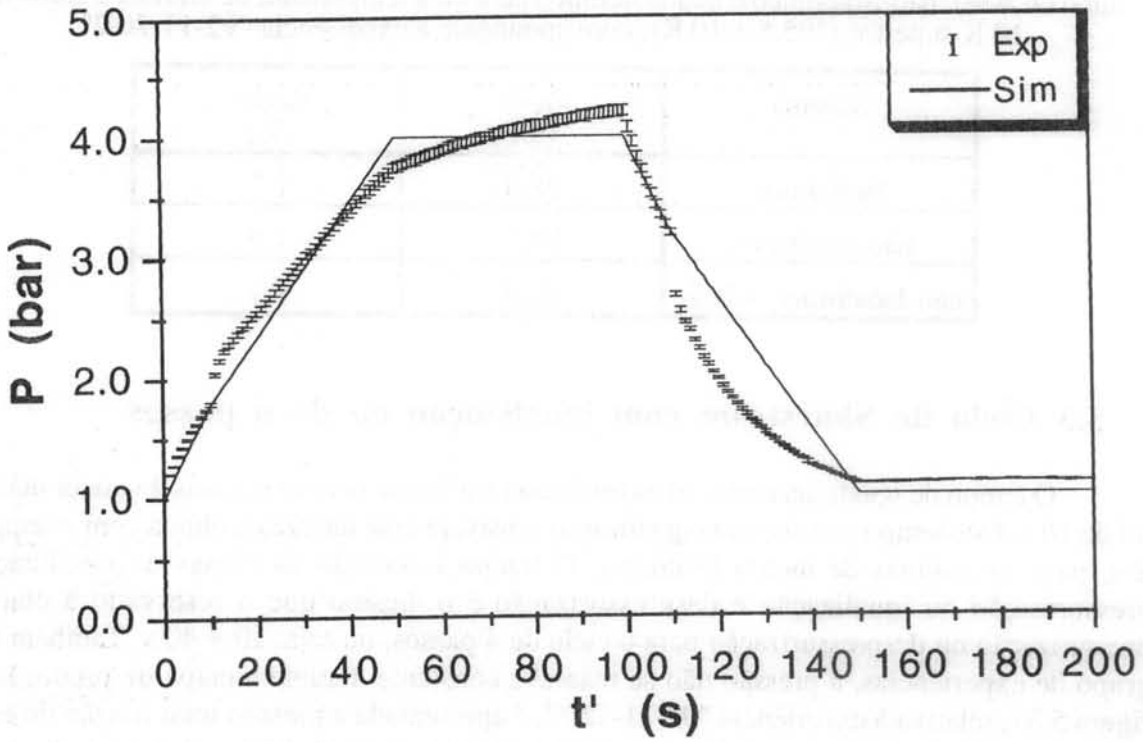


Figura 5.37 - Pressão total média experimental referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva aproximação, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-22.3").

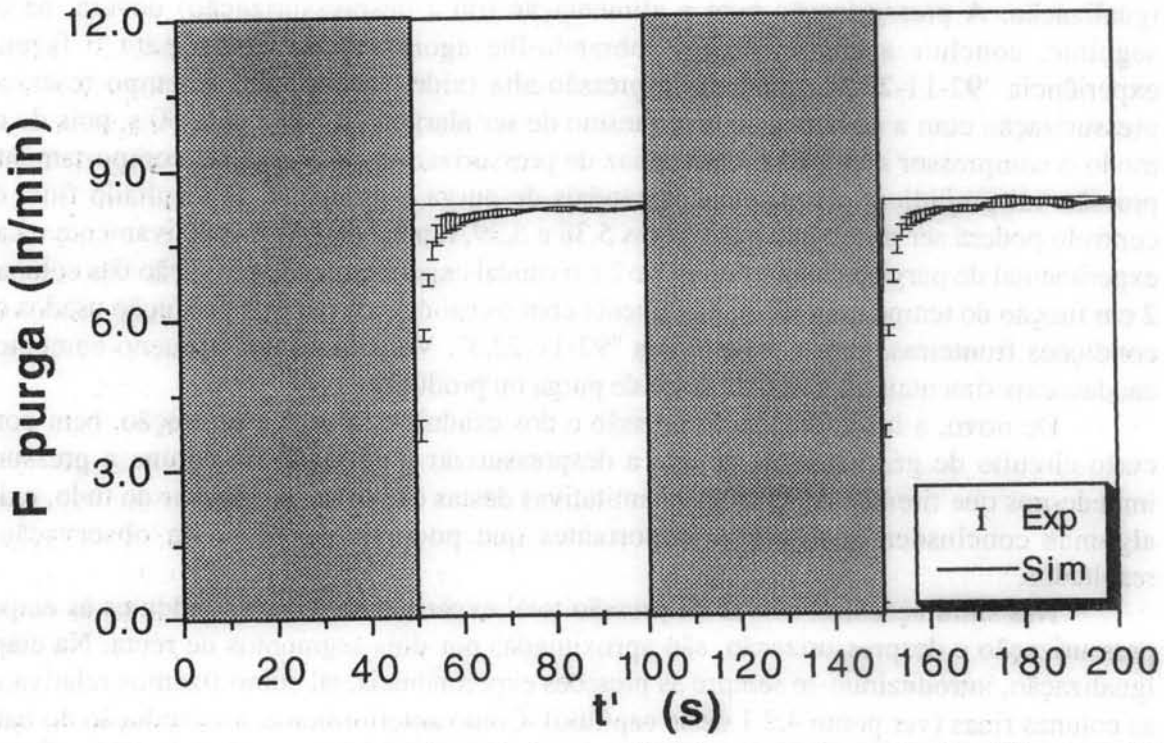


Figura 5.38 - Caudal de purga experimental referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e condição fronteira, para as colunas 1 e 2, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-22.3").

5.3.1 Programa de experiências

Mais uma vez, as experiências realizadas, correspondem a um programa idêntico ao anterior, para um ciclo de 4 passos. Omite-se a experiência com caudal de purga igual a metade do caudal de purga da experiência de referência, experiência "92-11-21.1", por pensarmos que esta não traria mais informação. Na Tabela 5.28 resume-se o programa de experiências realizado. O item "Temp press" inclui o tempo de igualização (10 s) adicionado do tempo de pressurização com a alimentação.

Tabela 5.28 - Experiências realizadas com as colunas de maior diâmetro e ciclo de Skarstrom com igualização.

Experiência	P_H (bar)	Temp. ciclo (s)	Temp. press (s)	F prod (l_n/min)	F purga (l_n/min)
92-11-22.3	4.0	200	50	1.0	8.3
92-11-22.4	4.1	**320**	50	1.0	8.3
92-11-22.5	3.8	200	50	1.0	**2.2**
92-11-22.6	4.0	200	50	1.0	**13.5**
92-11-23.1	4.0	200	50	**5.0**	9.0
92-11-23.2	**3.0**	200	50	1.0	9.0
92-11-23.3	**6.0**	**220**	**60**	1.0	9.0

5.3.2 Análise dos resultados

Na figura 5.40 é apresentado, para a experiência de referência "92-11-22.3", a fracção molar média O_2+Ar experimental e teórica, função do tempo num ciclo, para o estado estacionário cíclico. Na figura 5.41 são apresentadas, para a mesma experiência, as temperaturas experimentais função do tempo num ciclo, para cinco posições axiais (*Term1*, *Term2*, *Term3*, *Term4* e *Term5*), enquanto na figura 5.42 são apresentadas as correspondentes previsões teóricas. Na figura 5.43 são comparadas as temperaturas experimentais e teóricas nas posições *Term1*, *Term3* e *Term5*, em função da temperatura. Finalmente na figura 5.44 é apresentado o caudal de entrada, experimental e teórico, função do tempo num ciclo. Podemos ver que o caudal experimental de entrada reflecte o comportamento da pressão total na coluna função do tempo num ciclo: no início da etapa de produção o caudal ainda é elevado, baixando ao longo desta etapa, com a subida de pressão (figura 5.37). Contrariamente, o caudal teórico é mais elevado que o experimental durante a etapa de pressurização, para depois ter um comportamente "normal" durante a etapa de produção: durante a etapa de produção a pressão teórica mantém-se constante e assim o caudal de entrada. Pequenas diferenças no caudal de entrada durante a etapa de igualização reflectem a forma discreta como a pressão experimental foi aproximada, aquando da sua introdução no modelo (ver figura 5.37). Uma pequena subida/descida brusca na pressão é visivel imediatamente depois da igualização, reflectindo um pequeno curto-circuito na corrente de alimentação.

Mais uma vez a igualização parece aumentar a pureza do produto e a sua recuperação. Mas vejamos o resultado das experiências; na Tabela 5.29 é apresentada a fração molar média O_2+Ar na corrente de produção, para cada coluna e a média para ambas as colunas e o valor

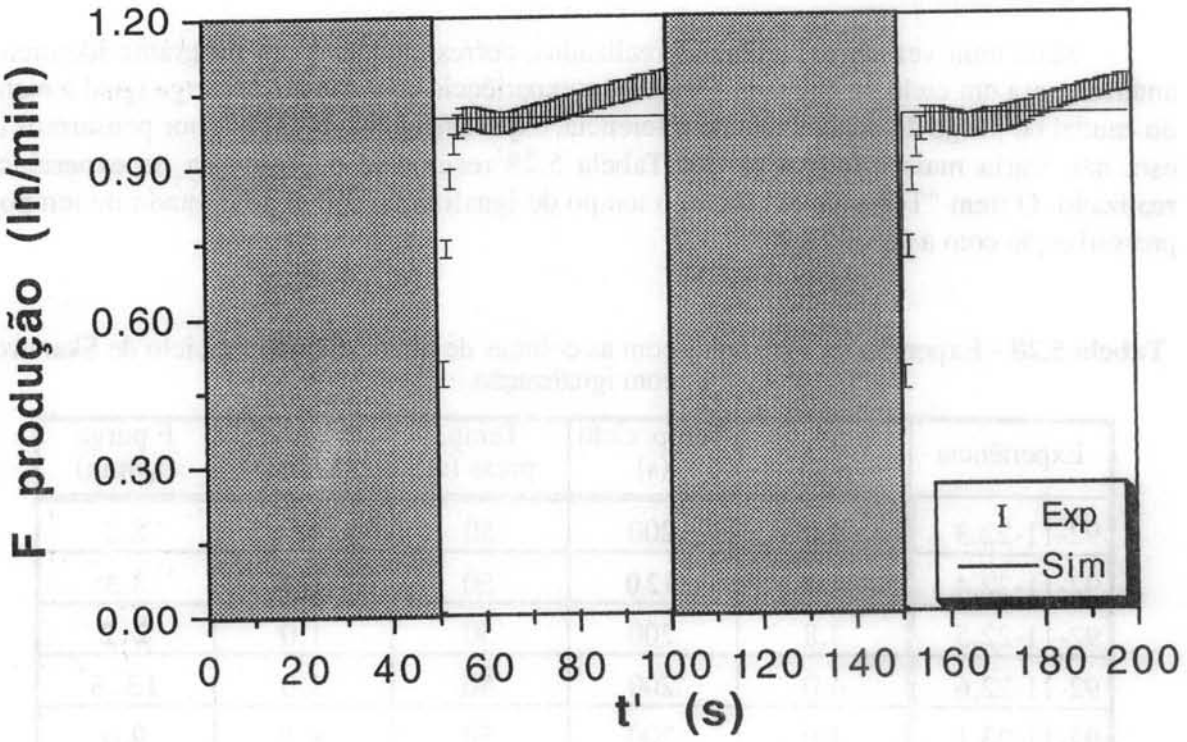


Figura 5.39 - Caudal de produção experimental referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico, para as colunas 1 e 2 e condição fronteira, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência"92-11-22.3")

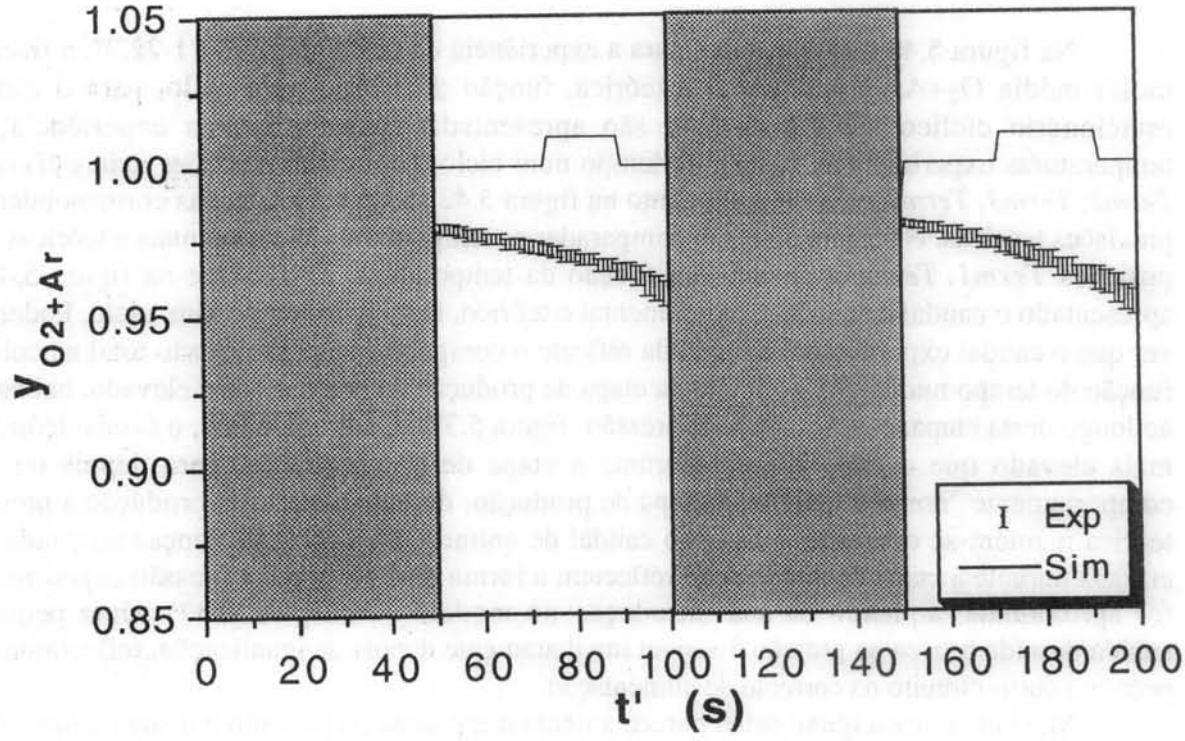


Figura 5.40 - Fracção molar média experimental de O_2+Ar na corrente de produção, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-22.3").

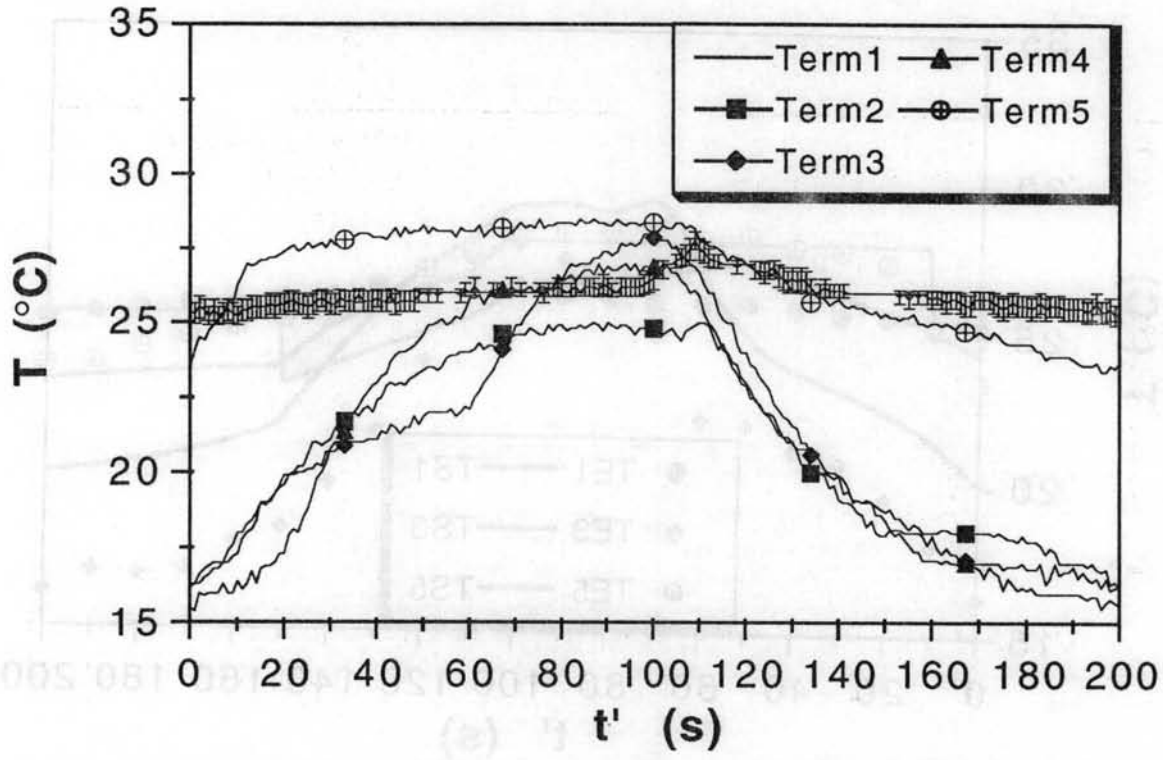


Figura 5.41 - Temperatura média da coluna 1, em cinco posições axiais diferentes, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% apresentado apenas para a temperatura T1. As outras temperaturas apresentam erros semelhantes (experiência "92-11-22.3").

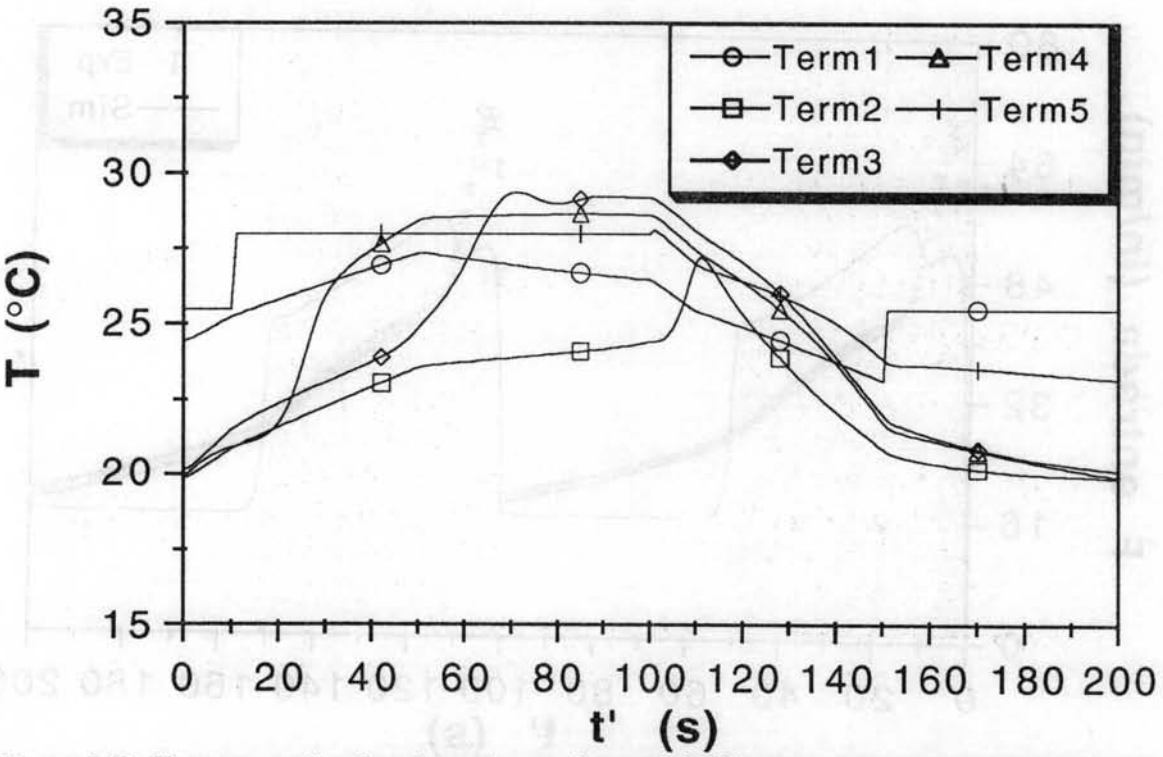


Figura 5.42 - Temperatura da coluna 1 em cinco posições axiais diferentes, obtida por simulação para o estado estacionário cíclico, em função do tempo num ciclo (experiência "92-11-22.3").

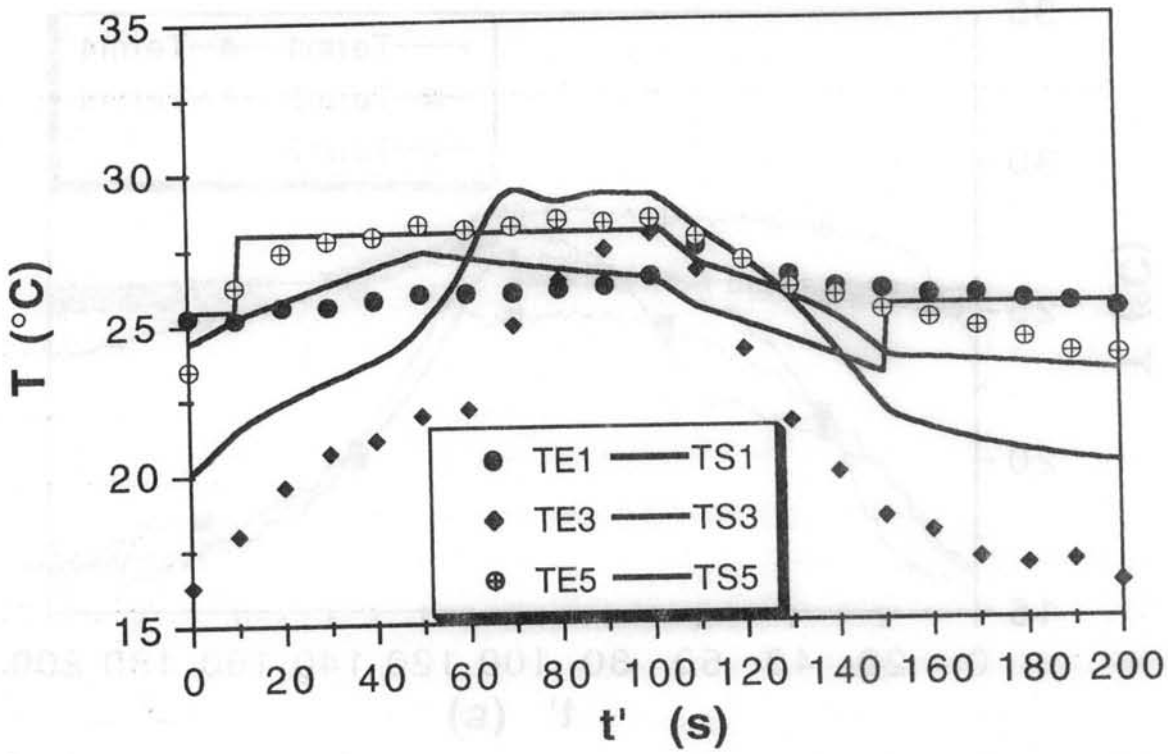


Figura 5.43 - Temperatura da coluna 1, experimental (TEx) e teórica (TSx), em três posições axiais diferentes, em função do tempo num ciclo e para o estado estacionário cíclico (experiência "92-11-22.3").

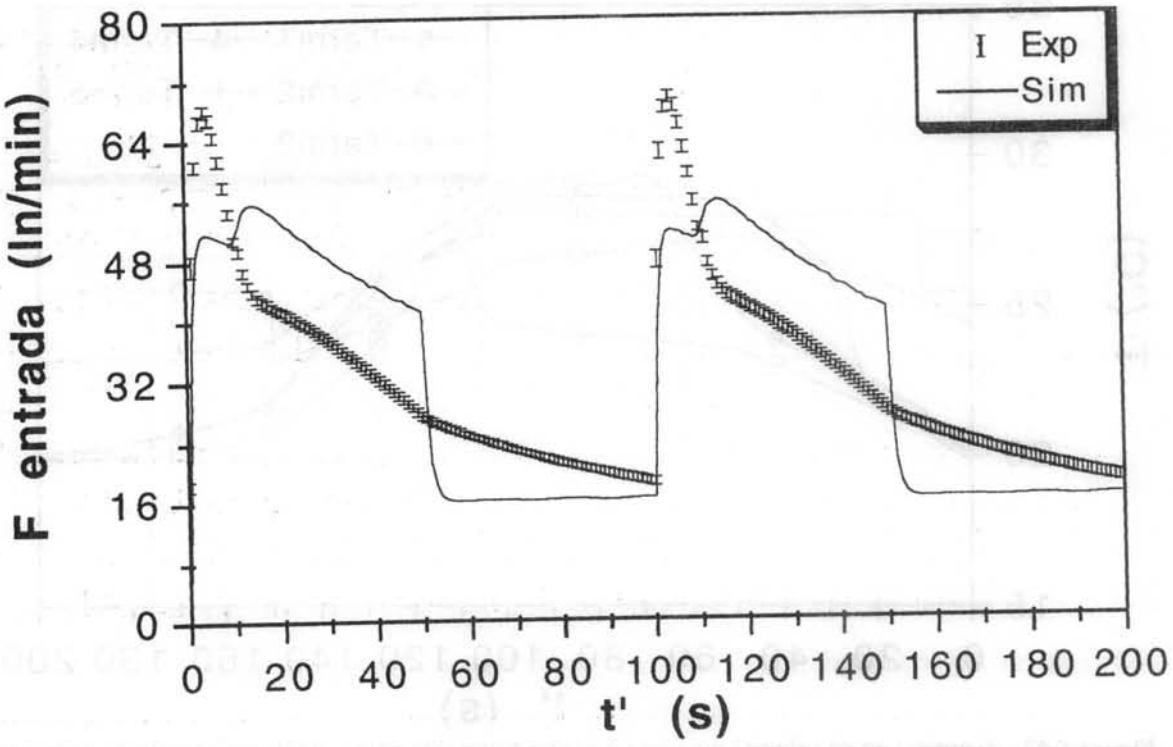


Figura 5.44 - Caudal de alimentação experimental, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, para as colunas 1 e 2, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-22.3").

simulado, para cada experiência. Os erros experimentais são relativos a um intervalo de confiança de 95%.

Na Tabela 5.30 são apresentados os caudais experimentais de alimentação, purga e produção e os respectivos erros para um intervalo de confiança de 95%. Os caudais, vêm expressos em ℓ° / ciclo e servem para calcular a recuperação experimental. As recuperações experimental e teórica são também apresentadas na mesma tabela, juntamente com os caudais teóricos de alimentação e produção.

Tabela 5.29 - Fracção molar média O_2+Ar de estado estacionário cíclico na corrente de produção, experimental e simulada, para as colunas de maior diâmetro e ciclo de Skarstrom com igualização. Teste F de aderência do modelo.

Experiência	Coluna 1		Coluna 2		Média col 1 e col 2		Simulado		
	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	Erro	y_{O_2+Ar} (%)	σ_{n-1}	F
92-11-22.3	97.1	0.22	96.9	0.26	97.0	0.24	100.0	4.5	–
92-11-22.4	99.5	0.11	99.5	0.12	99.5	0.11	71.7	35	–
92-11-22.5	82.1	0.98	81.9	0.96	82.0	0.97	86.3	5.3	1.5
92-11-22.6	98.3	0.20	98.4	0.16	98.3	0.18	100.0	2.7	–
92-11-23.1	59.8	0.89	59.6	0.59	59.7	0.74	81.9	26	53.0
92-11-23.2	94.5	0.39	94.4	0.38	94.5	0.38	98.6	4.5	7.2
92-11-23.3	97.7	0.066	97.6	1.94	98.6	1.00	98.7	7.7	–

Tabela 5.30 - Recuperações experimental e simulada, caudais de alimentação, purga e produção experimentais e respectivos erros, para as experiências com colunas de maior diâmetro e usando ciclo de Skarstrom com igualização. Valores de estado estacionário cíclico.

Experiência	Experimental							Simulado		
	F purg (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	F entra (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	F prod (ℓ°/cicl)	Erro (ℓ°/cicl)	**Recup (%)**	F entra (ℓ°/cicl)	F prod (ℓ°/cicl)	**Recup (%)**
92-11-22.3	14.5	0.7	84.7	1.9	1.8	0.17	**9.4**	92.2	2.0	**9.9**
92-11-22.4	32.3	0.87	118.5	3.4	4.0	0.22	**15.3**	113.0	4.4	**12.7**
92-11-22.5	4.5	0.47	67.5	1.7	1.8	0.16	**9.9**	71.5	2.0	**11.0**
92-11-22.6	24.3	0.77	95.6	1.6	1.8	0.17	**8.5**	104.9	2.0	**8.7**
92-11-23.1	16.2	0.77	94.4	1.6	8.9	0.57	**25.5**	105.8	9.6	**33.9**
92-11-23.2	14.5	0.76	68.9	1.7	1.8	0.13	**11.0**	74.8	1.1	**12.0**
92-11-23.3	15.4	0.20	128.8	3.6	2.0	0.05	**7.1**	137.0	2.2	**7.2**

Na Tabela 5.31 são apresentadas as temperaturas experimentais máxima, mínima e diferença das duas, para os cinco pontos de leitura, enquanto na Tabela 5.32 são apresentadas

as temperaturas simuladas máxima, mínima e respectiva diferença, para seis pontos axialmente equidistantes.

Tabela 5.31 - Temperatura experimental máxima, mínima e diferença, de estado estacionário cíclico, nos 5 pontos de medida, para o ciclo de Skarstrom com igualização.

Experiência	T1 (°C)			T2 (°C)			T3 (°C)			T4 (°C)			T5 (°C)		
	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF
92-11-22.3	27.8	25.2	**2.6**	25.0	16.1	**8.9**	28.0	16.1	**11.9**	27.0	15.4	**11.6**	28.6	23.4	**5.2**
92-11-22.4	29.6	24.5	**5.1**	29.9	13.2	**16.7**	28.8	13.0	**15.8**	27.1	13.1	**14.0**	29.4	21.3	**8.1**
92-11-22.5	29.3	26.4	**2.9**	26.6	18.7	**7.9**	28.4	17.3	**11.1**	27.2	16.0	**11.2**	29.1	26.9	**2.2**
92-11-22.6	28.0	26.0	**2.0**	26.9	14.4	**12.5**	28.3	14.6	**13.7**	27.3	16.0	**11.3**	28.4	23.0	**5.4**
92-11-23.1	26.0	23.7	**2.3**	23.0	12.0	**11.0**	24.2	13.8	**10.4**	23.2	13.0	**10.2**	25.7	20.6	**5.1**
92-11-23.2	28.7	21.5	**7.2**	20.2	13.2	**7.0**	22.8	14.1	**8.7**	22.4	13.4	**9.0**	26.5	21.7	**4.8**
92-11-23.3	30.0	24.3	**5.7**	26.6	13.3	**13.3**	30.3	13.4	**16.9**	29.4	12.6	**16.8**	27.1	19.9	**7.2**

Tabela 5.32 - Temperatura simulada máxima, mínima e diferença, de estado estacionário cíclico, em 5 pontos, para o ciclo de Skarstrom com igualização.

Experiência	T1 (°C)			T2 (°C)			T3 (°C)			T4 (°C)			T5 (°C)		
	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF	MAX	MIN	DIF
92-11-22.3	27.4	23.1	**4.2**	27.2	19.9	**7.4**	29.4	20.1	**9.2**	28.7	20.0	**8.7**	28.1	23.2	**4.9**
92-11-22.4	31.3	24.2	**7.1**	28.9	19.7	**9.2**	28.1	19.0	**9.0**	27.7	19.0	**8.7**	29.0	23.4	**5.6**
92-11-22.5	27.0	22.2	**4.8**	25.3	20.9	**4.4**	27.9	20.9	**7.0**	27.9	20.8	**7.2**	30.6	24.8	**5.9**
92-11-22.6	28.1	23.5	**4.6**	29.8	20.6	**9.1**	29.3	20.3	**9.0**	28.6	20.1	**8.5**	28.0	23.2	**4.8**
92-11-23.1	29.1	23.1	**6.0**	28.8	20.2	**8.6**	28.3	20.2	**8.1**	28.2	20.5	**7.7**	25.5	20.2	**5.3**
92-11-23.2	23.8	21.5	**2.3**	26.7	20.4	**6.3**	27.4	20.6	**6.8**	27.1	20.7	**6.3**	26.5	21.6	**4.9**
92-11-23.3	32.6	24.8	**7.9**	31.2	19.1	**12.1**	30.6	18.8	**11.9**	31.2	19.3	**11.9**	27.1	20.7	**6.4**

Da comparação das Tabelas 5.29 e 5.30 com as Tabelas 5.19 e 5.20 para ciclo de 6 passos e colunas finas, podemos concluir que, apesar da instalibilade de operação do sistema e da excursão da temperatura, a pureza e a recuperação do produto aumentaram, com uma excepção para a experiência relativa ao caudal de produção elevado: "92-11-23.1". (Nota: de novo uma análise quantitativa não é justificável pelas razões já apresentadas). Na figura 5.44 verificamos que os caudais de alimentação durante as etapas de pressurização são da mesma ordem de grandeza que os correspondentes para colunas finas (figura 5.20). Isto significa que a velocidade superficial é cerca de 10 inferior nas colunas de maior diâmetro. Este facto é mais um dado para a confirmação da hipótese levantada no capítulo III, sobre a importância do tempo de pressurização na pureza e recuperação do produto.

Da comparação das Tabelas 5.30 e 5.31 com as Tabelas 5.23 e 5.24 para ciclo de 4 passos e colunas de maior diâmetro, podemos concluir, uma vez mais, que a etapa de igualização aumenta a pureza e recuperação do produto.

As curvas de temperatura aproximam-se bastante para todas as experiências, tal como acontecia para o ciclo de 4 passos. A excursão de temperatura apresenta um comportamento similar para os dois ciclos (Tabelas 5.25, 5.26, 5.31 e 5.32) embora, devido à etapa de igualização, esta não suba tão rapidamente no termopar da entrada da coluna (*Term5*). Nas simulações considerou-se que a temperatura ambiente era constante e igual a 22.5°C. De novo, as temperaturas na alimentação e na purga foram obtidas as leituras experimentais, consideradas constantes ao longo das respectivas etapas.

Da comparação dos resultados experimentais com os simulados, relativamente à pureza média da corrente de produção (Tabela 5.29), podemos concluir que o teste de aderência F falha para três experiências: "92-11-22.5", "92-11-23.1" e "92-11-23.2". Embora o teste F falhe para a experiência "92-11-22.5", a verdade é que os resultados experimental e teórico estão bastante próximos. Uma vez que as experiências foram realizadas nas condições conhecidas de instabilidade dos caudais de purga e produção e de aumento da pressão durante a etapa de produção, vamos considerar este resultado como concordante. Na experiência "92-11-23.1" o caudal de produção é 5.0 l_n/min, 5 vezes maior que o caudal de produção da experiência de referência, que é 1.0 l_n/min. Esta experiência corresponde à experiência "92-04-24.3" para as colunas finas. Como o discutido no ponto 4.1.2.4 deste capítulo, fugas e volumes mortos têm aqui uma importância maior, devido à grande diferença entre a composição inicial e final da etapa de produção. Mas a diferença entre a pureza média experimental e teórica da corrente de produção é demasiado elevada para ser justificada apenas por pequenas fugas e volumes mortos. Tinhamos dito que, para o ciclo de 6 passos o curto-circuito à corrente de alimentação, vindo da corrente de despressurização, seria em geral pequeno, ao contrário do que sucede para o ciclo de 4 passos. Embora este curto-circuito possa perturbar a composição final da corrente de produção, também não parece ser o responsável pela diferença entre resultados experimentais e teóricos. Contudo, a forma da curva da fracção molar média O_2+Ar experimental, função do tempo num ciclo, para o estado estacionário cíclico (figura 5.45) parece não ser a habitual. Para experiências com um caudal de produção elevado, como por exemplo a referente à figura 5.10, a concentração aumenta significativamente no início da etapa de produção e diminui ao longo desta. Mesmo para a experiência de referência, apresentada na figura 5.40, o mesmo tipo de comportamento é visível. Assim, devemos concluir que talvez tenha havido qualquer problema experimental com o espectrómetro de massa. De qualquer forma, na experiência equivalente para as colunas finas, experiência "92-04-24.3", experiência e teoria concordavam.

A outra experiência para a qual o teste F de aderência falha é a experiência "92-11-23.2". Esta experiência foi realizada com uma pressão na etapa de produção inferior à pressão da experiência de referência, respectivamente 3.0 e 4.0 bara. Entretanto, a diferença entre as concentrações parece não diferir muito para o tipo de precisão esperado para este conjunto de experiências. Diferença maior parece existir relativamente à experiência "92-11-22.4", onde a pureza média experimental é 99.5% e a teórica 71.7%. Esta experiência foi realizada para um tempo da etapa de produção, superior ao tempo da etapa de produção da experiência de referência, respectivamente 110 e 50 s. No entanto, a pureza média experimental aumenta no sentido do aumento do tempo de produção, respectivamente de 97.0% para 99.5%, para as experiência "92-11-22.3" e "92-11-22.4". Este resultado é estranho e está em desacordo com a previsão teórica que passa de 100% para a experiência "92-11-22.3", para 71.7% para a experiência "92-11-22.4". Efectivamente, com o aumento do tempo de produção esperariamos um abaixamento da pureza média. Na figura 5.40, apresentando a fracção molar média do produto, função do tempo num ciclo para a experiência "92-11-22.3", podemos ver um abaixa-

mento da pureza experimental do produto com o tempo da etapa de produção. Este abaixamento indícia que um aumento do tempo da etapa de produção levaria a um abaixamento da pureza média. Um aumento do caudal de purga não muda este comportamento, embora faça subir um pouco a pureza média experimental. Na figura 5.46 apresentamos a fracção molar média do produto, função do tempo num ciclo para a experiência "92-11-22.6", cujo caudal de purga é 13.5 l_n/min, enquanto o caudal de purga relativamente à experiência "92-11-22.3" era 8.3 l_n/min. Embora os resultados experimentais relativos a este conjunto de experiências não tenham a precisão que desejavamos, o aumento da pureza média com o tempo da etapa de produção para o ciclo de 6 passos, é um fenómeno já registado em relação às colunas de menor diâmetro (ver ponto 4.2.2 deste capítulo) e assim deverá ser objecto de um estudo experimental mais cuidado, de forma a que possamos tirar conclusões mais exactas.

Uma vez mais, os erros associados ao cálculo da recuperação experimental são muito elevados e assim "qualquer" diferença entre recuperação experimental e teórica pode ser justificada. Mas de novo, experiência e teoria parece não se afastarem muito. Exceptua-se a experiência "92-11-22.4", onde a recuperação experimental é superior à teórica.

A forma das curvas de temperatura função do tempo num ciclo, experimental e teórica, para as cinco posições axiais são semelhantes (figuras 5.41, 5.42 e 5.43). Uma vez que a temperatura ambiente varia um pouco de experiência para experiência, na comparação dos resultados experimentais e teóricos, vamos comparar também a diferença entre a temperatura máxima e mínima por ciclo para o estado estacionário cíclico. Como se pode ver das Tabelas 5.31 e 5.32, a diferença entre a temperatura máxima e mínima experimental é em geral 1 a 5 K superior à teórica mas, resultados experimentais e teóricos apresentam as mesmas tendências de evolução em função das condições operatórias. Isto quer dizer que, se duma para outra experiência se verifica um aumento da diferença de temperatura experimental, o mesmo aumento é previsto pelo modelo. Exeptua-se aqui a experiência "92-11-22.4", para a qual a diferença entre os resultados experimentais e teóricos é maior, cerca de 7 K, e as temperaturas previstas pelo modelo não seguem a tendência geral de evolução das temperaturas experimentais. Mais uma vez, a diferença entre as amplitudes térmicas experimental e a prevista pelo modelo, existe em parte porque a temperatura teórica é calculada para toda a secção da coluna (para a qual é assumido temperatura constante), enquanto a medição experimental é feita apenas sobre o seu eixo axial, no ponto onde a amplitude térmica é maior. Entretanto, a diferença entre as amplitudes térmicas experimentais e as previstas pelo modelo, parece diminuir quando passamos dum ciclo de 4 passos para um ciclo de 6 passos.

6. Conclusões

A utilização do modelo LDFM mostrou-se eficaz na modelização de dois ciclos de AMP distintos, ciclo de Skarstrom e ciclo de Skarstrom com igualização, com dois tipos diferentes de zeólito 5A, esférico da Laporte e extrudato da Rhône-Poulenc e dois diâmetros para os leitos fixos, um suficientemente fino para serem desprezáveis os efeitos térmicos (Ø=2.5 cm) e outro de maior diâmetro, onde estes efeitos não podem ser desprezados (Ø=8.0 cm). O parâmetro de ajuste experimental do modelo, tortuosidade, inicialmente determinada para o ciclo de Skarstrom, colunas de menor diâmetro e zeólito 5A da Laporte, foi utilizado universalmente para todas as simulações das experiências efectuadas.

Foram realizadas 41 experiências. Estas dividem-se em quatro grupos:

1 - colunas finas e ciclo de Skarstrom;

2 - colunas finas e ciclo de Skarstrom com igualização;

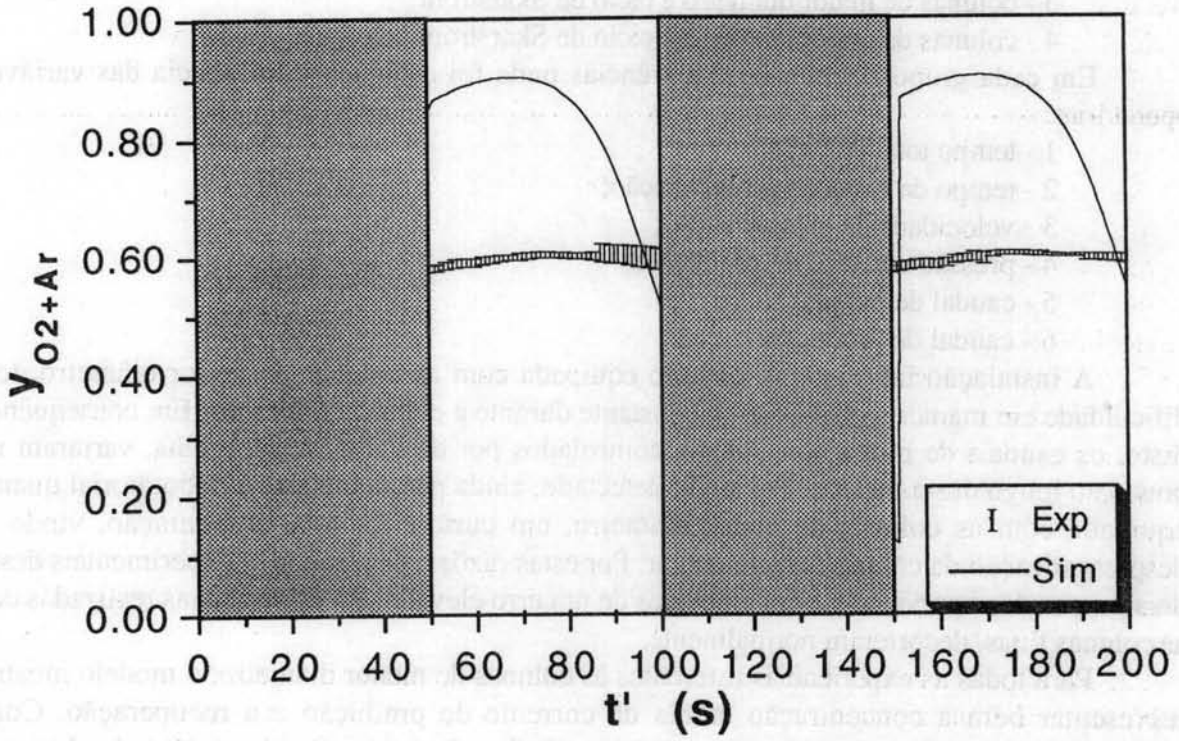


Figura 5.45 - Fracção molar experimental de O_2+Ar na corrente de produção, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-23.1").

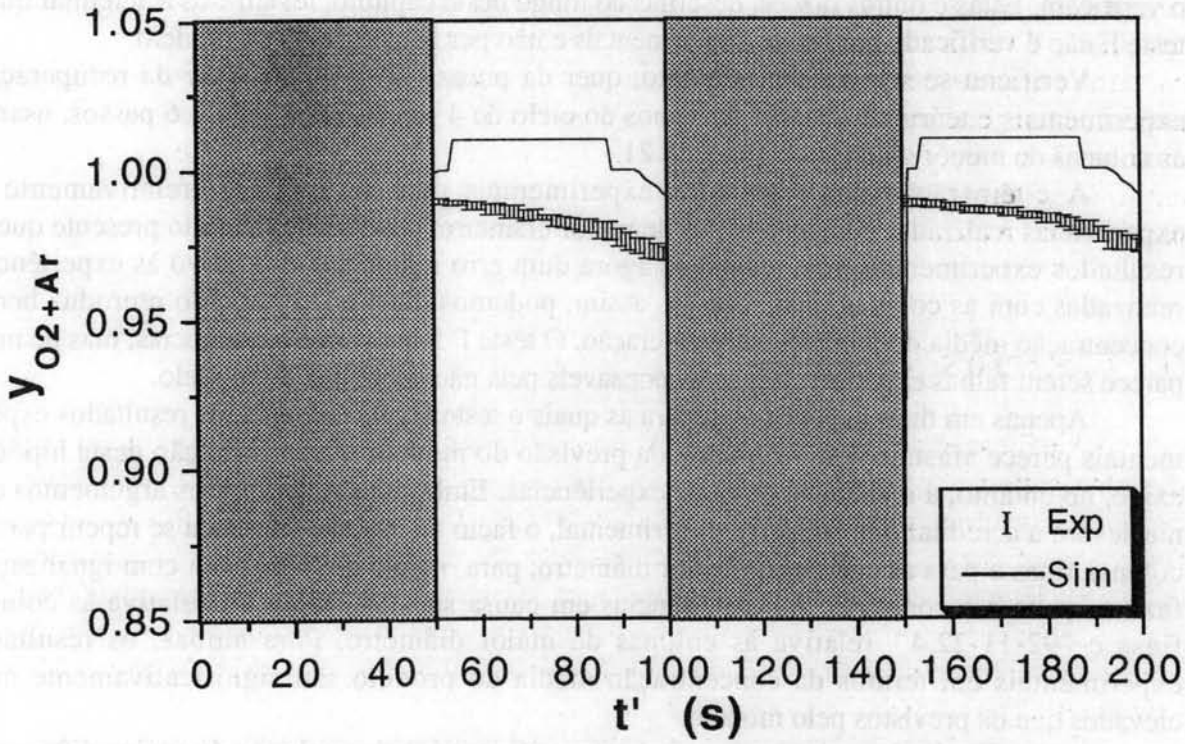


Figura 5.46 - Fracção molar experimental de O_2+Ar na corrente de produção, referente a 10 ciclos no estado estacionário cíclico e respectiva curva simulada, função do tempo num ciclo. Erro para um intervalo de confiança de 95% (experiência "92-11-22.6").

3 - colunas de maior diâmetro e ciclo de Skarstrom;
4 - colunas de maior diâmetro e ciclo de Skarstrom com igualização.

Em cada grupo fizeram-se experiências onde foi estudada a influência das variáveis operatórias:

1 - tempo total de ciclo;
2 - tempo da etapa de pressurização;
3 - velocidade de pressurização;
4 - pressão na etapa de produção;
5 - caudal de purga;
6 - caudal de produção.

A instalação laboratorial, quando equipada com as colunas de maior diâmetro, teve dificuldade em manter a pressão total constante durante a etapa de produção. Em consequência disto, os caudais de purga e produção, controlados por de válvulas de agulha, variaram um pouco ao longo destas etapas. Foi ainda detectado, ainda para a instalação laboratorial quando equipada com as colunas de maior diâmetro, um curto-circuito à alimentação, vindo da despressurização da coluna complementar. Por estas razões, os resultados experimentais destes dois grupos de experiências, vêm afectados de um erro elevado. As experiências realizadas com as colunas finas, decorreram normalmente.

Para todas as experiências referentes às colunas de menor diâmetro, o modelo mostrou representar bem a concentração média da corrente de produção e a recuperação. Como demonstram as curvas experimentais e teóricas da fracção molar O_2+Ar em função do tempo num ciclo, o modelo representa bem a evolução da concentração em função do tempo, durante as etapas de produção. O teste estatístico F, de aderência dos resultados teóricos aos resultados experimentais, falha para 5 das experiências realizadas com as colunas finas. Entretanto, em 4 delas o modelo falha para condições operatórias próximas das condições operatórias de outras experiências que verificam o teste de aderência F, ou para condições intermédias cujos extremos o verificam. Estas e outras razões, descritas ao longo deste capítulo, levam-nos a acreditar que o teste F não é verificado por falhas experimentais e não por inadequação do modelo.

Verificou-se sempre um aumento, quer da pureza do produto, quer da recuperação, experimentais e teóricas, quando passamos do ciclo de 4 passos para o ciclo 6 passos, usando as colunas de menor diâmetro – Tabela 5.21.

A comparação dos resultados experimentais com os teóricos, relativamente às experiências realizadas com as colunas de maior diâmetro, deve ser feita tendo presente que os resultados experimentais vêm afectados agora dum erro maior que o relativo às experiências realizadas com as colunas finas. Mesmo assim, podemos dizer que o modelo reproduz bem a concentração média do produto e a recuperação. O teste F falha para 5 experências, mas de novo parece serem falhas experimentais as responsaveis pela não aderência do modelo.

Apenas em duas experiências, para as quais o teste F não se aplica, os resultados experimentais parece afastarem-se realmente da previsão do modelo. A confirmação desta hipótese exige, no entanto, a realização de mais experiências. Embora existam muitos argumentos que nos levam a acreditar que haja erro experimental, o facto da mesma diferença se repetir para as colunas finas e para as colunas de maior diâmetro, para o ciclo de Skarstrom com igualização, faz-nos pensar o contrário. As experiências em causa são "92-04-24.8", relativa às colunas finas e "92-11-22.4", relativa às colunas de maior diâmetro. Para ambas, os resultados experimentais em termos da concentração média do produto são significativamente mais elevados que os previstos pelo modelo.

A amplitude de variação da temperatura no interior das colunas de maior diâmetro é prevista pelo modelo por defeito, quer para o ciclo de Skarstrom, quer para o ciclo de Skarstrom com igualização. Contudo, os resultados experimentais foram obtidos sobre o eixo axial da

coluna (no seu centro) onde a amplitude térmica é maior, enquanto os resultados teóricos se referem à temperatura média sobre toda a secção recta da coluna. Esta parece ser, de facto, a razão principal das diferenças observadas, mas só um estudo mais profundo nos permitirá concluir sobre a adequação do modelo na representação do balanço energético, assim como a validade dos dados físicos usados, especialmente dos calores de adsorção e da capacidade calorífica da fase sólida, cuja influência sobre o balanço energético é muito grande. Entretanto, as curvas de temperatura, experimental e teórica, em função do tempo num ciclo e para os diferentes pontos axiais de leitura na coluna, são qualitativamente idênticas.

A sensibilidade da separação por AMP à temperatura, é um dado necessário ao julgamento sobre a sua importância. Para a experiência "92-11-20.2", um aumento de 10 K da temperatura de alimentação e ambiente, passando de 295.5 K para 305.5 K, resultou numa diminuição de cerca de 2.3 pontos percentuais da concentração média do produto na corrente de produção. Pequenas variações da temperatura de alimentação ou ambiente, têm um efeito não muito grande sobre a concentração do produto. Elas podem, contudo, comprometer o desempenho duma unidade de AMP que esteja a produzir concentrações elevadas de oxigénio.

Um modelo com a capacidade preditiva do modelo apresentado, baseando-se exclusivamente em propriedades físicas simples, normalmente disponiveis na literatura aberta ou fornecidas pelo fabricante do adsorvente (difusividades de Knudsen e molecular, viscosidades, capacidades caloríficas, isotérmicas de Langmuir bicomponente, raio médio dos poros do adsorvente e suas dimensões, densidade e porosidade, dispersão axial) e em variáveis operatórias de determinação também simples (dimensões das colunas e porosidade, caudais de purga e produção, pressão em função do tempo num ciclo, duração das etapas, temperatura da alimentação e ambiente, coeficiente global de transferência de calor) é único entre os modelos de AMP existentes na literatura. O modelo de transporte de massa na partícula adsorvente usado no modelo de AMP, o modelo LDFM, tem uma aplicação vasta em termos das características do adsorvente, da mistura gasosa a separar e do tipo de operação, conforme foi descrito no capítulo III. A resolução do modelo mostrou-se rápida, com tempos de CPU para a simulação dum ciclo isotérmico de Skarstrom, variando entre 2 a 4 min num minicomputador DECsystem 5500.

O modelo de AMP apresenta uma excelente capacidade preditiva para os sistemas de AMP estudados, relativamente à concentração média do produto e à recuperação, mas também relativamente às curvas de concentração instantânea da corrente de produto, para um grande conjunto de condições operatórias. Como termo de comparação da capacidade preditiva do presente modelo, são apresentados seguidamente algumas referências relativas a como outros modelos ajustam os respectivos resultados experimentais:

• Fernandez e Kenney [1983] usaram um modelo de equilíbrio na modelização da separação do oxigénio a partir do ar, num zeóltito 5A. Estes autores obtiveram um erro médio no ajuste dos resultados experimentais, relativamente à fracção molar média expressa em percentagem, de 10 a 15 pontos percentuais;

• Farooq et al. [1986] usaram o modelo da força directriz linear, cujo parâmetro fizeram depender da pressão total, na simulação da separação do oxigénio a partir do ar num zeólito 5A. O modelo desenvolvido por aqueles autores ajusta os resultados experimentais, de novo relativamente à fracção molar média expressa em percentagem, com um erro máximo de cerca de 13 pontos percentuais. As condições operatórias relativamente às experiências realizadas, abragem um leque modesto de situações. Os coeficientes de transferência de massa foram determinados com base na difusão molecular e numa tortuosidade igual a 3.0;

• Liow e Kenney [1990] usaram um modelo complexo, com resistência nos microporos durante as etapas de pressão variável e difusão de Knudsen e molecular nos macroporos durante as etapas isobáricas, para simular a separação do oxigénio a partir do ar num zeólito 5A.

Aqueles autores concluiram que o modelo se ajustava aos resultados experimentais, relativamente à fracção molar média expressa em percentagem, com um erro máximo de 8 pontos percentuais. No entanto, as experiências realizadas referem-se apenas ao estudo da pressão em dois ciclos com pressurização com produto em contracorrente ("backfill"). Quando os autores usaram o modelo para simular resultados experimentais obtidos por outro autor, os erros de ajuste subiram para um valor médio de ±8 pontos percentuais. No artigo não é referido como foram obtidas as difusividades efectivas. Os coeficientes de transferência de massa nos microporos foram determinados experimentalmente pelos autores;

• Farooq e Ruthven [1991] usaram um modelo de difusão nos microporos na modelização da separação do azoto a partir do ar, sobre um CMS. Para algumas condições operatórias, a diferença entre os resultados experimentais e teóricos, relativamente à concentração média de azoto no produto, atingem 15 pontos percentuais. As difusividades efectivas foram determinadas experimentalmente.

Como foi referido no ponto 4.1.1, a difusividade molecular efectiva usada no presente estudo e determinada a partir da equação de Chapman-Enskog e da tortuosidade obtida por ajuste do modelo da AMP aos resultados experimentais relativos a quatro experiências, mostrou-se ser muito semelhante à difusividade molecular efectiva proposta por outros autores [Liow e Kenney, 1990 e Sun, 1993]. Embora não tenha sido possivel encontrar na literatura resultados experimentais sobre a difusividade de Knudsen ou sobre a permeabilidade efectivas, outros autores usaram as mesmas expressões teóricas na sua determinação [Liow e Kenney, 1990 e Sun, 1993]. Estes factos confirmam que a metodologia seguida na determinação das difusividades e permeabilidade efectivas, além de simples, produz resultados semelhantes aos encontrados na literaura.

Finalmente, pensamos serem necessários resultados experimentais mais exactos e sobretudo estendidos a outros sistemas, para que um teste mais concludente das capacidades deste modelo seja possivel.

Nomenclatura

A_a	- area de trasferência de calor do lado exterior	(m^2)
A_b	- area de trasferência de calor do lado do leito	(m^2)
A_m	- média logarítmica de A_a e A_b	(m^2)
B_o	- permeabilidade do adsorvente	(m^2)
$\mathbf{C}_i$	- concentração de i no fluido interparticular	(mol/m^3)
C	- concentração molar total	(mol/m^3)
C°	- concentração molar total de referência	(mol/m^3)
C_i	- concentração molar de i	(mol/m^3)
Cp_a	- capacidade calorífica do ar	(J/K/mol)
Cp_g	- capacidade calorífica molar da fase gasosa	(J/K/mol)
Cp_s	- capacidade calorífica específica do adsorvente	(J/K/kg)
Cp_w	- capacidade calorífica específica da parede	(J/K/kg)
d_b	- diâmetro interno da coluna	(m)
d_p	- diâmetro do adsorvente	(m)
D_{ci}	- difusividade de i nas cristalites	(m^2/s)
D^e	- difusividade efectiva	(m^2/s)
D_c^e	- difusividade efectiva corrigida	(m^2/s)
D_i^e	- coeficiente de difusão efectiva de Knudsen	(m^2/s)
D_{ij}^e	- coeficiente de difusão efectiva molecular	(m^2/s)
D_{pi}	- dispersão axial de i	(m^2/s)
$F_{entrada}$	- caudal volúmico de alimentação a 293 K e 1 atm	(l/min)
F_{prod}	- caudal volúmico de produção a 293 K e 1 atm	(l/min)
F_{purga}	- caudal volúmico de purga a 293 K e 1 atm	(l/min)
g	- aceleração da gravidade	(m/s^2)
G	- fluxo mássico	($kg/m^2/s$)
Gr	- número de Grashof	
h	- coeficiente global de transferência de calor	($J/m^2/s/K$)
$-\Delta H_j$	- calor molar de adsorção	(J/mol)
j_m	- n^{ésimo} zero da função de Bessel	
k_i^o	- factor pré-exponencial na equação de van' Hoff	(Pa^{-1})
k_i°	- constante da isotérmica de Langmuir para a temperatura de referência	(Pa^{-1})
k_i^L	- constante da isotérmica de Langmuir	(Pa^{-1})
L	- comprimento da coluna	(m)
m	- massa	(kg)
M_i	- massa molecular	(kg/mol)

n	- número de amostras	
Nu	- número de Nusselt	
$\mathbf{p}_i$	- pressão parcial do componente i no fluido interparticular	(Pa)
p	- razão de aspecto	
p_i	- pressão parcial de i no interior do adsorvente	(Pa)
$\overline{p}_i$	- pressão parcial média de i no interior do adsorvente	(Pa)
$\mathbf{P}$	- pressão total no fluido interparticular	(Pa)
P_{ad}	- pressão de adimensionalização	(Pa)
Pe_i	- número de Peclet referente ao componente i	
Pe'_∞	- Peclet limite para Reynolds grande	
$\mathbf{P}_H$	- pressão total no leito durante a etapa de produção (pressão alta)	(Pa)
$\mathbf{P}_L$	- pressão total no leito durante a etapa de purga (pressão baixa)	(Pa)
Pr	- número de Prandtl	
$\overline{P}$	- pressão total média no interior do adsorvente	
$\wp_i$	- $\wp_i = \mathbf{p}_i(t+\varphi_i \times \tau_b)$ para $\mathbf{P}(t+\varphi_i \times \tau_b) > \overline{P}$ e $\wp_i = \overline{p}_i$ para $\mathbf{P}(t+\varphi_i \times \tau_b) < \overline{P}$	(Pa)
	pressão fossem as da superfície do adsorvente	
q_i	- concentração molar do soluto i na fase adsorvida	(mol/kg)
q_o	- constante de adimensionalização de q_i, definida como $q_o = \varepsilon_p P_{ad}/\rho \Re T$	(mol/kg)
$\overline{q}_i$	- concentração média do soluto i na fase adsorvida	(mol/kg)
Q_i	- parâmetro da isotérmica de Langmuir para o soluto i	(mol/kg)
r	- coordenada radial da partícula de adsorvente	(m)
r_c	- raio das cristalites do adsorvente	(m)
r_o	- raio da partícula de adsorvente	(m)
r_{poro}	- raio médio dos poros do adsorvente, excepto microporos	(m)
R_b	- raio do leito fixo	(m)
$\mathbf{R}$	- recuperação	
R^{Cp}	- razão entre as capacidades calorífica do adsorvente e da fase fluida	
R_i^H	- calor de adsorção adimensionalizado	
R_{bp}	- razão entre as constantes de tempo do leito e da partícula	
R_{gk}	- razão entre as constantes de tempo de difusão molecular e de Knudsen, de B	
$R_{g\mu}$	- razão entre as constantes de tempo de difusão molecular de B e escoamento viscoso	
R_{kk}	- razão entre as constantes de tempo de difusão de Knudsen de A e B	
R_i^Q, R_i^k	- números adimensionais relacionados com a isotérmica de Langmuir bicomponente; eq. (2.40) e (2.41)	
$\Re$	- constante dos gases perfeitos	(Pa.m^3/mol/K)
St_b	- número de Stanton no leito	
t	- tempo	(s)
T	- temperatura absoluta	(K)

T°	- temperatura absoluta de referência	(K)
T_w	- temperatura absoluta da parede	(K)
u	- velocidade intersticial	(m/s)
u_o	- velocidade intersticial de referência - velocidade intersticial a z*=1 durante etapa de produção	(m/s)
V	- volume	(m^3)
X_i	- amostra	
$\overline{X}$	- média da amostra	
y_i	- fracção molar de i na fase fluida	
z	- coordenada axial do leito fixo	(m)

Letras gregas

α_a	- coeficiente de transferência de calor do lado exterior	($J/m^2/s/K$)
α_b	- coeficiente de transferência de calor do lado do leito	($J/m^2/s/K$)
β	- coeficiente de expansão volumétrico	(K^{-1})
δ_b	- espessura da parede do leito	(m)
ε_b	- porosidade do leito	
ε_p	- porosidade do adsorvente	
ε_t	- porosidade total	
φ_i	- desfasamento do modelo LDFM relativamente ao DGM, do componente i	
γ_i	- variável auxiliar, usada na determinação dos parâmetros do modelo LDFM	
λ_a	- condutibilidade térmica do meio ambiente	(J/m/s/K)
λ_g	- condutibilidade térmica da fase fluida	(J/m/s/K)
λ_w	- condutibilidade térmica da parede do leito	(J/m/s/K)
μ	- viscosidade	(kg/m/s)
μ	- média populacional	
μ_M	- viscosidade média	(kg/m/s)
ν	- viscosidade cinemática	(m^2/s)
θ	- tempo adimensional no leito	
θ	- tempo adimensional na partícula	
ρ	- massa específica do adsorvente	(kg/m^3)
ρ_w	- massa específica da parede	(kg/m^3)
σ_{n-1}	- desvio padrão	
σ_{ij}	- diâmetro de colisão	(m)
τ_b	- constante de tempo do leito ($\tau_b = L/u_o$)	(s)
τ_{g_i}	- constante de tempo de difusão molecular de i	(s)

τ_{k_i} - constante de tempo de difusão de Knudsen de i (s)

τ_p - constante de tempo da partícula ($\tau_p = \varepsilon_p \tau_g$) (s)

τ_t - tortuosidade

τ_μ - constante de tempo do escoamento viscoso (s)

Ω_D - integral de colisão

$\overline{\Omega}_i$ - parâmetro do modelo LDFM ligado ao fluxo difusivo, para o componente i

$\overline{\psi}_i$ - parâmetro do modelo LDFM ligado ao escoamento viscoso, para o componente i

Subscritos

$-$ - vector

a - propriedades referidas ao meio ambiente

b - propriedades referidas ao leito

g - referente à difusão molecular

k_i - referente à difusão de Knudsen do componente i

μ - referente ao escoamento viscoso

Superscritos

$^\circ$ - propriedades referidas à temperatura de referência

* - variável adimensionalizada

^{s} - variável referida à superfície do adsorvente

$^-$ - quantidade volúmica média

Bibliografia

- Balzers, "Mesures de Pressions Partielles dans les Techniques du Vide".
- Basmadjian, D., "Rapid Procedures for the Prediction of Fixed-Bed Adsorber Behavior. 2. Adiabatic Sorption of Single Gases with Arbitrary Isotherms and Transport Modes", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **19**, 137 (1980)
- Bird, R., W. Stewart e E. Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley (1960)
- Comunicação interna da Laporte (1988)
- Doong, S. e R. Yang, "Bidisperse Pore Diffusion Model for Zeolite Pressure Swing Adsorption", AIChE, **33**, 1045 (1987)
- Farooq, S., D. Ruthven e H. Boniface, "Numerical Simulation of a Pressure Swing Adsorption Oxygen Unit", Chem. Eng. Sci., **44**, 2809 (1989)
- Farooq, S. e D Ruthven, "Numerical Simulation of a Kinetically Controlled Pressure Swing Bulk Separation Process Based on a Diffusion Model", Chem. Eng. Sci., **46**, 2213 (1991)
- Fernandez, G. e C. Kenney, "Modelling of the Pressure Swing Air Separation Process", Chem. Eng. Sci., **38**, 827 (1983)
- Froment, G. e K. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design", 2º edição, John Wiley (1990)
- Garcin, E., "The Methodology of Gas Adsorption Process Design", Projecto Joule nº 0052-C (1991)
- Greco, G., G. Iorio, G. Tola e S. Waldram, "Unsteady-state Diffusion in Porous Solids: Conditions for Equivalence in Various Geometries", Trans. Instn. Chem. Engrs., **53**, 55 (1975)
- Holman, J., "Transferência de Calor", McGraw Hill, (1963)
- IMSL Library, Manual de referência, 9º Edição (1982)
- Langer, G., A. Roethe e K. Gelbin, "Heat and Mass Transfer in Packed Beds: III. Axial Mass Dispersion", Int. J. Heat Mass Transfer, **21**, 751 (1978)
- Liow, J. e C. Kenney, "The Backfill Cycle of the Pressure Swing Adsorption Process", AIChE J., **36**, 53 (1990)
- Ruthven, D., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley (1984)
- Sircar, S. e W. Kratz, "A Pressure Swing Adsorption Process for Production of 23-50% Oxygen-Enriched Air", Sep. Sci. & Tech., **23**, 437 (1988)
- Sorial, G., W. Granville e W. Daly, "Adsorption Equilibria for Oxygen and Nitrogen Gas Mixtures on 5A Molecular Sieves", Chem. Eng. Sci., **38**, 1517 (1983)
- Sun, W., "Adsorption Equilibria and Mass Transport Characteristics of Porous Solids", Tese de doutoramento, Universidade do Porto (1993)

- Welty, J., C.Wicks e R. Wilson, " Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer", John Wiley, terceira edição (1984)
- Wonnacott, R. e T. Wonnacott, "Introductory Statistics", 4º edição, John Wiley & Sons (1985)
- Yang, R., "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths (1987)

VI. Conclusões e Recomendações

1. Conclusões principais

O presente trabalho divide-se em duas partes: 1) estudo teórico do transporte de massa duma mistura gasosa binária numa partícula porosa adsorvente, quando solicitada a uma perturbação periódica nas pressões parciais, em condições isotérmicas, e desenvolvimento dum novo modelo de transporte – o modelo LDFM – e 2) introdução do modelo LDFM na modelização da AMP. O modelo de AMP final, utilizando o modelo LDFM, foi comparado com os resultados dum programa experimental extensivo, da separação do oxigénio do ar usando um ciclo de Skarstrom e um ciclo de Skarstrom com igualização, e zeólitos 5A com duas origens diferentes.

O objectivo do estudo teórico do transporte de massa em adsorventes, foi responder a algumas perguntas fundamentais, que há muito inquietam os investigadores da AMP:

i - É o modelo da força directriz linear (LDF), uma boa aproximação ao transporte mássico num adsorvente quando submetido a uma perturbação periódica, do género da que ocorre nos processos de AMP?

ii - Porque é que a correcção ao modelo da força directriz linear, proposta por Nakoa e Suzuki [1983], falha quando usada na modelização da AMP [Raghavan et al., 1986; Kapoor e Yang, 1989; Ackley e Yang, 1990]?

iii - É a hipótese de isobaricidade no adsorvente, durante o transporte de massa resposta a uma perturbação periódica, uma boa aproximação?

iv - E a hipótese de concentração congelada no sólido adsorvente, durante as etapas de pressão total variável, é também uma boa aproximação?

v - É possivel obter um modelo de transporte de massa no adsorvente, matematicamente simples e no entanto capaz de uma simulação correcta quando usado na AMP?

vi - É possivel obter um modelo para a AMP mais preditivo, baseado em dados físicos fundamentais, normalmente disponiveis na literatura, tais como: difusividades, viscosidades, isotérmicas de adsorção, calores de adsorção, raio médio dos poros, etc?

Adoptamos como modelo base para o transporte de massa num adsorvente, o "dusty gas model". O DGM é um modelo que associa a difusão molecular e de Knudsen e o escoamento viscoso. Tem sido reconhecido como um modelo "simples" mas eficaz na representação do transporte mássico em partículas porosas [Jackson, 1977]. Fazemos notar que, com muito poucas excepções na literatura da AMP, o modelo base adoptado é o modelo de difusão, ou na massa ou nos poros.

O DGM, embora descrito como simples, possui ainda uma complexidade de resolução suficientemente elevada para desencorajar o seu uso na modelização da AMP. Este modelo é representado por um sistema de duas equações às derivadas parciais ligadas, não-lineres, não-homogeneas, de segundo grau. Um primeiro passo para a sua simplificação matemática foi tentado, determinando-se em que condições é possivel separar as equações do sistema. Verificou-se serem estas condições muito restritivas, principalmente para perturbações na pressão total: perfis de sobre/subpressão dentro da partícula e/ou escoamento viscoso desprezáveis. Tentou-se então usar os métodos perturbativos na simplificação matemática do modelo. Os métodos perturbativos são uma técnica matemática, capaz de converter o problema

inícial complexo numa série de problemas mais simples, com solução analítica. Por recurso a esta técnica foi-nos possivel obter uma expressão semi-analítica do DGM, mas apenas para isotérmicas lineres e difusão de Knudsen controlante. Quando passamos para isotérmicas de Langmuir bicomponente a complexidade da solução semi-analítica, sob a forma de séries infinitas, subiu acima da da solução numérica, pelo que desistimos de seguir este caminho. Surgiu então a ideia de aproximar o DGM através do modelo da força directriz linear, alterando convenientemente o seu parâmetro Ω, que passamos a chamar $\overline{\Omega}_i$ e está associado ao transporte difusivo, e introduzindo um outro parâmetro, $\overline{\psi}_i$ associado ao escoamento viscoso. Verificou-se vir a resposta deste novo modelo atrazada no tempo de φ_i, pelo que se introduziu ainda a respectiva correcção. Esta via mostrou-se eficaz e um novo modelo surgiu para representar o transporte de massa em partículas porosas adsorventes, o modelo LDFM válido para isotérmicas lineares e de Langmuir bicomponente em condições isotérmicas. É de referir que todos os parâmetros do modelo LDFM são função simples do tempo de ciclo, das constantes de tempo de difusão de Knudsen, molecular e escoamento viscoso e das isotérmicas, ou seja, de γ_i. O modelo LDFM associa a simplicidade de resolução do LDF e a resposta ao transporte mássico próxima da do DGM, que pretende reproduzir. Dependendo das condições, esta "reprodução" pode ser quase exacta, caso da perturbação em onda sinusoidal e isotérmicas lineares, ou afastar-se um pouco. De qualquer modo, a diferença média entre o fluxo instantâneo (E2% – equação (2.146)) produzido pelos dois modelos para as simulações realizadas, que incluem a região de difusão de Knudsen controlante, a região de difusão molecular controlante e a região intermédia e perturbação em onda quadrada, sinusoidal, triangular e quasi-quadrada, foi de cerca de 2.5%, com um majorante de 4.7% e um minorante de 0.2%.

Duas extensões ao modelo LDFM foram ainda feitas: uma introduz a difusão superfícial e a outra a resistência ao transporte de massa nos microporos. Para condições em que a difusão superfícial tenha uma contribuição significativa no transporte de massa total, ela deverá ser considerada no modelo de transporte. Assim, o modelo LDFM associa em paralelo a sua contribuição e introduz um novo parâmetro, $\overline{\phi}_i$ no modelo. No caso de adsorventes bidispersos, onde a resistência ao transporte de massa nos microporos não possa ser desprezada, os parâmetros $\overline{\Omega}_i$ e $\overline{\psi}_i$ do modelo LDFM vêm modificados para $\overline{\Omega}_i^m$ e $\overline{\psi}_i^m$, de forma a considerarem essa resistência.

A correcção proposta por Nakoa e Suzuki ao modelo da força directriz linear falha essencialmente por não considerar o atraso com que o modelo LDF representa o transporte de massa num adsorvente solicitado a uma perturbação em onda quadrada. A outra falha importante de Nakoa e Suzuki, é suporem que as pressões parciais no leito dum sistema de AMP, que são a perturbação do adsorvente, variam com o tempo em forma de onda quadrada.

O modelo LDFM é válido para virtualmente qualquer tipo de perturbação periódica, tendo sido testado com êxito para perturbações em onda quadrada, triangular, sinusoidal, quasi-quadrada, dente de serra, entre outras. Para perturbação em onda quadrada, foi ainda proposto o uso de mais do que um $\overline{\Omega}_i$ ao longo de cada semi-período da perturbação. A aproximação da resposta do modelo LDFM, na região de difusão de Knudsen controlante, relativamente ao transporte mássico, torna-se, com a utilização de mais do que um $\overline{\Omega}_i$, progressivamente mais próxima da do DGM. Este estudo foi, no entanto, abandonado por ser dependente do tipo de perturbação.

Na região de difusão molecular controlante, o escoamento viscoso é normalmente importante. O uso do modelo da força directriz linear nesta região, além de representar precariamente o transporte difusivo, especialmente para tempos de ciclo pequenos, não

considera a variação da difusividade molecular com a pressão ou a variação do fluxo difusivo molecular com a composição, nem o escoamento viscoso. O escoamento viscoso transporta os componentes da mistura gasosa de forma diferente da difusão molecular. Assim e dependendo da importância do escoamento viscoso, o modelo da força directriz linear pode afastar-se bastante dos resultados do DGM, mesmo para tempos de ciclo relativamente longos.

O modelo de AMP desenvolvido para a simulação das experiências de separação do oxigénio do ar realizadas, baseia-se nas seguintes hipóteses: escoamento pistão com dispersão axial, perda de carga axial desprezável, processo isotérmico, resistência ao transporte de massa no filme desprezável e transporte de massa no adsorvente representado pelo modelo LDFM. O modelo recorre a dados físicos simples, normalmente disponiveis na literatura: diâmetro e integral de colisão e massa molecular dos dois componentes da mistura gasosa a separar, para o cálculo da difusividade molecular – equação (5.1) –, raio médio dos poros do adsorvente, para o cálculo da difusividade de Knudsen e permeabilidade do adsorvente – equações (5.2) e (2.26) –, viscosidades, para o cálculo da constante de tempo do escoamento viscoso, porosidade e massa específica do adsorvente, isotérmicas de Langmuir bicomponente e dispersão axial. O modelo possui um único parâmetro de ajuste experimental – a tortuosidade. A tortuosidade foi determinada experimentalmente, por ajuste da pureza média da corrente de produto para quatro experiências ("92-04-22.1", "92-04-22.3", "92-04-22.7" e "92-04-23.8"), sendo depois universalmente utilizada.

O programa de experiências realizado com as colunas de menor diâmetro ($Ø_{in}$=2.5 cm), inclui o estudo de todas as variáveis operatórias, com a exepção do tempo de igualização, tendo sido usados dois ciclos de AMP diferentes – ciclo de Skarstrom e ciclo de Skarstrom com igualização – e zeólitos 5A com duas proveniências diferentes. As variáveis operatórias são: tempo da etapa de pressurização, tempo da etapa de igualização, tempo de ciclo, velocidade de pressurização/despressurização, pressão da etapa de produção, caudal de purga e caudal de produção. Para todas as experiências o modelo previu correctamente a pureza da corrente de produto. Embora o teste estatistico F de aderência, para um nivel de significancia de 5%, falhe para 5 das 26 experiências realizadas com estas colunas, aparentemente o desvio entre os resultados teóricos e experimentais deve-se a erros experimentais e não do modelo. Os erros experimentais associados ao cálculo da recuperação são grandes. Apesar disto a recuperação teórica acompanhou quase sempre a evolução da recuperação experimental, encontrando-se sempre dentro do limite do erro experimental.

Uma extensão ao programa inicial de experiências foi feita, trocando as colunas de menor diâmetro por um segundo par de colunas de diâmetro maior ($Ø_{in}$=8.0 cm), de forma a tornar possivel o estudo do efeito da oscilação da temperatura durante um ciclo de AMP. O modelo de AMP foi estendido de forma a incluir o balanço energético. Como hipóteses simplificativas do modelo assumiu-se, equilíbrio térmico instantâneo entre a fase fluida e a fase sólida, isotérmicidade radial do leito e do adsorvente e capacidade calorífica da fase fluida independente da temperatura e composição. Uma vez que se assume a isotermicidade radial do adsorvente, a extensão do modelo LDFM, para as condições experimentais, é imediata: o termo de acumulação passa a ter uma parcela correspondente à variação da temperatura, enquanto o termo de transporte permanece igual. Os novos dados físicos necessários são: calores de adsorção, capacidades caloríficas do adsorvente e da mistura gasosa e coeficiente global de transferência de calor. Todos estes valores foram estimados teoricamente ou obtidos da literatura.

As experiências realizadas com estas colunas, seguiram um programa idêntico ao realizado para as colunas de menor diâmetro. Entretanto, os resultados experimentais vêm aqui afectados pela instabilidade da pressão durante a etapa de produção e dos caudais de purga e produção. Esta instabilidade ficou a dever-se à pequena capacidade do compressor utilizado,

incapaz de manter o caudal de ar solicitado. Um outro erro veio a ser detectado à posteriori: durante a despressurização uma fracção da corrente de escape entra na coluna que se encontra a pressurizar. Estes erros restringem as possibilidades de comparação entre os resultados experimentais e teóricos. Mesmo assim verificou-se que para as 15 experiências realizadas com estas colunas, apenas 5 falham o teste F de aderência relativamente à pureza do produto. Mais uma vez, as diferenças entre os resultados teóricos e experimentais relativos a estas experiências, parece deverem-se aos erros experimentais. A diferença entre a recuperação experimental e teórica esteve, para todas as experiências, dentro do erro experimental.

A excursão de temperatura experimental, medida no centro da coluna em cinco pontos axiais equidistantes, foi sistematicamente superior à prevista teoricamente, embora tenha seguido aproximadamente a mesma tendência de evolução. Isto deve-se provavelmente ao facto de a leitura experimental ter sido feita no centro da coluna onde a amplitude térmica é maior, e a previsão teórica resultar de uma média sobre toda a área da coluna, já que o modelo assume isotermicidade radial da coluna.

A excursão experimental máxima da temperatura foi cerca de 15 K. Um estudo teórico da influência da temperatura de alimentação e ambiente (condições fronteira) sobre a pureza média do produto, foi feito em relacção a uma experiência. Aumentou-se a temperatura de alimentação e ambiente de 295.5 K para 305.5 K, resultando este aumento numa diminuição de 2.3 pontos percentuais da concentração média do produto.

Da comparação dos resultados experimentais com os teóricos, previstos pelo modelo desenvolvido, conclui-se que, dentro do erro experimental o modelo simula correctamente os resultados experimentais relativamente à pureza e à recuperação do produto. Conclui-se ainda que é necessário obter resultados experimentais mais precisos, para que seja possivel um estudo mais profundo do desempenho do modelo teórico. A resolução numérica do modelo de AMP isotérmico, na simulação das experiências realizadas, mostrou-se rápida com tempos de CPU variando entre 2 a 4 min por ciclo num minicomputador DECsystem 5500, enquanto a resolução do modelo não isotérmico necessitou de cerca de 20 a 30 min de CPU por ciclo, no mesmo computador.

Para que uma comparação correcta da temperatura experimental com a prevista teoricamente seja possivel, é necessário, entre outras coisas, dispor da temperatura da corrente de alimentação. Seria ainda desejável que esta se mantivesse o mais estável possivel. O coeficiente global de transferência de calor, sendo um parâmetro fundamental para o balanço energético à coluna e de díficil determinação teórica, deverá ser obtido experimentalmente.

Do programa de experiências realizado podemos concluir que: o aumento do tempo de pressurização leva a um aumento da pureza do produto (assim como o aumento do tempo de despressurização). A etapa de igualização levou sempre a um aumento da pureza e recuperação do produto. Pureza e recuperação atingem um ponto máximo função da pressão da etapa de produção. Estas conclusões são suportadas pelas simulações correspondentes, que justificam teoricamente estes fenómenos. Outras conclusões obtidas dum programa de simulações, para condições próximas das experimentais, indicam que a etapa de igualização é frutífera sob o ponto de vista da pureza e recuperação do produto, enquanto a corrente de pressurização for mais rica em produto do que a corrente de alimentação. Este mesmo programa indica que o aumento do escoamento viscoso prejudica a pureza e recuperação do produto.

Para condições próximas das experimentais, o modelo de AMP usando o DGM para representar o transporte de massa no adsorvente, necessita dum tempo de CPU exagerado para a sua resolução numérica, pelo que não foi possivel uma comparação directa entre o modelo de AMP usando o DGM e usando o modelo LDFM. Uma comparação parcial foi conseguida com êxito: foram comparadas as respostas dos modelos DGM e LDFM relativamente ao transporte

de massa no adsorvente, quando este é submetido à perturbação nas pressões parciais (pressões parciais do fluido interpartícular) obtida por simulação usando o modelo de AMP ligado ao modelo LDFM; as respostas dos dois modelos são coincidentes.

À medida que γ_i, a variável de que dependem os parâmetros do modelo LDFM $\overline{\Omega}_i$ e $\overline{\psi}_i$, diminui de valor, a velocidade de resolução numérica do modelo de AMP usando o DGM aumenta. Para as condições experimentais $\gamma_i \approx 10$ e para $\gamma_i \geq 1$ o atraso φ_i do modelo LDFM é nulo. A introdução do atraso do modelo LDFM no modelo de AMP, quando γ_i é inferior a 1, revelou-se um pouco díficil e o algorítmo desenvolvido é apenas válido para $\gamma_i \geq 0.05$. Para $\gamma_i = 0.3$ foi obtida com êxito uma comparação directa do modelo de AMP usando o DGM e usando o modelo LDFM. Um aperfeiçoamento do algorítmo de introdução do atraso φ_i do modelo LDFM no modelo de AMP, deverá ser desenvolvido de forma a aumentar a velocidade de resolução e precisão dos resultados.

2. Recomendações

Como trabalho teórico futuro propomos, a introdução da perturbação periódica da temperatura no modelo LDFM, para condições de $\gamma_i < 1$ e hipótese de isotermicidade radial do adsorvente. Nestas circunstâncias, os parâmetros do modelo $\overline{\Omega}_i$, $\overline{\psi}_i$ e φ_i ,são também função da perturbação térmica. Introduzindo a perda de carga axial no balanço à coluna, é possivel estender o modelo de AMP à simulação da AMRP. Esta é uma das extensões imediatas do presente modelo. Embora se tenha, no presente trabalho, estudado o uso dos métodos perturbativos na simplificação do DGM, pensamos que esse estudo possa ser mais aprofundado. A ser possivel uma solução do tipo perturbativo do DGM, além de matematicamente mais elegante, evitariamos possivelmente a complexidade que o atraso da resposta do modelo LDFM apresenta, na sua introdução no modelo de AMP.

Propomos ainda, com base no modelo desenvolvido, o estudo mais aprofundado da etapa de igualização e o estudo de outros ciclos, para além do ciclo de Skarstrom e do ciclo de Skarstrom com igualização, aqui referidos. Estes ciclos poderiam fazer uso dos seguintes conceitos de melhoramento da eficiência dos processos de AMP:

- pressurização com produto, parcial ou total;
- segundo corte;
- despressurização em cocorrente;
- uso de vácuo na dessorção;
- controlo do aumento/diminição da temperatura durante o ciclo de adsorção;
- uso de dois sistemas operando em série, na separação duma mistura binária: por exemplo na produção do oxigénio e do azoto a partir do ar. A operação em série tira partido das correntes enriquecidas do gás de escape libertado por ambos os sistemas [Chou et al., 1992; Vo et at., 199?].

A associação das membranas semiporosas com os processos de AMP está no seu estádio inícial. Normalmente é reconhecido às membranas a sua elevada recuperação nas separações, para concentrações moderadas do produto. Por seu lado, embora possamos atingir purezas relativamente elevadas na AMP, as recuperações tendem a ser baixas. Uma associação em série membrana/AMP, conduziria em princípio, a recuperações e purezas do produto mais levadas.

Propomos como trabalho experimental futuro, por um lado o aperfeiçoamento da instalação de AMP, no sentido de obter resultados experimentais mais precisos e por outro o alargamento da experimentação a condições que nos permitam testar o modelo LDFM associado ao modelo de AMP, para condições de atraso não nulo, ou seja para $\gamma_i<1$ e tão pequeno quanto possivel.

Da experiência colhida, propomos que a instalação laboratorial usada seja modificada nos seguintes pontos, de forma a aumentar a precisão dos resultados obtidos:

i - A leitura da concentração da fase gasosa deverá ser feita com um atraso de tempo mínimo (100 ms por exemplo), na base de cada coluna e com uma precisão pelo menos 10 vezes superior à actual. Tecnologicamente é possivel ter um instrumento capaz de realizar esta tarefa;

ii - Eventualmente poderiam ser instalalos um conjunto de tomas de concentração ao longo duma coluna, de forma a tornar possivel a comparação dos perfis de concentração experimentais com os teóricos;

iii - O controlo da pressão, feito através dum simples manorredutor é pobre e tem como consequência uma oscilação periódica da pressão com os ciclo do compressor. Assim, deverá ser introduzido um controlador de pressão mais eficiente. Esta solução permitir-nos-ia ainda o estabelecimento da velocidade de pressurização das colunas;

iv - O controlo dos caudais de purga e produção, feito através de válvulas de agulha, é fraco pelo que deveriam ser introduzidos controladores mássicos de caudal em sua substituição;

v - Uma fonte de curto-circuitos e volumes mortos é o uso de válvulas on/off associadas a válvulas anti-retorno, por aquelas não serem capazes de vedarem a corrente nos dois sentidos. O uso de válvulas on/off capazes de vedarem a corrente nos dois sentidos, evitaria aqueles inconvenientes.

vi - Finalmente a instalação laboratorial deverá estar num laboratório com ar condicionado, de forma a minimizar as oscilações da temperatura ambiente durante as experiências.

No sentido de verificar experimentalmente o modelo LDFM para a região $\gamma_i<1$, deverão programar-se experiências cujo tempo de ciclo seja menor, as partículas de adsorvente de maior diâmetro, o raio médio dos poros do adsorvente mais pequeno, as moléculas de massa molecular mais elevada e um adsorvente com uma capacidade de adsorção maior. Normalmente esperariamos que as separações cinéticas, como por exemplo a separação azoto do ar no zéolito 4A ou num CMS, cairiam na região $\gamma_i<1$. De facto, para tempos de ciclo inferiores a 25s, e para um zeólito 4A com a mesma distribuição do tamanho dos macro-mesoporos que a do zeólito 5A da Rhône-Poulenc usado neste trabalho, γ_i é aproximadamente 1. Utilizando agora um adsorvente com o dobro do diâmetro, para um tempo de ciclo de 10s, $\gamma_i\approx0.1$. Este é um exemplo dum sistema experimental capaz de testar o modelo LDFM numa região em que o atraso associado ao modelo não é desprezável e o modelo LDF ou outros modelos simples, falham.

BIBLIOTECA F.E. PORTO

Bibliografia

- Ackley, M., R. Yang, "Kinetic Separation by Pressure Swing Adsorption: Method of Charateristics Model", AIChE J., **36**, pp 1229 (1990).
- Jackson, R., "Transport in Porous Catalysts", Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam (1977).
- Kappor, A., R. Yang, "Kinetic Separation of Methane-Carbon Dioxide Mixture by Adsorption on Molecular Sieve Carbon", Chem. Eng. Sci., **44**, pp 1723 (1989).
- Nakoa, S., M. Suzuki, "Mass Transfer Coefficient in Ciclic Adsorption and Desorption", J. Chem. Eng. Japan, **16**, pp 114 (1983)
- Farooq, S., D. Ruthven e H. Boniface, "Numerical Simulation of Pressure Swing Adsorption Oxygen Unit", Chem. Eng. Sci., **44**, 2809 (1989).
- Raghavan, N., M. Hassan, D. Ruthven, "Numerical Simulation of a Pressure Swing Adsorption System Using a Pore Diffusion Model", Chem. Eng. Sci., **41**, pp 2787 (1986).