

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Optimização de unidades de secagem de ar por adsorção recorrendo a técnicas de planeamento de experiências

Tese de Mestrado

de

José Pedro Salgado Castro Aniceto

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizada na

Sysadvance - Sistemas de Engenharia S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na Sysadvance: Eng. Pedro Taveira



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2010

Agradecimentos

Ao Professor Adélio Mendes, pelo apoio, aconselhamento, disponibilidade e pelos conhecimentos científicos transmitidos ao longo deste semestre.

Ao Engenheiro Pedro Taveira pela orientação e por ter possibilitado a realização da minha tese na Sysadvance.

Ao Engenheiro José Claro da Sysadvance pela paciência e disponibilidade para ajudar.

À restante equipa da Sysadvance pela ajuda prestada, simpatia e por ter facilitado a minha adaptação ao ambiente da empresa.

Ao Daniel e ao Roberto, do Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia, por me terem fornecido as isotérmicas de adsorção e curvas de cedência.

Resumo

A água existente no ar, sob a forma de vapor, é geralmente prejudicial a processos e equipamentos, o que implica a utilização de secadores de ar. De entre os vários tipos de secadores, neste projecto são estudados os secadores de adsorção. Este tipo de secadores recorre à tecnologia de adsorção com modelação da pressão para separar a água do ar, produzindo ar seco.

O objectivo deste trabalho foi otimizar o funcionamento de um secador de modo a conseguir obter ar seco com um ponto de orvalho de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com a máxima recuperação possível. A optimização foi efectuada recorrendo a técnicas de planeamento de experiências, que permitem programar o trabalho experimental e, posteriormente, encontrar um modelo empírico polinomial que represente as respostas do sistema. As variáveis manipuladas foram o caudal de purga e a duração da etapa de produção. As restantes variáveis, como o tipo de adsorvente, caudal de saída e pressão de operação foram definidas à partida com base no conhecimento da empresa.

Concluiu-se que, para atingir o ponto de orvalho desejado, é necessário um caudal de purga de $390\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, cerca de 27 % do caudal fornecido ao secador. A duração da etapa de produção óptima é de 147 s e a recuperação do secador é de 69,3 %.

Paralelamente à optimização, foi usado um modelo teórico simples (Teoria do Movimento do Solute) para prever o comportamento da unidade. Este modelo foi comparado com os resultados experimentais relativos às curvas de cedência, verificando-se desvios relativos da ordem de 29 %. Apesar destes desvios, este modelo permitiu concluir que a frente de temperatura é mais rápida que a frente de concentração e por isso deve ser tida em conta no dimensionamento do secador.

Palavras-chave: secadores de ar, adsorção com modelação da pressão, planeamento de experiências.

Abstract

Water is present in the air in the form of water vapor and is usually harmful to processes and equipments. This humidity is removed through the use of air dryers. There are several types of air dryers, however this project focused only in adsorption dryers which resort to the pressure swing adsorption technology to remove water from air, producing dry air.

The purpose of this work was to optimize the operation of an air drying unit in order to achieve a dew point of $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the maximum possible recovery. The optimization was done through the use of Design of Experiments techniques, which allow the efficient scheduling of experimental runs and are capable of fitting an empirical polynomial model to the experimental data collected. The manipulated variables are the purge flow rate as well as the duration of the production step. The remaining process variables, such as the type of adsorbent, outlet flow rate and operating pressure were previously defined based on the knowledge of the company.

It was concluded that, to obtain the wanted dew point, a purge flow rate of $390\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, which accounts for about 27 % of the inlet flow rate, is required. The optimum duration for the production step was determined to be 147 s and the air dryer recovery is 69,3 %.

Along with the optimization, the Solute Movement Theory model was used in order to predict the system behavior. This model was compared against the experimental results of previous breakthrough experiments and presented relative deviations of about 29 %. Despite the deviations, this model allowed the conclusion that the temperature front is faster than the concentration front and therefore must be taken into account while designing the air dryer.

Keywords: air dryer, pressure swing adsorption, design of experiments.

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	Enquadramento e apresentação do Projecto	1
1.2.	Contributos do Trabalho	1
1.3.	Organização da Tese	1
2.	Estado da Arte	3
2.1.	Tratamento do ar comprimido	3
2.2.	Comparação entre tecnologias.....	5
2.3.	Adsorção	7
2.3.1.	Adsorventes	8
2.4.	Secadores de PSA	10
2.5.	Ciclos	11
2.5.1.	Ciclo Skarstrom	12
2.5.2.	Ciclo de baixa pulsação (<i>low-pulse</i>)	13
2.6.	Influência da temperatura e pressão de operação.....	14
2.7.	Revisão de artigos e patentes.....	14
2.8.	<i>Benchmark</i>	18
3.	Secador de ar comprimido	20
3.1.	Estrutura e funcionamento do secador	20
3.2.	Alimentação do secador	24
3.3.	Ciclos de arranque e paragem	24
4.	Optimização do secador.....	25
4.1.	Planeamento de experiências.....	25
4.2.	Modelo empírico	27
4.3.	Optimização	30
4.4.	Discussão e conclusões.....	31
5.	Modelização fenomenológica	32
5.1.	Teoria do Movimento do Solute	32
5.2.	Frente de temperatura	33
5.3.	Verificação da validade da Teoria do Movimento do Solute	34

5.4.	Discussão e conclusões	36
6.	Conclusões gerais	38
7.	Avaliação do trabalho realizado	40
7.1.	Objectivos realizados	40
7.2.	Limitações e trabalho futuro.....	40
	Referências	41
Anexo 1	Conceitos de humidade	43
Anexo 2	Isotérmicas de adsorção.....	44
Anexo 3	Cálculos e Derivações	45
Anexo 4	Folha de especificações do secador	47

Notação e Glossário

A	Área de secção da coluna	m^2
C	Concentração no fluido	$mol \cdot m^{-3}$
Cp_f	Capacidade calorífica do fluido	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Cp_s	Capacidade calorífica do sólido	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Cp_w	Capacidade calorífica da parede	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
L	Comprimento da coluna	m
m_a	Massa de adsorvente	kg
P	Pressão	atm
q	Quantidade adsorvida	$mol \cdot kg^{-1}$
$\langle q \rangle$	Quantidade média adsorvida	$mol \cdot kg^{-1}$
Q_0	Caudal volumétrico de entrada	$m^3 \cdot s^{-1}$
$Q_{entrada}$	Caudal de entrada	$L \cdot min^{-1}$
Q_{purga}	Caudal de purga	$L \cdot min^{-1}$
Rec	Recuperação	
t	Tempo	s
t_{press}	Duração da etapa de pressurização	s
t_{prod}	Duração da etapa de produção (adsorção)	s
t_{regen}	Duração da etapa de regeneração (dessorção)	s
T_{amb}	Temperatura ambiente	$^{\circ}C$
$T_{d/f}$	Ponto de orvalho	$^{\circ}C$
u	Velocidade superficial	$m \cdot s^{-1}$
u_c	Velocidade da onda de concentração	$m \cdot s^{-1}$
u_i	Velocidade intersticial	$m \cdot s^{-1}$
u_t	Velocidade da onda de temperatura	$m \cdot s^{-1}$
V	Volume da coluna	L
W	Massa da parede da coluna por unidade comprimento	$kg \cdot m^{-1}$

Letras gregas

ε	Porosidade do leito	
ε_p	Porosidade da partícula	
ρ_b	Massa volúmica do leito (bulk)	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_f	Massa volúmica do fluido	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_p	Massa volúmica aparente das partículas	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_s	Massa volúmica estrutural das partículas	$kg \cdot m^{-3}$
φ	Fluxo total	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$

Lista de siglas

PSA	Adsorção com modelação da pressão (Pressure Swing Adsorption)
TSA	Adsorção com modelação da temperatura (Temperature Swing Adsorption)
DOE	Técnicas de planeamento de experiências (Design of Experiments)
TMS	Teoria do Movimento do Solute

1. Introdução

1.1. Enquadramento e apresentação do Projecto

Qualquer sistema de ar comprimido necessita de ser dotado da capacidade de remover o vapor de água presente no ar e evitar a sua condensação no interior do sistema. Para tal é indispensável o uso de secadores. Neste projecto são utilizadas unidades de secagem de ar por adsorção, nas quais a água é retida num material adsorvente, obtendo-se pontos de orvalho até cerca de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. O adsorvente é posteriormente regenerado através do abaixamento da pressão. Este processo cíclico é conhecido por adsorção com modelação da pressão e já é utilizado pela *Sysadvance* no fabrico de geradores de azoto e oxigénio.

O objectivo deste projecto foi otimizar a operação de uma unidade experimental de secagem de ar por adsorção. A optimização do processo foi efectuada seguindo uma metodologia de planeamento de experiências e através da manipulação de duas variáveis: a duração da etapa de produção e o caudal de purga.

1.2. Contributos do Trabalho

A *Sysadvance* é uma empresa com experiência e “*know-how*” na utilização da tecnologia de adsorção com modelação da pressão na construção de geradores de azoto e oxigénio. Este projecto fornece informação sobre a possibilidade e viabilidade de aplicar esta mesma tecnologia no desenvolvimento de secadores de ar comprimido, criando assim um novo mercado para a empresa.

1.3. Organização da Tese

A tese encontra-se organizada em 7 capítulos. No primeiro capítulo é feita a apresentação do projecto. No segundo capítulo é apresentado o estado da arte relativo ao processo de separação por adsorção aplicado à secagem do ar. No capítulo 3 é feita a descrição da unidade de secagem de ar utilizada. O quarto capítulo abrange todo o trabalho realizado com vista à optimização do secador. No capítulo 5 é documentado o trabalho de modelização teórica do processo de adsorção com modelação de pressão com

base na Teoria do Movimento do Sólido. No sexto capítulo são apresentadas as principais conclusões deste trabalho. No último capítulo é efectuada a avaliação do trabalho realizado.

2. Estado da Arte

2.1. Tratamento do ar comprimido

O ar comprimido é utilizado numa grande variedade de aplicações, na indústria química, farmacêutica, têxtil e refinação. De acordo com o fim para que é utilizado poderá ser necessário com maior ou menor qualidade.

O ar comprimido contém vários contaminantes que devem ser removidos de modo a não danificar equipamentos e prejudicar processos. Os principais contaminantes que podem ser encontrados no ar comprimidos são: água e óleos, que se podem encontrar sob a forma de vapor, condensado ou aerossol, e partículas sólidas (Novais, 1995). A presença destes contaminantes está relacionada com a qualidade do ar atmosférico utilizado, com o tipo da unidade de compressão de ar e com os sistemas de armazenamento e distribuição de ar comprimido.

Dos contaminantes referidos a água é o mais problemático e será o principal objectivo deste estudo. A humidade é um problema para qualquer sistema de ar comprimido pois causa corrosão nas unidades de armazenamento e distribuição e nos equipamentos receptores. Para além disso, a utilização de ar comprimido húmido em certas aplicações pode danificar gravemente o produto final, como é o caso da indústria alimentar e farmacêutica.

O ar tem uma certa capacidade de retenção de vapor de água, que aumenta com o aumento da temperatura. Por outro lado, à medida que a pressão aumenta a capacidade de reter água diminui. Durante a compressão a temperatura do ar sobe aproximadamente 10 °C (Novais, 1995), no entanto, o efeito do aumento da pressão é mais forte e, por isso, o processo de compressão provoca o aumento da saturação do ar. O ar diz-se saturado quando atinge a sua capacidade máxima de retenção de água, sendo o seu estado de saturação determinado pela humidade relativa. Depois da compressão o ar comprimido tende a arrefecer nas tubagens e sistemas de armazenamento e devido ao seu elevado estado de saturação a humidade condensa facilmente.

A remoção de vapor de água do ar comprimido é efectuada recorrendo a secadores. O desempenho destes equipamentos é medido em termos do ponto de orvalho, isto é, temperatura a partir da qual se inicia a condensação da água contida na massa de ar. Existem diversos tipos de secadores. Nos secadores de adsorção o ar passa numa coluna cheia com um adsorvente que adsorve a água presente no ar. Normalmente são capazes de atingir pontos de orvalho entre os -40 °C e -70 °C. Os secadores de refrigeração usam um permutador de calor para arrefecer o ar, condensando o vapor de água. A água é depois

removida do sistema restando apenas o ar seco. Conseguem atingir pontos de orvalho entre os 3 °C e 10 °C. Os secadores de deliquescência funcionam de forma semelhante aos secadores de adsorção. São normalmente constituídos por uma coluna cheia de material deliquescente. Este material dissolve-se na própria humidade que absorve, removendo-a do ar comprimido. O material deliquescente vai sendo consumido no processo de remoção de humidade pelo que as colunas têm que ser reabastecidas periodicamente. Os secadores de deliquescência não possuem partes móveis nem necessitam de energia eléctrica para operarem sendo, por isso, principalmente usados para aplicações portáteis. Por fim, nos secadores de membranas o ar comprimido flui ao longo de uma membrana desumidificadora através da qual as moléculas de vapor de água permeiam facilmente enquanto o ar seco continua o seu percurso até à saída da unidade.

O ar também contém óleo, usado em grande parte dos compressores e noutros equipamentos para efeitos de lubrificação e arrefecimento. O vapor de óleo entra no sistema de ar comprimido e condensa no seu interior. Este óleo, tal como a humidade, pode danificar o sistema de distribuição e armazenamento de ar comprimido. A remoção de óleos é conseguida com a utilização de filtros de coalescência.

Relativamente às partículas presentes no ar, a maior parte é demasiado pequena para ser capturada pelos filtros do compressor de ar. Estas partículas entram no sistema de compressão de ar e podem causar problemas devendo por isso ser removidas com recurso a filtros centrífugos.

Diferentes aplicações exigem diferentes níveis de qualidade do ar pelo que o tipo de secador e a utilização ou não de filtros para remoção de óleos e partículas deve ser escolhido tendo em conta a finalidade do ar comprimido. A qualidade do ar comprimido é descrita segundo a norma ISO8573.1:2001 que define classes de pureza, para cada tipo de contaminante. Na Tabela 1 apresentam-se os valores de pureza correspondentes a cada classe para os contaminantes vapores de água e água líquida.

Tabela 1 - Classes de pureza do ar comprimido relativamente à água.

Classe	Vapor de água (ponto de orvalho, °C)	Água líquida (g·m ⁻³)
1	-70	-
2	-40	-
3	-20	-
4	3	-
5	7	-
6	10	-
7	-	0,5
8	-	5
9	-	10

Para além destas nove classes pode ainda ser definida, entre o utilizador e o fornecedor do equipamento de secagem de ar, a classe 0, quando é necessário ar comprimido com maior pureza que a correspondente à classe 1. As medições de pureza são feitas de acordo com as normas ISO8573.3 e ISO8573.9 para vapor de água e água líquida, respectivamente. No Anexo 1 são abordados alguns conceitos associados à humidade e secagem de ar.

2.2. Comparação entre tecnologias

De seguida apresenta-se uma descrição sucinta dos principais processos de separação passíveis de serem utilizados na secagem de ar comprimido e respectiva comparação.

Adsorção com modulação de pressão

O processo de adsorção com modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption* - PSA) é um processo de separação que depende da diferença de afinidade dos componentes de uma mistura gasosa com um adsorvente. Esta diferença de afinidade depende da diferença do equilíbrio de adsorção dos componentes da mistura. Os processos de adsorção podem ser divididos em dois estágios: adsorção e dessorção. Durante a adsorção o componente com maior afinidade com o adsorvente utilizado é adsorvido, diminuindo assim a sua

concentração na mistura. Durante a dessorção o componente adsorvido é removido do adsorvente, permitindo a sua reutilização num novo estágio de adsorção. A dessorção é conseguida pela diminuição da pressão total do sistema. O processo de PSA decorre em condições aproximadamente isotérmicas. Para não haver contaminações do produto final a alimentação à coluna é sempre terminada antes de ocorrer a cedência do componente mais adsorvido.

Adsorção com modelação da temperatura

Os processos de adsorção com modelação da temperatura (*Temperature Swing Adsorption* - TSA) baseiam-se na variação cíclica da temperatura do leito de adsorvente em vez da variação da pressão, observada nos processos de PSA. A adsorção ocorre a baixas temperaturas enquanto a regeneração do adsorvente ocorre a temperaturas altas.

Processos de separação por membranas

Estes processos baseiam-se na diferença de velocidades de permeação de componentes através de uma membrana selectiva. A membrana é o factor que mais afecta a eficiência do processo e, idealmente, deve ter alta selectividade e alta permeabilidade. No entanto, os materiais com alta selectividade têm normalmente baixa permeabilidade, e vice-versa, por isso é necessário encontrar um compromisso de acordo com a situação. Uma vez que o fluxo varia inversamente com a espessura da membrana, é proveitoso ter uma membrana mais fina quanto possível. Por outro lado, a membrana tem que ser suficientemente espessa para suportar as pressões a ela aplicadas e não sofrer rupturas.

A principal vantagem do PSA, relativamente a outros tipos de processos de adsorção como o TSA, reside no facto de a pressão poder ser alterada muito mais rapidamente que a temperatura, o que permite ciclos mais rápidos e, consequentemente, maior produção para a mesma quantidade de adsorvente. Como desvantagem tem o facto de não ser aconselhável quando a adsorção é muito forte, já que são necessárias pressões muito baixas para efectuar a dessorção, o que acarreta maiores custos. Nestes casos o TSA é preferível. O processo de PSA possibilita a recuperação do componente menos adsorvido com elevado grau de pureza, no entanto, como parte do produto é utilizado para assistir na dessorção, a fracção da corrente de alimentação que é recuperada como produto puro é baixa. Por este motivo, o PSA é principalmente vantajoso quando a alimentação é barata, como é o caso do ar (Ruthven et al., 1994; Barkley, 1989). O processo de TSA é usado como alternativa ao PSA em sistemas em que a variação de pressão não é suficiente para

efectuar a dessorção. Tem como principais desvantagens o elevado consumo de energia causado pelas variações de temperatura necessárias, os tempos de ciclo longos e o envelhecimento térmico do adsorvente (Ruthven et al., 1994).

Os processos de separação por membranas, embora sejam uma tecnologia diferente do PSA, podem ser usados para as mesmas aplicações e são economicamente competitivos com os processos de PSA. Os secadores de membranas são muito duráveis, não possuem peças móveis e operam silenciosamente. No entanto, para caudais elevados, os custos de um secador de membranas aumentam bastante. Por este motivo os processos de separação por membranas são vantajosos apenas para caudais baixos enquanto o PSA é melhor em maior escala (Ruthven et al., 1994).

2.3. Adsorção

A adsorção é um processo físico através do qual as moléculas de um gás ou líquido são retidas na superfície de um sólido como consequência das forças superficiais entre as moléculas de ambas as substâncias (forças de Van Der Waals). Num secador, a capacidade de adsorção depende das características do adsorvente, da composição do fluido, do tipo e do tempo de contacto, da pressão de operação e da temperatura a que ocorre o processo. O equilíbrio de adsorção é descrito por isotérmicas que representam a quantidade adsorvida em função da pressão ou concentração do soluto, a temperatura constante. A isotérmica de adsorção do vapor de água é normalmente do tipo I ou II, segundo a classificação de Brunauer apresentada na Figura 1, sendo que a baixas concentrações é de tipo I.

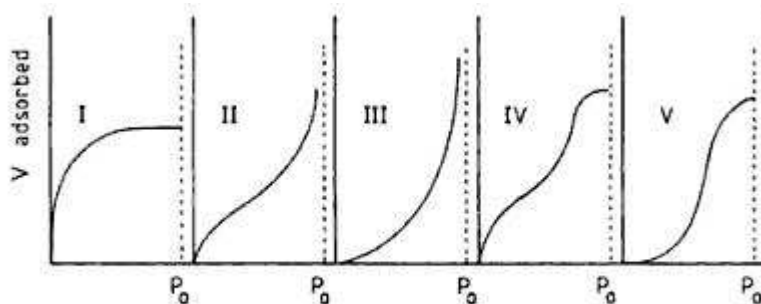


Figura 1 - Tipos de isotérmicas segundo a classificação de Brunauer (adaptado de Thomas, 1997).

De acordo com a forma das isotérmicas, o equilíbrio de adsorção pode ser classificado como linear, favorável ou desfavorável (Figura 2).

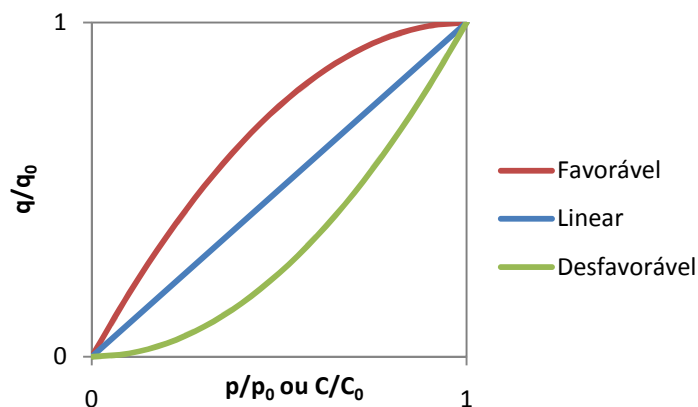


Figura 2 - Classificação do equilíbrio de adsorção segundo a isotérmica.

Esta classificação baseia-se na transferência de massa da fase fluida para a fase adsorvida durante o estágio de adsorção. Como a dessorção é o processo inverso da adsorção, uma isotérmica favorável na adsorção é desfavorável na dessorção. O tipo de equilíbrio afecta o perfil de concentração à saída de uma coluna de PSA. No caso da secagem do ar uma isotérmica favorável causa uma onda compressiva no perfil de concentração uma vez que a velocidade da frente aumenta com o aumento da concentração e o perfil tende para um choque. Por outro lado, uma isotérmica desfavorável causa uma onda de concentrações dispersiva, ou seja, a velocidade da onda diminui com o aumento da concentração. Por último, se a isotérmica for linear a velocidade da onda é independente da concentração (onda simples).

2.3.1. Adsorventes

A escolha do adsorvente influencia todos os aspectos do projecto de uma unidade de PSA. Os adsorventes podem ser classificados como selectivos ao equilíbrio de adsorção ou selectivos à cinética. A maioria dos processos de PSA são guiados pelo equilíbrio, ou seja, a selectividade depende da diferença entre os equilíbrios de adsorção dos componentes. Os processos selectivos à cinética dependem da diferença das velocidades de adsorção dos componentes. De seguida são apresentadas as principais características dos adsorventes mais utilizados.

Zeólitos

Os zeólitos, ou peneiros moleculares, são alumino-silicatos cristalinos de elementos alcalinos ou alcalino-terrosos tais como sódio, potássio e cálcio. Apresentam microporos que são canais intracristalinos de dimensões determinadas pela estrutura cristalina e

demonstram, assim, uma distribuição de tamanho de poros muito apertada. Quando são formados os canais intracristalinos encontram-se cheios de água mas com aquecimento moderado a água pode ser removida sem danificar a estrutura. Este processo deixa os canais, com uma área superficial combinada bastante elevada, disponíveis para adsorver água. Sob condições favoráveis, este processo de remoção e adsorção de água pode ser repetido indefinidamente. As unidades estruturais primárias dos zeólitos são tetraedros de silício e alumínio, SiO_4 e AlO_4 . Estas unidades formam poliedros e a sua estrutura (cúbica, hexagonal, octogonal) determina o tipo do zeólito. Os zeólitos dos tipos A, X e Y são os mais usados para processos de adsorção (Yang, 2003).

Sílica

A sílica gel é um adsorvente selectivo ao equilíbrio formado sob a forma de um precipitado coloidal quando um silicato solúvel é neutralizado com ácido sulfúrico. A sílica gel não retém vapor de água tão fortemente como outros adsorventes o que faz com que seja mais fácil de regenerar. Possui grande capacidade de adsorção, conferida pela sua elevada porosidade e causa baixas quedas de pressão devido a uma boa distribuição dos tamanhos das partículas (entre 2 - 5 mm) (PSA Plants). Não é muito utilizada em processos de PSA devido à sua baixa resistência física. Os repetidos ciclos de pressurização e despressurização causam tensão no material adsorvente podendo acabar por desgastá-lo ou danificá-lo. A sílica BASF KC-Trockenperlen® WS é uma excepção pois possui uma elevada resistência mecânica e térmica. Este factor, aliado a uma elevada capacidade de adsorção, faz com que seja um adsorvente bastante interessante para processos de secagem de ar.

Alumina

A alumina é um dos sólidos com maior afinidade com a água e é por isso utilizada na indústria principalmente em secadores de gases. O termo alumina activada refere-se a hidratos de alumina desidratados, ou parcialmente desidratados, cristalinos e amorfos. É também um adsorvente selectivo ao equilíbrio. A sua elevada área superficial, em conjunto com uma boa distribuição de tamanho de poros conferem à alumina uma elevada capacidade de adsorção de água que se pode traduzir em menores quantidades de adsorvente necessárias. Para além disso causa baixas quedas de pressão na coluna o que permite a distribuição do gás por toda a coluna (PSA Plants). Deste grupo de adsorventes pode destacar-se a alumina F-200, apresentada na Figura 3, que é uma alumina activada direccionada para o uso em secadores de gases. Tem uma elevada capacidade de adsorção de água e permite obter ar comprimido com pontos de orvalho muito baixos.



Figura 3 - Alumina Activada F-200 1/8" da marca Caldic.

2.4. Secadores de PSA

Uma das principais aplicações da tecnologia de PSA é a secagem do ar, para além da geração de O_2 e N_2 . Para esta função as unidades de PSA são normalmente constituídas por duas colunas, de modo a permitir a produção contínua de ar seco. Enquanto uma coluna está no estágio de adsorção (realizado a pressão elevada) a segunda está no estágio de regeneração (realizado a baixa pressão).

A definição da qualidade necessária para o produto é o principal requisito para o dimensionamento de uma unidade. A optimização do ciclo de operação assenta, por isso, na minimização do caudal de purga, face à qualidade do produto desejada. Segundo Ruthven et al., uma vez que o processo ocorre em condições aproximadamente adiabáticas a conservação do calor de adsorção é um factor importante a ter em conta para o dimensionamento da unidade. Assim, o leito de adsorvente deve ser suficientemente longo para permitir conter a frente de temperatura na coluna. Na regeneração do adsorvente é utilizada uma purga em contra corrente com uma fracção da corrente de produto. O calor de adsorção retido permite aquecer o gás de purga reduzindo a quantidade necessária. Se a frente de transferência de calor sair da coluna, parte do calor de adsorção é perdido sob a forma de calor sensível na corrente de produto, aumentando a quantidade de purga necessária e diminuindo a eficiência do processo. Como a frente de transferência de calor é mais rápida que a frente de concentração, o comprimento do leito de adsorvente é determinado pela necessidade de manter a onda de calor na coluna (Ruthven et al.). Devido às diferentes velocidades de propagação das frentes, apenas a parte inferior do leito participa no processo de adsorção enquanto o restante funciona apenas como um permutador de calor. O diâmetro da coluna deve ser definido de acordo com a produção

necessária e tendo em conta que a velocidade do fluxo ascendente não se deve aproximar da velocidade de fluidização do leito, sob o risco de danificar o adsorvente. Normalmente a velocidade não deve ultrapassar 75% da velocidade mínima de fluidização. Para o fluxo descendente são possíveis velocidades mais elevadas (White; Barkley, 1989). O diâmetro da coluna também influencia a perda de carga uma vez que diâmetros mais baixos causam velocidades maiores dentro da coluna. Outro factor determinante na queda de pressão é o tamanho das partículas de adsorvente. Quanto menor as partículas maior é a queda de pressão na coluna (Ruthven et al., 1994).

Uma unidade de PSA é avaliada de acordo com a qualidade e recuperação do produto e a produtividade do adsorvente. Para além destes três factores são também importantes os requisitos energéticos para a sua operação, o tamanho e a fiabilidade dos componentes. A qualidade do produto é determinada pelo ponto de orvalho. A recuperação mede a quantidade de um componente na corrente de produto dividida pela quantidade do mesmo componente na corrente de alimentação. A produtividade do adsorvente mede a quantidade de alimentação processada por quantidade de adsorvente e por unidade de tempo. Yang (1997) refere que, para uma separação, com uma predeterminada pureza do produto, os requisitos energéticos são normalmente proporcionais à recuperação enquanto o tamanho do leito de adsorvente é inversamente proporcional à produtividade do adsorvente.

2.5. Ciclos

Qualquer ciclo de PSA pode ser dividido nas seguintes etapas (Ruthven et al., 1994):

1. Pressurização;
 - Realizada com a alimentação à entrada, enriquecendo a espécie menos adsorvida à saída da coluna;
 - Realizada com refinado pela saída, para tornar a frente de concentração mais abrupta. Leva a um aumento da purga e recuperação do refinado.
2. Adsorção a alta pressão;
 - Produto retirado a pressão constante (refinado sai a pressão elevada);
 - A pressão da coluna pode descer à medida que é retirado produto, obtendo-se uma elevada recuperação da espécie menos adsorvida, saindo o produto a baixa pressão.
3. Despressurização;

- Realizada em contracorrente e a baixa pressão quando se pretende refinado com alta pureza;
 - Realizada em cocorrente e a uma pressão intermédia antes da despressurização em contracorrente quando se pretende recuperar o extracto também com alta pureza;
4. Dessorção a baixa pressão;
 - Realizada em contracorrente com purga de produto, o que melhora a pureza mas diminui a recuperação.
 5. Equalização de pressão;
 - Nesta etapa as colunas de alta e baixa pressão são ligadas e o sistema fica todo à mesma pressão conservando energia.

2.5.1. Ciclo Skarstrom

Um dos primeiros ciclos a serem utilizados foi o ciclo de Skarstrom que foi desenvolvido para separações selectivas ao equilíbrio e para quando se pretende obter o componente menos adsorvido com elevada pureza. Utiliza duas colunas e compreende as seguintes etapas:

1. Pressurização;
2. Adsorção;
3. Despressurização em contracorrente;
4. Purga em contracorrente.

Enquanto uma coluna é pressurizada com a alimentação (etapa 1), a segunda coluna está a ser despressurizada até à pressão atmosférica (etapa 3). De seguida, é fornecida alimentação a alta pressão à primeira coluna. O componente mais fortemente adsorvido é retido enriquecendo a corrente de gás nos restantes componentes que saem da coluna a uma pressão ligeiramente inferior à de entrada (etapa 2). Parte da corrente é retirada como produto, enquanto a restante é utilizada para purgar a segunda coluna que foi anteriormente despressurizada (etapa 4). A partir daqui a primeira coluna sofre os mesmos passos que a segunda coluna sofreu inicialmente. Simplificando, enquanto uma coluna está na etapa 1 de pressurização a outra está na etapa 3, a ser despressurizada. Este ciclo permite a produção contínua de gás puro (Ruthven et al., 1994; Skarstrom, 1960). A Figura 4 pretende representar o estado de uma unidade de PSA em determinado momento do ciclo.

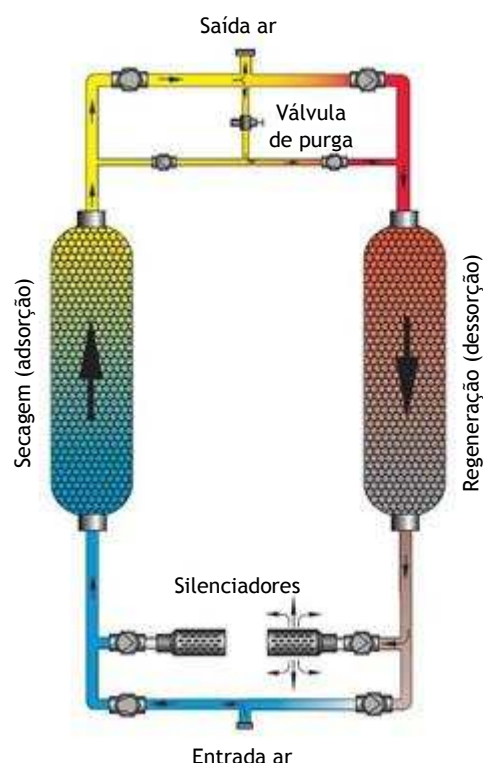


Figura 4 - Sistema de PSA com duas colunas (adaptado de catálogo domnick hunter).

Um dos primeiros melhoramentos aplicados ao ciclo de Skarstrom foi a introdução da etapa de equalização de pressão (Berlin, 1963). Depois da primeira coluna ser purgada e da segunda coluna ter completado o estágio de adsorção a alta pressão, ambas são ligadas para equalizar a pressão. Assim a primeira coluna é parcialmente pressurizada com o gás que sai da segunda coluna, conservando energia, uma vez que o gás perdido na despressurização é reduzido.

2.5.2. Ciclo de baixa pulsação (*low-pulse*)

O ciclo de baixa pulsação é semelhante ao ciclo de Skarstrom mas possui algumas diferenças que se revelam benéficas à operação de uma unidade de secagem de ar. Num PSA a operar com este ciclo, enquanto uma coluna é alimentada com ar de forma a permitir a adsorção da humidade, a segunda coluna é regenerada. Algum tempo antes do fim da etapa de produção da primeira coluna, a válvula de saída da segunda coluna fecha e esta vai sendo pressurizada com a purga da primeira coluna. Quando o ar começa a ser alimentado à segunda coluna, para iniciar a etapa de produção, esta já se encontra parcial ou totalmente pressurizada. Por este motivo, a variação de pressão sofrida pelo adsorvente é mais suave o que permite proteger o leito de adsorvente e aumentar a sua durabilidade.

2.6. Influência da temperatura e pressão de operação

A adsorção é um processo exotérmico, por isso, a temperatura no interior das colunas de um sistema de PSA tende a aumentar durante o estágio de adsorção. Temperaturas mais elevadas são desfavoráveis à adsorção uma vez que a capacidade de adsorção do leito de adsorvente diminui. Em unidades de pequenas dimensões este fenómeno é desprezável dado que o calor produzido é facilmente dissipado pelas paredes das colunas. No entanto, em unidades de maiores dimensões, este fenómeno torna-se relevante uma vez que devido ao seu tamanho, espessura das paredes e maior quantidade de calor libertado, a temperatura nas colunas pode subir consideravelmente, prejudicando o processo de adsorção e, consequentemente, diminuindo a produtividade da unidade. Da mesma forma, é de esperar que a operação a temperaturas ambientes mais elevadas cause uma descida na qualidade do produto.

A pressão de operação de uma unidade de secagem de ar é definida tendo em conta a capacidade do sistema de compressão que fornece o ar comprimido ao secador e os requisitos dos equipamentos ou processos receptores do ar seco. Tem um efeito importante no processo, uma vez que afecta o mecanismo de transporte de massa, a selectividade da adsorção e o tempo necessário para pressurizar/despressurizar a unidade (Mendes et al., 2000). Para além disso uma razão de pressões elevada, entre os estágios de adsorção e dessorção, permite a utilização de uma menor fracção de ar seco, para efeitos de regeneração. Quando a razão de pressões é baixa é necessário um maior caudal de purga e por isso a recuperação do secador é menor (White; Barkley, 1989).

2.7. Revisão de artigos e patentes

De seguida é feita uma revisão de artigos e patentes relativos a equipamentos de secagem de ar ou processos de adsorção com modelação da temperatura.

No artigo *Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds* de Rege et al. (2001) são estudadas e comparadas as capacidades de purificação do ar (remoção de dióxido de carbono, vapor de água e metano) de sistemas de PSA usando um chabazite (zeólito natural), zeólito 13X e alumina activada. Foram também comparados os desempenhos, usando apenas um adsorvente e duas camadas de diferentes adsorventes. Concluiu-se que um leito de adsorvente composto por duas camadas, alumina activada e zeólito 13X, permitia os melhores desempenhos. Verificou-se também que a relação

óptima zeólito/alumina pode ser determinada com base nas condições de operação de modo a obter um mínimo de impurezas no produto.

No artigo *Analysis of Nonisobaric Steps in Nonlinear Bicomponent Pressure Swing Adsorption Systems. Application to Air Separation* de Mendes et al. (2000) analisa-se os efeitos da pressão nos sistemas de PSA. Os resultados foram obtidos para uma unidade de PSA a realizar um processo de separação bi-componente guiado pelo equilíbrio e tendo em conta dados experimentais do processo de separação de oxigénio do ar em zeólito 5A. Concluiu-se que maiores velocidades de pressurização aumentam a dispersão nas colunas, o que leva à diminuição da recuperação e pureza do produto. Por outro lado, verificou-se que a velocidade de diminuição de pressão na etapa de despressurização não influencia a pureza e recuperação do produto. A pressão de operação tem um efeito importante uma vez que afecta o mecanismo de transporte de massa, a selectividade de adsorção, as velocidades de pressurização/despressurização e a fracção de produto usada na purga. Dependendo das condições de operação, pode ser encontrada uma pressão de operação que optimiza a recuperação e pureza do produto.

No artigo *Pressure Swing Adsorption Processes: Intraparticle Diffusion/Convection Models* de Zuping et al. (1993) são estudados os efeitos de várias variáveis de operação no desempenho de um sistema de PSA com três etapas e uma coluna, avaliado de acordo com a recuperação e pureza do produto. Segundo este artigo, uma diminuição no tamanho das partículas e um aumento na permeabilidade das partículas, melhoram o desempenho do sistema, uma vez que assim os resultados dos modelos de difusão intraparticular e difusão/convecção se aproximam dos resultados do modelo de equilíbrio (limite óptimo teórico). O desempenho também pode ser melhorado se forem usadas maiores razões de pressões ou adsorventes com maiores capacidades de adsorção.

No artigo *Measurement and Modeling of Water Vapor Adsorption on Zeolite 4A* de Gorbach et al. (2003) é examinada a adsorção de vapor de água no zeólito 4^a e são medidas as isotérmicas para várias pressões. É determinado um modelo simples para a adsorção de vapor de água em zeólito 4A, baseado na pressão, temperatura e fracção molar de água e contendo apenas um coeficiente cinético facilmente determinado experimentalmente.

No artigo *Sorbents for air prepurification in air separation* Rege et al. (2000) estuda as características de adsorção do zeólito 13X, da alumina activada (γ -Al₂O₃) e do zeólito natural clinoptilolite e suas formas K⁺-clinoptilolite e Ca²⁺-clinoptilolite com vista a

remoção de impurezas do ar como vapor de água e dióxido de carbono. Concluiu-se que a alumina activada e K^+ -clinoptilolite eram ideais para a remoção de humidade até concentrações de 100ppm. Um adsorvente usado para esta função deve também ter uma baixa capacidade de adsorção para os principais componentes do ar, O_2 e N_2 , que foi o caso dos adsorventes alumina activada e Ca^{2+} -clinoptilolite.

A patente US2944627, *Method and apparatus for fractioning gaseous mixtures by adsorption* de Skarstrom foi, em 1960, uma das primeiras patentes na área do PSA e está relacionada com a separação de componentes de misturas gasosas de entre os quais a remoção de vapor de água, oxigénio ou nitrogénio do ar para obter ar seco, ar rico em nitrogénio ou ar rico em oxigénio, respectivamente. Tem como objectivo a criação de um sistema de adsorção capaz de: remover água do ar sem necessidade de recorrer a fornecimento de calor; minimizar os custos da operação através do baixo requerimento em adsorvente; recuperar oxigénio e nitrogénio do ar sem necessidade de liquefacção; separar uma mistura gasosa em várias correntes em que cada uma é rica num determinado componente. Sugerem-se como adsorventes, dependendo da aplicação, carbono activado, alumina, sílica gel, algodão, vários óxidos metálicos e zeólitos.

A patente US3280536, *Method for providing an oxygen-enriched environment* de Berlin em 1963, já mencionada anteriormente, apresentou o primeiro melhoramento à patente de Skarstrom tendo introduzido no ciclo de PSA uma etapa de equalização de pressão.

A patente US4249915, *Removal of water and carbon dioxide from air* de Sicar e Kratz em 1979, apresenta um sistema para remover água e dióxido de carbono do ar em que a corrente de ar passa por duas colunas diferentes. Na primeira coluna, onde opera um ciclo de PSA, a água é removida enquanto na segunda coluna é removido o dióxido de carbono através de um ciclo de TSA. A primeira coluna usa adsorventes como alumina, sílica gel ou zeólitos 5A ou 13X enquanto a segunda utiliza adsorventes selectivos ao CO_2 como zeólitos 5A ou 13X.

Na patente US4605425, *Heaterless dryer having variable cycle* de Verrando et al. em 1986 descreve-se um processo de PSA particularmente direccionado para secagem de ar e de outros gases. Possui duas colunas de adsorvente e sensores dieléctricos inseridos em cada coluna para monitorizar o avanço das frentes de humidade e determinar se uma purga é necessária no fim de cada etapa de adsorção. A duração da etapa de adsorção é

aumentada quando o sistema verifica que não está a ser necessária purga, ou está a ser necessária pouco frequentemente. De modo semelhante a duração da etapa de adsorção é reduzida se a purga for necessária muito frequentemente.

Na patente GR3015165, *Improved air separation pressure swing adsorption process* de Leavitt em 1995 apresenta-se um processo de PSA capaz de utilizar razões baixas de pressões para a adsorção e dessorção e obter elevados factores de separação para o nitrogénio e oxigénio do ar utilizando, para isso, adsorventes especiais para funcionar nestas condições. A utilização de baixas razões de pressão permite a utilização de equipamentos simples e baratos como ventiladores em vez de compressores. No entanto baixas razões de pressão baixam a recuperação do produto e por isso é necessário utilizar adsorventes capazes de adsorver selectivamente o nitrogénio com um elevado factor de separação e também capazes de dessorver o nitrogénio rapidamente à pressão mais baixa. Descobriu-se que para este processo são desejáveis de utilizar como adsorventes o zeólito 13X e as formas do zeólito LiX.

Na patente EP0925820A2, *Pressure swing adsorption air purifier* de Schaub e Leavitt em 1999 apresenta-se um sistema de purificação de ar e outros gases (remoção de água, dióxido de carbono e hidrocarbonetos). O sistema consiste na utilização de um permutador de calor integrado usado em conjunção com a unidade de PSA de modo a permitir que os efeitos benéficos do arrefecimento atingidos na dessorção da água sejam transferidos para o ar contaminado, durante a etapa de adsorção.

Na patente US2005199124, *Device and method for removing water and carbon dioxide from a gas mixture using pressure swing adsorption* de Little e Spektor em 2005 (Little; Spektor, 2005) descreve-se um sistema de PSA capaz de remover água e dióxido de carbono de uma mistura gasosa. O método de operação consiste na passagem da corrente na primeira coluna, produzindo uma corrente seca com pouca água e CO₂. Parte da corrente é expandida com a redução de pressão e passa em contracorrente na segunda coluna produzindo uma corrente húmida e com elevado conteúdo de CO₂. As colunas contêm um composto adsorvente constituído por um material capaz de adsorver a água combinado com outro adsorvente capaz de adsorver o dióxido de carbono. A utilização deste adsorvente combinado reduz a purga necessária no PSA.

2.8. Benchmark

Sendo que um dos objectivos deste trabalho fornecer informação relevante sobre a possibilidade de comercialização de um sistema de secagem de ar comprimido, apresentam-se, de seguida, as principais características de sistemas de secagem de ar por PSA já existentes no mercado:

Deltech Euro-dry 36

- Prefilters e afterfilter integrados;
- Ciclo: 120 s de produção, 25 s de pressurização e 95 s de regeneração;
- Ponto de orvalho: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$; pressão operação: 7 barg; temperatura ar entrada: 35°C ; caudal: $102,8\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; produtividade: $2,40\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Parker Moduflex Dry Air System

- Invólucro de alumínio, pré-filtração integrada, controlo electrónico, silenciador, adsorvente fornecido em cartuxos;
- Ponto de orvalho: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$; pressão operação: 4-12 barg; temperatura ar entrada: $1,5\text{-}50\text{ }^{\circ}\text{C}$; caudal: 5,1 a $34,0\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.

Donaldson Ultrapac

- Prefilters, afterfilter, válvula de condensado automática e silenciador;
- Adsorvente fornecido em cartuxos reduzindo a abrasão e facilitando a manutenção;
- Temperatura ar entrada: $3\text{-}50\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressão de operação: 4,1-15,5 barg; ponto de orvalho: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$; caudal: 5,1 a $101,9\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.

O'Keefe Standard Air Dryer System

- Filtros, válvula de condensado automática;
- Usa zeólito como adsorvente o que permite pontos de orvalho até $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Pressão entrada: 5,5-8,6 barg, temperatura máxima entrada: $125\text{ }^{\circ}\text{C}$; caudal: 3,4 a $22,1\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; caudal de purga igual a aproximadamente 17 % do caudal entrada.

Deltech SPX Desiccant Compressed Air Dryer

- Alumina activada como adsorvente.
- Temperatura ambiente: $5\text{-}50\text{ }^{\circ}\text{C}$; pressão operação: 7 barg, ponto de orvalho à pressão operação: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, caudal: $160\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; produtividade: $2,86\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Atlas Copco Série CD

- Prefilters e afterfilter integrados;
- Pressão de operação: 4 a 16 barg, temperatura ar entrada: 35 °C, ponto de orvalho à pressão operação: -40 a -70 °C, caudal: 7,2-3780 m³·h⁻¹.

3. Secador de ar comprimido

3.1. Estrutura e funcionamento do secador

Foi montada uma unidade de PSA com o objectivo de estudar o funcionamento e desempenho de um secador de ar, capaz de produzir ar seco com um ponto de orvalho de - 40 °C. Tendo em conta a experiência da empresa com vários adsorventes foi escolhido como adsorvente a Alumina Activada F-200 1/8" Caldic. O enchimento das duas colunas foi efectuado como esquematizado na Figura 5.

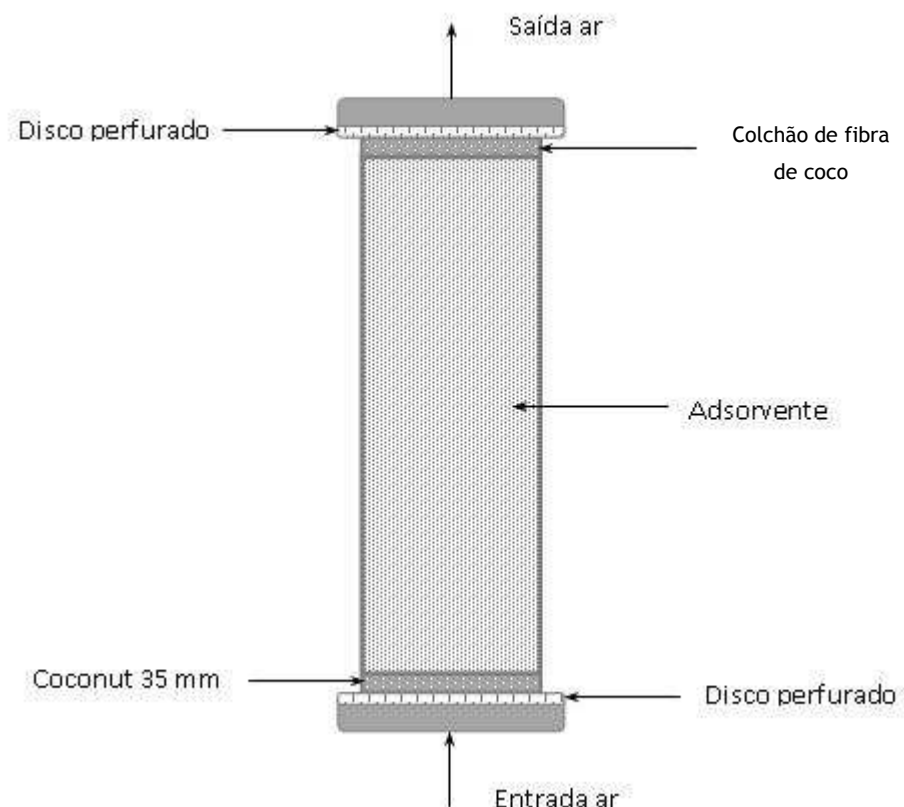


Figura 5 - Esquema do interior de uma coluna.

Na zona inferior e superior da coluna é colocado um disco perfurado e um colchão de fibra de coco. Este conjunto promove uma melhor distribuição quer do caudal de ar comprimido, que entra na parte inferior da coluna durante a alimentação, quer do caudal de purga, que entra na parte superior para assistir na regeneração. Evita também o afunilamento do caudal de ar à saída da coluna. Para além disso, amortece o impacto causado pelos caudais de ar a elevada pressão que entram na coluna, permitindo proteger o leito e contribuindo para um maior tempo de vida do adsorvente. Na Tabela 2 apresentam-se valores da massa de adsorvente (m_a) e volume (V) das colunas utilizadas.

Tabela 2 - Massa de adsorvente e volumes das colunas.

Coluna	m_a (kg)	V (dm ³)
B01	24,9	30,7
B02	24,4	30,4

Com base nos dados da Tabela 2 foi possível calcular que massa volúmica do leito (ρ_b) é de 806 kg·m⁻³ e a porosidade do leito (ε) é 0,395.

As colunas representam apenas uma pequena parte da unidade de PSA. Na figura seguinte é apresentado o diagrama do circuito pneumático do secador de ar em estudo.

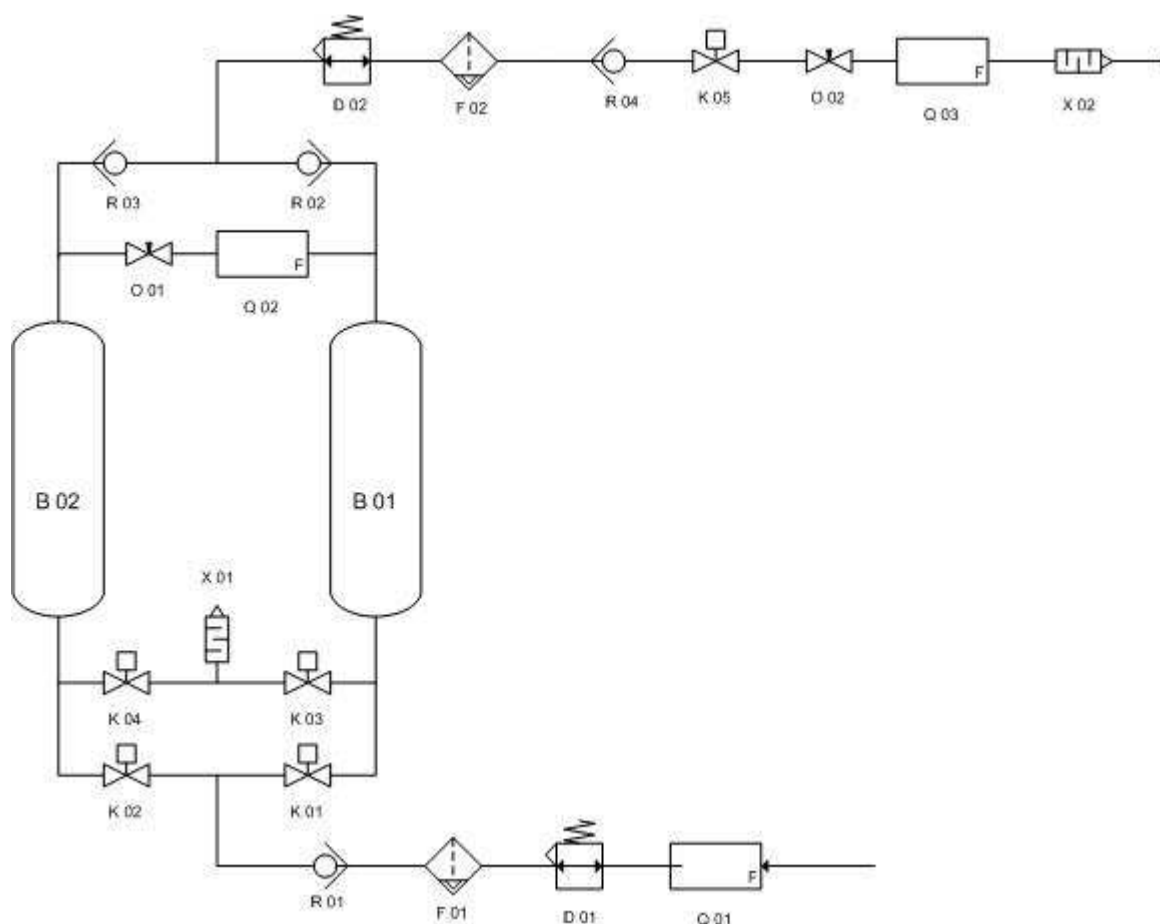


Figura 6 - Diagrama do circuito pneumático do secador.

A montante do caudalímetro Q 01 encontra-se a secção de alimentação, constituída pelo compressor, secador de refrigeração e tanques de armazenamento, que fornecem o ar comprimido ao secador. Neste caso, como se pretende apenas estudar e otimizar o desempenho do secador, o ar seco que sai da unidade de PSA é enviado para a atmosfera através do silenciador X 02. Num cenário de produção, o ar seco produzido por esta

unidade seria armazenado ou enviado directamente para o equipamento receptor, para posterior utilização. O ponto de orvalho do ar seco é medido através de um higrómetro. Na Tabela 3 são descritos os principais componentes do secador PSA.

Tabela 3 - Descrição dos principais componentes do secador.

Referência	Descrição	Especificações
B 01	Coluna	V $\approx$ 30 L, G 1"
B 02	Coluna	V $\approx$ 30 L, G 1"
D 01	Manorredutor	Pressão: 0,5-8,3 barg, G 1,5"
D 02	Manorredutor	Pressão: 0,5-8,3 barg, G 1"
F 01	Filtro submicrónico	AFS 570, P _{máx} = 16 barg, G 1,5"
F 02	Filtro submicrónico	AFS 432, P _{máx} = 16 barg, G 1,5"
K 01	Válvula pneumática ON/OFF	P _{máx} = 16 barg, G 1"
K 02	Válvula pneumática ON/OFF	P _{máx} = 16 barg, G 1"
K 03	Válvula pneumática ON/OFF	P _{máx} = 16 barg, G 1"
K 04	Válvula pneumática ON/OFF	P _{máx} = 16 barg, G 1"
K 05	Válvula pneumática ON/OFF	P _{máx} = 16 barg, G 1"
O 01	Válvula agulha	P _{máx} = 10 barg, G 1"
O 02	Válvula agulha	P _{máx} = 10 barg, G 1"
Q 01	Caudalímetro	Caudal: 150-3000 L·min ⁻¹ , G 1"
Q 02	Caudalímetro	Caudal: 150-3000 L·min ⁻¹ , G 1"
Q 03	Caudalímetro	Caudal: 150-3000 L·min ⁻¹ , G 1"
R 01	Válvula anti-retorno	P _{máx} = 16 barg, G 1"
R 02	Válvula anti-retorno	P _{máx} = 16 barg, G 1"
R 03	Válvula anti-retorno	P _{máx} = 16 barg, G 1"
R 04	Válvula anti-retorno	P _{máx} = 16 barg, G 1"
X 01	Silenciador	P _{máx} = 10 barg, G 1"
X 02	Silenciador	P _{máx} = 10 barg, G 1"

Na Figura 7 apresenta-se uma fotografia da unidade utilizada. No canto inferior esquerdo da imagem encontra-se a linha de entrada constituída pelo caudalímetro, manorredutor, filtro e válvula anti-retorno. Do lado direito vêem-se as colunas tal como a linha de purga (topo). No canto superior esquerdo encontra-se a linha de saída constituída por um manorredutor, filtro, válvula anti-retorno, válvula ON/OFF, válvula de agulha, tubo para pilotagem, caudalímetro e silenciador.



Figura 7 - Secador de ar comprimido.

Para além do adsorvente também a pressão de operação foi definida à partida como sendo 7 barg. Na Tabela 4 esquematiza-se o funcionamento da unidade, posição das válvulas ON-OFF e estado das colunas, durante um ciclo. Tomando como exemplo a situação em que a coluna B 01 está em etapa de produção, o ar que entra no secador, encontrando apenas a válvula K 01 aberta, é conduzido para a coluna B 01 onde a água presente no ar é adsorvida. Parte do ar seco que sai da coluna passa na válvula O 01 e é usado para dessorver e arrastar, através da válvula K 04, a água que ficou adsorvida na coluna B 02 durante o ciclo anterior. Quando esta válvula fecha, ainda durante a etapa de produção na primeira coluna, a coluna B 02 começa a pressurizar, devido ao caudal de ar seco que continua a entrar na coluna mas que não consegue sair. Quando a etapa de

produção da coluna B 01 termina, as válvulas K 01 a K 04 trocam de posição e a coluna B 02 começa a produzir ar seco enquanto a coluna B 01 começa a ser limpa.

Tabela 4 - Funcionamento da unidade de PSA durante um ciclo.

Válvulas ON-OFF abertas	Coluna B 01	Coluna B 02
K 01 ; K 04 ; K 05	Produção	Regeneração
K 01 ; K 05	Produção	Pressurização com purga
K 02 ; K 03 ; K 05	Regeneração	Produção
K 02 ; K 05	Pressurização com purga	Produção

3.2. Alimentação do secador

Como já foi referido, o sistema de ar comprimido possui um secador de refrigeração, tal como três filtros submicrónicos que permitem remover óleos e partículas que possam existir. Por este motivo, ao ar comprimido que serve de alimentação ao secador de adsorção, já foi retirada alguma humidade e por isso apresenta um ponto de orvalho de -11 °C, que corresponde a 2190 ppm de água e a uma humidade relativa de 5,5 % à temperatura de 25 °C.

3.3. Ciclos de arranque e paragem

Para o arranque e paragem da unidade são necessários ciclos especiais, diferentes do ciclo normal de produção. O arranque do secador deve ser efectuado com a válvula K 05 fechada, ficando o secador a trabalhar sem produção, isto é, todo o ar seco produzido numa coluna é usado na regeneração da outra. Este ciclo pretende garantir que quando a válvula K 05 é aberta, e a produção de ar seco é iniciada, o adsorvente se encontra no melhor estado possível (com a concentração de água adsorvida mais baixa possível). De igual modo ao desligar a unidade esta deve correr, pelo menos, um ciclo com a válvula K 05 fechada antes de ser desligada a alimentação de ar comprimido. A corrente eléctrica do secador só deve ser cortada depois de despressurizada a unidade.

4. Optimização do secador

4.1. Planeamento de experiências

A optimização do secador foi realizada recorrendo a técnicas de planeamento de experiências (*Design of Experiments* - DOE). O planeamento de experiências é uma metodologia sistemática para programar e analisar o trabalho experimental de forma estruturada, organizada e objectiva. Permite obter um modelo de interpolação e encontrar óptimos locais. Este procedimento, e outros também baseados em métodos estatísticos, são cada vez mais utilizados na indústria, já que permitem reduzir os custos e o tempo gasto na tentativa de otimizar processos através das habituais técnicas de tentativa e erro. Existem várias metodologias de DOE sendo que as mais utilizadas são os modelos factoriais e de resposta de superfície. Entre estes dois, a escolha depende principalmente do número de variáveis em estudo.

Para o secador de adsorção foram definidas como variáveis independentes do processo (ou factores) o caudal de purga (Q_{purga}) e a duração da etapa de produção (t_{prod}). A duração da etapa de pressurização (t_{press}) também varia de ensaio para ensaio mas está dependente do caudal de purga e por isso não é definida como factor. Isto acontece pois pretende-se que a duração da etapa de pressurização seja suficiente para permitir atingir a pressão de operação. Como a pressurização é efectuada com a purga, irá demorar mais tempo com caudais de purga mais baixos e será mais rápida com caudais elevados. Pretende-se com isto evitar tanto a ocorrência de tempos de pressurização aquém do necessário, que provoquem um choque de pressão no início da etapa de produção, como tempos de pressurização excessivos, que provoquem o desperdício de tempo de produção.

As respostas do sistema que se pretende otimizar são o ponto de orvalho ($T_{d/f}$) e a recuperação (Rec). Na prática, a resposta do sistema que permite avaliar a recuperação é o caudal de entrada ($Q_{entrada}$). Pretende-se minimizar tanto o ponto de orvalho como o caudal de entrada. Menor ponto de orvalho significa ar mais seco e menor caudal de entrada significa maior recuperação (para o mesmo caudal de saída). Depois de definidos factores e respostas do sistema é necessário definir o domínio, isto é, os limites dos factores entre os quais se pretende efectuar a optimização. Na Tabela 5 apresentam-se os limites dos factores tal como o ponto central do domínio (níveis).

Tabela 5 - Factores e respectivos níveis.

Factores	Mínimo	Centro	Máximo
Caudal de purga ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	160	300	440
Duração etapa produção (s)	130	180	230

O estudo de apenas dois factores permite seguir um modelo factorial completo. Este modelo possibilita a realização de experiências para todas as combinações possíveis de níveis de factores existentes sendo, por isso, o mais conservativo. O número de ensaios requeridos por este modelo é dado pela expressão: $(n^{\circ} \text{ de níveis por factor})^{(n^{\circ} \text{ de factores})}$ (Anderson; Whitcomb, 2000). Como se definem dois factores com três níveis cada, serão necessários 9 ensaios para realizar o modelo factorial completo. A ordem das experiências deve ser aleatória de modo a reduzir a possibilidade de ocorrência de erros causados por qualquer efeito de memória que possa ocorrer. De salientar também que o ponto central do domínio é repetido. Estas replicações vão permitir determinar os erros.

Na Tabela 6 apresentam-se os valores das respostas obtidos experimentalmente para cada combinação de factores. Todas as experiências foram realizadas com um caudal de saída de $1000 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma pressão de entrada de 7 barg, a que corresponde uma pressão de operação nas colunas de 6,3 barg. Inclui-se também na tabela a temperatura ambiente (T_{amb}) a que foram realizados os ensaios já que esta é uma variável que não foi possível controlar e que pode afectar a resposta do sistema.

Tabela 6 - Valores das respostas obtidos para cada combinação de factores.

Q_{purga} ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	t_{prod} (s)	t_{press} (s)	$Q_{entrada}$ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Rec	$T_{d/f}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{amb} ($^{\circ}\text{C}$)
300	130	60	1375	0,73	-38,7	20,9
440	230	50	1480	0,68	-39,9	23,7
160	180	95	1290	0,78	-38,0	23,3
300	180	60	1380	0,72	-38,2	31,2
160	230	95	1290	0,78	-38,0	24,6
160	130	95	1290	0,78	-36,8	28,1
300	230	60	1380	0,72	-38,0	23,5
440	180	50	1480	0,68	-40,5	26,4
300	180	60	1370	0,73	-38,4	26,6
440	130	50	1475	0,68	-40,5	20,1

4.2. Modelo empírico

Depois de determinados experimentalmente os valores das respostas recorreu-se ao software JMP Version 5 para ajustar um modelo empírico aos dados obtidos.

Ponto de orvalho

Ao ponto de orvalho optou-se por ajustar um modelo de segunda ordem. Na tabela seguinte apresenta-se a análise estatística referente a este ajuste.

Tabela 7 - Parâmetros estatísticos do modelo de ajuste do ponto de orvalho.

R²	0,960
Desvio padrão	0,36 °C
Média	-38,70 °C
<i>p</i>(intercepção)	<0,0001
<i>p</i>(<i>Q_{purga}</i>)	0,0008
<i>p</i>(<i>t_{prod}</i>)	0,9158
<i>p</i>(<i>Q_{purga}</i> × <i>t_{prod}</i>)	0,0681
<i>p</i>(<i>Q_{purga}</i>²)	0,0489
<i>p</i>(<i>t_{prod}</i>²)	0,3770

O valor de R^2 é a razão entre a variância explicada pelo modelo e a variância total. Quanto mais próximo de 1, melhor é o ajuste do modelo aos resultados experimentais. Como se pode verificar, o ajuste de segunda ordem consegue representar relativamente bem a resposta do sistema sendo que a resposta prevista pelo modelo apresenta um desvio padrão de apenas 0,36 °C.

Os valores de prova (*p*) representam a probabilidade de o parâmetro a que dizem respeito ser zero. Assim, parâmetros com valores de prova mais baixos são mais significativos. A análise dos valores de prova dos vários coeficientes mostra que o caudal de purga é o factor que mais influencia o ponto de orvalho, uma vez que tanto o parâmetro de primeira e segunda ordem são significativos. Por sua vez, o elevado valor de prova do parâmetro de primeira ordem relativo à duração da etapa de produção, revela que este tem pouca importância e, por isso, poderia ser desprezado. No entanto, por limitação do programa utilizado, a remoção do parâmetro de primeira ordem implicaria a

remoção do parâmetro de segunda ordem e da interacção. Estes dois últimos parâmetros, já são mais significativos pelo que se manteve o parâmetro de primeira ordem no modelo.

A relação entre o ponto de orvalho, caudal de purga e duração da etapa de produção é expressa pela equação 4.1:

$$T_{d/f} = -32,134 - 8,79 \times 10^{-4} Q_{purga} - 0,0529 t_{prod} + 6,43 \times 10^{-5} Q_{purga} t_{prod} - 3,39 \times 10^{-5} Q_{purga}^2 + 9,43 \times 10^{-6} t_{prod}^2 \quad (4.1)$$

De seguida apresenta-se graficamente a dependência do ponto de orvalho com o caudal de purga, para várias durações da etapa de produção (Figura 8), e com a duração da etapa de produção, para vários caudais de purga (Figura 9), no domínio em estudo.

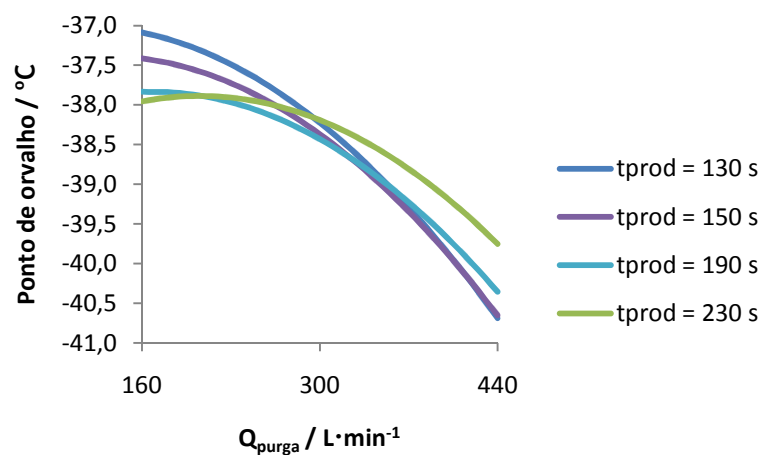


Figura 8 - Dependência do ponto de orvalho com o caudal de purga para diferentes durações da etapa de produção.

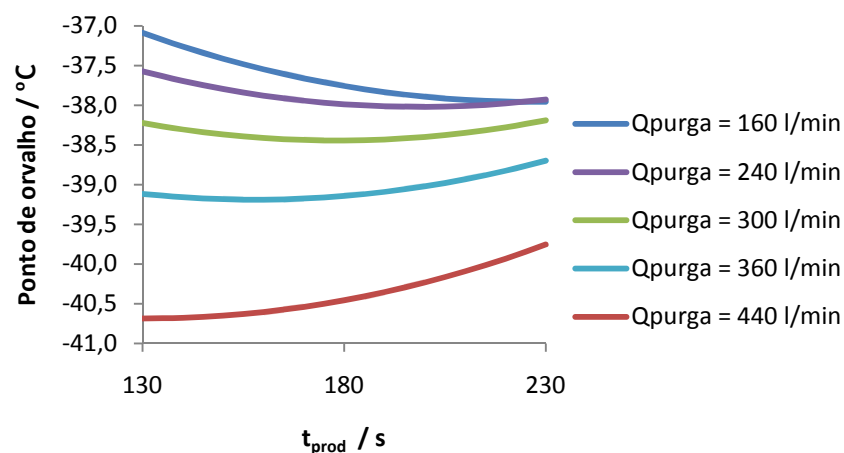


Figura 9 - Dependência do ponto de orvalho com a duração da etapa de produção para diferentes caudais de purga.

A Figura 10 demonstra a superfície de resposta, ou seja, a representação tridimensional da variação do ponto de orvalho com a duração da etapa de produção e o caudal de purga.

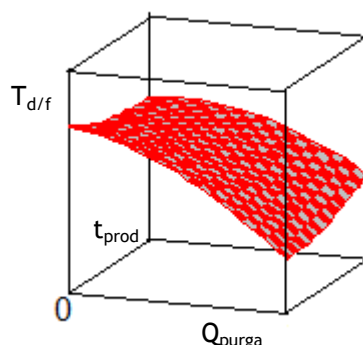


Figura 10 - Gráfico de superfície do ponto de orvalho.

Recuperação

Como já foi referido, devido ao caudal de saída constante, a recuperação está directamente ligada ao caudal de entrada. Como é expectável que o caudal de entrada varie linearmente com o caudal de purga, aplicou-se um modelo de primeira ordem em relação ao caudal de purga. Os parâmetros do ajuste são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros estatísticos do modelo de ajuste do caudal de entrada.

R²	0,996
Desvio padrão	5,43 L·min ⁻¹
Média	1381 L·min ⁻¹
p(intercepção)	<0,0001
p(Q_{purga})	<0,0001
p(t_{prod})	0,8186
p(Q_{purga} × t_{prod})	0,6893

O caudal de entrada apresenta um ajuste linear quase perfeito, sendo o desvio padrão calculado muito próximo da divisão mínima da escala dos caudalímetros utilizados (5 L·min⁻¹). Os parâmetros relativos à duração da etapa de produção e à interacção foram removidos do modelo uma vez que os seus valores de prova revelam que são pouco significantes. A fórmula que prevê o caudal de entrada é:

$$Q_{entrada} = 1179 + 0,673Q_{purga} \quad (4.2)$$

Seria de esperar que, na equação 4.2, a intercepção correspondesse ao valor do caudal de saída e o valor do coeficiente de primeira ordem fosse um. Tal não acontece uma vez que a soma dos valores lidos nos caudalímetros de purga (Q 02) e de saída (Q 03) não corresponde ao valor lido no caudalímetro de entrada (Q 01).

Uma vez que o caudal de saída é $1000 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, a fórmula que prevê a recuperação é:

$$Rec = \frac{1000}{1179 + 0,673Q_{purga}} \quad (4.3)$$

4.3. Optimização

A optimização tem como objectivo a maximização da recuperação do processo para um ponto de orvalho de $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma vez que o caudal de saída é mantido constante, a maximização da recuperação pode também ser entendida como a minimização do caudal de entrada.

O programa JMP permite a definição gráfica das funções objectivo para os factores atribuindo o valor 1 aos valores mais desejáveis e 0 aos valores menos desejáveis. Deste modo, considerou-se $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o valor mais desejável para o ponto de orvalho enquanto valores superiores a $-39 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e menores que $-41 \text{ }^{\circ}\text{C}$ não seriam pretendidos. No caso da recuperação impôs-se que valores menores que 0,5 não eram desejáveis. As funções objectivo do ponto de orvalho e recuperação são apresentadas de seguida.

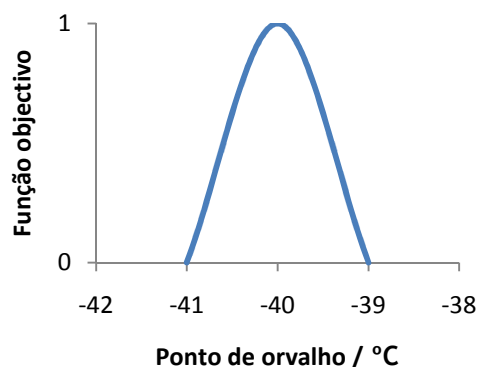


Figura 11 - Função objectivo do ponto de orvalho

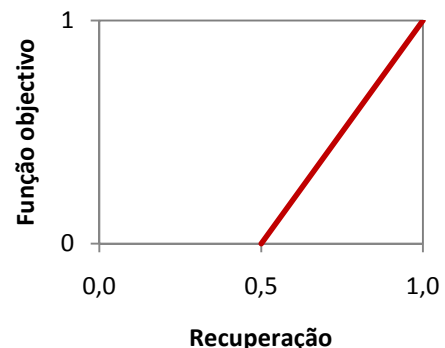


Figura 12 - Função objectivo da recuperação

Conhecidos os modelos de ajuste e funções objectivos possui-se toda a informação necessária para realizar a optimização. Determinou-se que o caudal de purga de $390 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (a que corresponde uma duração da etapa de pressurização de 50 s) e a duração da etapa de produção de 97 s são as condições que permitem maximizar a função objectivo. Neste ponto a função objectivo global, média aritmética das funções objectivo de cada resposta, é igual a 0,714. Posteriormente realizou-se mais um ensaio experimental, nas condições determinadas. Na Tabela 9 encontra-se os resultados previstos e experimentais para as condições óptimas encontradas.

Tabela 9 - Resultados previstos e experimentais para as condições óptimas.

	Recuperação	Ponto orvalho (°C)
Previsto	0,693	-39,7
Experimental	0,694	-39,9

4.4. Discussão e conclusões

A informação recolhida experimentalmente foi ajustada a um modelo de segunda ordem para o ponto de orvalho e a um modelo de primeira ordem relativamente à recuperação. Verificou-se que o ponto de orvalho obtido é influenciado tanto pelo caudal de purga como pela duração da etapa de produção. Por sua vez, a recuperação depende apenas do caudal de purga utilizado.

A obtenção de um modelo fiável, no que diz respeito aos efeitos do caudal de purga e duração da etapa de produção no ponto de orvalho, assenta no controlo rigoroso das restantes variáveis que possam influenciar essa resposta, como é o caso da temperatura ambiente. As diferenças de temperatura influenciam também a quantidade de humidade presente no ar comprimido que é alimentado ao secador. No entanto, ao longo da actividade experimental, não foi possível controlar esta variável. Uma vez que a temperatura ambiente média a que se realizaram os ensaios foi de 25°C é expectável que em dias mais frescos se consiga obter um ponto de orvalho ligeiramente inferior a -40°C .

Colocando o secador a trabalhar segundo nas condições óptimas determinadas verificou-se que a resposta experimental correspondeu à resposta prevista, tendo-se verificado um ponto de orvalho experimental ligeiramente inferior ao valor previsto (Tabela 9).

5. Modelização fenomenológica

5.1. Teoria do Movimento do Solute

Paralelamente à optimização do secador recorreu-se a modelos matemáticos de modo a tentar prever o comportamento da unidade de PSA.

A Teoria do Movimento de Solute (TMS) não é um modelo rigoroso mas permite prever, de forma simples, o processo de separação e pode ser uma forma de encontrar um ponto de partida para a optimização. A simplicidade deste modelo deve-se principalmente às seguintes hipóteses simplificativas (Wankat, 1994):

- Operação isotérmica;
- O sólido e o fluido encontram-se em equilíbrio localmente e por isso a concentração de soluto no adsorvente e no fluido está relacionada segundo a isotérmica de adsorção (Anexo 2);
- A dispersão e a difusão axial são desprezáveis e, por isso, a velocidade do soluto é constante;
- A queda de pressão na coluna é desprezável.

Depois de entrar na coluna, parte do soluto (água) começa a ser adsorvido pelas partículas de adsorvente enquanto o restante mantém-se na fase fluida, volume livre entre as partículas, e viaja em direcção à saída da coluna formando uma frente de concentração. De modo a efectuar uma boa separação, convém conhecer o tempo que a água demora a atingir a saída da coluna para que seja possível parar a etapa de adsorção a tempo de evitar a saída de ar húmido. Efectuando um balanço de massa a um volume infinitesimal da coluna chega-se à equação 5.1.

$$u_c = \frac{u_i}{1 + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{dq}{dC}} \quad (5.1)$$

Esta equação representa uma descrição de primeira ordem do movimento do soluto na coluna e permite determinar a velocidade média da frente de concentração (u_c), conhecendo a velocidade intersticial (u_i), a porosidade do leito (ε), a quantidade de soluto adsorvido (q) e a concentração de soluto no fluido (C). A derivação completa da equação 5.1 encontra-se no Anexo 3.

Durante a adsorção, uma vez que a isotérmica de adsorção da água é favorável, a onda de concentração formada é compressiva. Por este motivo a frente de concentração

tende para uma onda de choque cuja velocidade (u_{sh}) pode ser calculada pela equação 5.1. Conhecendo a velocidade da onda de choque e o comprimento da coluna é possível determinar que o tempo que a onda de choque demora a sair (t_{sh}) é 19,7 min. Assim sendo, nos 147 s de duração da etapa de produção no secador definidos na optimização, a frente de concentração viaja apenas até 12,5 % do comprimento da coluna.

Como a dessorção é o processo inverso da adsorção, à isotérmica de adsorção favorável corresponde uma isotérmica de dessorção desfavorável. Desta forma, concentrações mais elevadas viajam mais devagar na coluna o que resulta numa onda dispersiva. A história de concentrações à saída da coluna, presente na Figura 13, pode ser construída calculando a velocidade para diferentes concentrações. A coluna demora cerca de 129 s a regenerar.

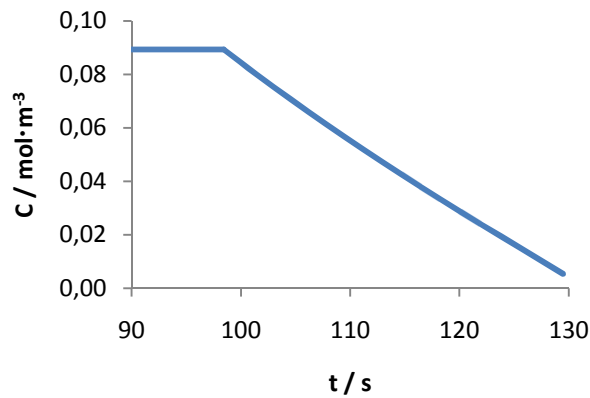


Figura 13 - História de concentração à saída da coluna para a etapa de dessorção.

5.2. Frente de temperatura

A velocidade a que a frente de temperatura (u_t) se move na coluna pode ser obtida realizando um balanço energético análogo ao realizado na determinação da velocidade da frente de concentração. O balanço tem em conta a energia presente na fase fluida, nas partículas, nos poros das partículas e na parede das colunas e resulta na equação 5.2 (Wankat, 1994).

$$u_t = \frac{u_i}{1 + \frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon_p}{\varepsilon} + \frac{(1 - \varepsilon)(1 - \varepsilon_p)Cp_s\rho_s + (W/A)Cp_w}{\varepsilon Cp_f\rho_f}} \quad (5.2)$$

Onde ε_p é a porosidade das partículas, Cp_s e ρ_s são a capacidade calorífica e massa volúmica das partículas, W é a massa por unidade de comprimento da parede da coluna, A é a área de secção da coluna, Cp_w é a capacidade calorífica da parede e Cp_f e ρ_f são a capacidade calorífica e massa volúmica do fluido.

Calculada a velocidade da frente de temperatura pela equação 5.2, determinou-se que o tempo que a frente de temperatura demora a sair da coluna é de 171 s.

É importante referir que esta equação simples é obtida assumindo que a coluna é adiabática e que existe equilíbrio térmico instantâneo entre o fluido, sólido e parede da coluna. Para além disso, o calor de adsorção, provavelmente o termo mais significativo num balanço energético à coluna, é desprezado. Pretende-se com isto demonstrar que a frente de concentração demora, no máximo, 171 s a sair da coluna uma vez que o calor gerado na coluna, durante a adsorção, será responsável pelo aumento da velocidade da frente.

5.3. Verificação da validade da Teoria do Movimento do Soluto

O modelo utilizado só pode ser considerado válido e relevante para o estudo de um processo de PSA se os seus resultados representarem a realidade. Assim sendo, comparou-se os resultados obtidos em experiências de cedência da água realizadas com uma coluna de alumina com os resultados obtidos pelo modelo. Os testes de cedência, fornecidos pelo Laboratório de Engenharia de Processos Ambiente e Energia, foram realizados utilizando ar comprimido húmido com um ponto de orvalho de aproximadamente 5 °C e com caudal de alimentação de 5,2 L_{PTN}·min⁻¹, a 1,4 bara de pressão de operação e à temperatura de 27 °C. Na Figura 15 apresenta-se a curva de cedência obtida na primeira adsorção (adsorvente fresco). O tempo que a onda de choque demora a sair da coluna é de 6 h.

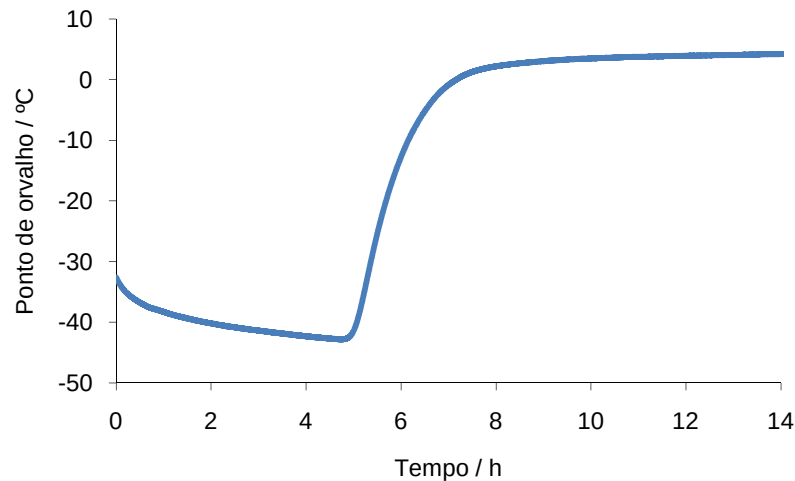


Figura 14 - Curva de cedência da água em alumina (adsorvente fresco).

Quando aplicado às condições do teste, e recorrendo à isotérmica de adsorvente fresco da água (Anexo 2), resulta do modelo da Teoria do Movimento do Solute um tempo de saída da onda de choque de 5,9 h. Este valor representa um desvio relativo de 1 % face ao valor experimental.

Após a primeira adsorção, o adsorvente é regenerado totalmente e é realizada nova adsorção até se atingir o estado estacionário cíclico. Este estado é aquele que melhor representa as condições de operação de um secador de PSA que funciona continuamente, realizando vários ciclos consecutivos. Na figura seguinte apresenta-se a curva de cedência obtida na terceira adsorção. O tempo de saída da onda de choque é de 2,2 h

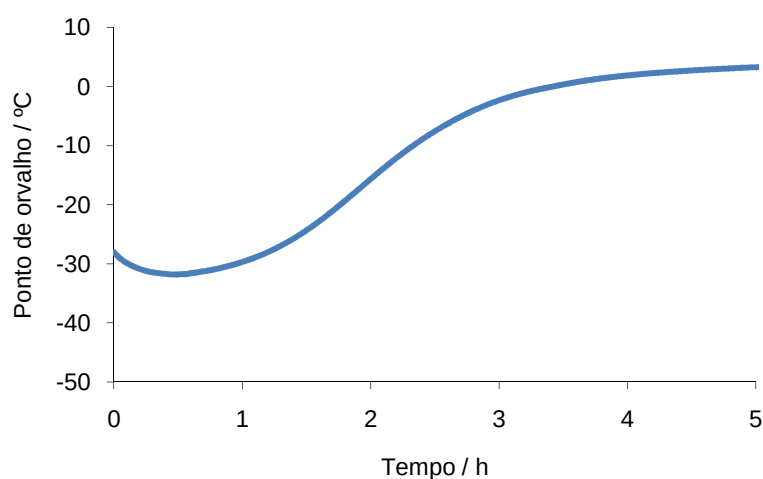


Figura 15 - Curva de cedência da água em alumina na terceira adsorção da experiência (estado estacionário cíclico).

Voltando a aplicar o modelo obtém-se um tempo de saída da onda de choque de 1,6 h. Neste caso recorreu-se à isotérmica cíclica da água uma vez que esta é aquela que melhor representa o estado estacionário. O desvio em relação ao valor experimental é de 29 %. O desvio apresentado é agora mais significativo. No entanto, tal seria expectável uma vez que, ao contrário da primeira adsorção em que o estado inicial é conhecido com exactidão, neste caso não é possível saber ao certo qual é o estado inicial.

É importante salientar que, se utilizada a isotérmica com adsorvente fresco, o desvio relativo atinge os 170 %. Podemos com isto concluir que as isotérmicas cíclicas são, de facto, aquelas que melhor representam um processo de PSA real e são por isso aquelas que devem ser tidas em conta na sua modelização.

Fica aqui perceptível mais uma limitação da utilização da Teoria do Movimento do Solute. Na prática, o tempo mais relevante será sempre o tempo de cedência e não o tempo de saída da onda de choque. O tempo de cedência é o tempo a que começam a sair da coluna, concentrações 5 % acima da concentração inicial. Enquanto no caso do adsorvente fresco estes dois tempos estão bastante próximos, o mesmo não se verifica no estado estacionário cíclico em que a curva de cedência se apresenta mais dispersa. O tempo de cedência é aproximadamente 0,5 h, face ao valor de 1,6 h do tempo de saída da onda de choque.

5.4. Discussão e conclusões

O valor obtido, para o tempo que a onda de concentração demora a sair da coluna, indica que a maior parte do adsorvente não é aproveitado e que a duração da etapa de produção da coluna poderia ser estendida. No entanto, verificando o tempo de saída da onda de temperatura percebe-se a razão da utilização de tempos de ciclos mais baixos. Ao contrário de outros processos de separação por PSA, como a separação do oxigénio ou azoto do ar, na separação da água as frentes de concentração e temperatura viajam na coluna a velocidades diferentes. Uma vez que se pretende evitar que ambas as frentes saiam da coluna durante a etapa de adsorção, a velocidade da frente de temperatura passa a ser o factor preponderante na determinação da duração do ciclo.

Como apenas uma pequena parte do leito participa no processo de adsorção, o adsorvente da parte superior do leito pode ser substituído por um outro material, mais barato, inerte e com elevada capacidade térmica, que realize apenas permuta de calor com o ar. Isto pode ser especialmente vantajoso caso o custo do adsorvente seja elevado

ou em unidades de grandes dimensões, onde a quantidade de adsorvente utilizado é grande.

Embora seja um método pouco rigoroso, quando comparados os resultados obtidos através da Teoria do Movimento do Solute com os resultados dos testes de cedência, verifica-se que a TMS consegue representar a forma como se comporta o sistema embora com alguns desvios. Estes desvios advêm hipóteses simplificativas da Teoria do Movimento do Solute que simplificam demasiado a situação real, nomeadamente os processos de transferência de massa e calor que ocorrem na coluna. Por este motivo os resultados assim encontrados não podem ser considerados exactamente correctos. No entanto, a simplicidade do modelo pode ser bastante útil para perceber o comportamento do processo de separação.

6. Conclusões gerais

Este trabalho permitiu a optimização de uma unidade de secagem de ar comprimido, através da manipulação do caudal de purga utilizado e da duração da etapa de produção, tendo em vista o objectivo de obter ar comprimido com um ponto de orvalho de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a melhor recuperação possível. Como condições óptimas de operação determinou-se um caudal de purga de $390\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma etapa de produção com duração de 147 s, a que correspondem 50 s de pressurização e 97 s de regeneração. O caudal de purga é elevado, representando cerca de 27 % do caudal de entrada e por este motivo o secador apresenta uma recuperação de 69,4 %. A produtividade do secador, caudal de ar seco produzido por unidade de massa de adsorvente, é usada como forma de comparar a eficácia de equipamentos de várias dimensões. O secador em estudo apresenta uma produtividade de $1,22\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. Este valor fica aquém da produtividade de outras unidades de secagem de ar, tais como o secador Deltech Euro-dry apresentado na secção 2.9, que tem uma produtividade de $2,40\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. No entanto, o caudal de saída foi estabelecido nos $1000\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, não por limitação do próprio secador mas sim por limitação de outros equipamentos, nomeadamente o compressor, sendo assim possível que o secador apresente uma capacidade superior. Por este motivo as produtividades não podem ser directamente comparadas.

Verificou-se também que as condições atmosféricas, principalmente a temperatura, têm um efeito bastante relevante no ponto de orvalho que se consegue atingir com o secador. A temperaturas elevadas o secador tem mais dificuldade em remover a água, já que o processo de adsorção é exotérmico e a humidade presente no ar alimentado ao secador é maior.

Recorrendo à Teoria do Movimento do Solute calculou-se as velocidades das frentes de concentração e temperatura, tal como os tempos que demoram a sair da coluna. Estimou-se que, durante a adsorção, a frente de concentração demora cerca de 19,7 min a sair da coluna, enquanto a frente de temperatura demora apenas 147 s. Embora este último resultado não tenha em conta o calor gerado pelo processo de adsorção, estabelece o tempo máximo que a frente de temperatura demora a sair da coluna e suporta a informação retirada da literatura de que, na separação da água do ar, a frente de temperatura desloca-se na coluna mais rapidamente que a frente de concentração. A etapa de dessorção é dominada pela necessidade de regenerar o adsorvente, o que acontece ao fim de 129 s.

De modo a verificar se o modelo baseado na TMS poderia ser utilizado para prever o comportamento do sistema, este foi comparado com os resultados de uma experiência de cedência efectuada numa unidade de PSA de escala laboratorial para a separação da água do ar. Verificou-se que na primeira adsorção (adsorvente fresco), a TMS apresenta um desvio de apenas 1 % face aos resultados experimentais. Quando aplicada ao estado estacionário cíclico, estado que melhor representa o funcionamento real de um secador de ar, o valor encontrado apresentou um desvio relativo de 29 %.

7. Avaliação do trabalho realizado

7.1. Objectivos realizados

O objectivo deste projecto foi a optimização da operação de uma unidade de secagem de ar por adsorção de modo a conseguir obter ar comprimido com um ponto de orvalho não superior a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Determinou-se, para as condições em que se realizou este trabalho, os valores óptimos de caudal de purga e duração da etapa de produção que permitiram cumprir este objectivo.

Também por iniciativa do autor, e em paralelo com a optimização, foi desenvolvido um modelo teórico simples, que pudesse ser aplicado no dimensionamento de unidades de secagem de ar e que permitisse prever o seu comportamento de forma simples.

7.2. Limitações e trabalho futuro

Por limitações da unidade de compressão de ar o caudal de saída de ar seco foi fixado inicialmente e, por este motivo, não foi possível determinar a produtividade real da unidade. Fica assim também dificultada a comparação do secador usado com outros já no mercado. Foi também impossível controlar a temperatura ambiente a que opera o secador durante os ensaios, podendo a sua optimização ter sido perturbada por este factor.

Para conseguir mais e melhor informação sobre a capacidade da unidade, sugere-se a inclusão do caudal de saída de ar seco na optimização, de modo a determinar se o secador consegue tratar maior quantidade de ar. Aconselha-se também a realização dos ensaios experimentais em condições atmosféricas mais controladas.

Referências

- Anderson, Mark J.; Whitcomb, Patrick J. - *DOE Simplified: Pratical Tools for Effective Experimentation*. New York: Productivity Press, 2000.
- Berlin, Norton H. - US3280536, *Method for providing an oxygen-enriched environment*. Esso Reaserch and Engeneering Company, 1963.
- Catálogo domnick hunter - *DTA Series Heatless Adsorption Dryers*, 2008.
- Gorbach, A.; Stegmaier, M.; Eigenberger, G. - *Measurement and Modeling of Water Vapor Adsorption on Zeolite 4A - Equilibria and Kinetics*, 2003.
- Leavitt, Frederick Wells - GR3015165, *Improved air separation pressure swing adsorption process*. Praxair Technology Inc., 1995.
- Little, William; Spektor, Sam - US2005199124, *Device and method for removing water and carbon dioxide from a gas mixture using pressure swing adsorption*. MMR Technologies Inc., 2005.
- Mendes, A.; Costa, C.; Rodrigues, A. - Analysis of Nonisobaric Steps in Nonlinear Bicomponent Pressure Swing Adsorption Systems. Application to Air Separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 39:(2000). p. 138-145.
- PSA Plants - www.psaplants.com/alumina, acedido em 4 de Março de 2010.
- PSA Plants - www.psaplants.com/multi-bed-psa, acedido em 25 de Março de 2010.
- PSA Plants - www.psaplants.com/silica-gel, acedido em 4 de Março de 2010.
- Novais, José Maria de Almeida de - *Ar comprimido industrial produção, tratamento e distribuição*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1995.
- Rege, S. U.; Yang, R. T.; Buzanowski, M. A. - Sorbents for air prepurification in air separation. *Chemical engineering science*. 55:21 (2000). p. 4827-4838.
- Rege, S. U., et al. - Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds. *Chemical engineering science*. 56:8 (2001). p. 2745-2759.
- Ruthven, Douglas M. - *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley-Interscience, 1984.
- Ruthven, Douglas M.; Farooq, Shamsuzzaman; Knaebel, Kent S. - *Pressure Swing Adsorption*. New York, VCH Publishers, 1994.

- Schaub, Herbert Raymond; Leavitt, Frederick Wells - EP0925820A2, *Pressure swing adsorption air purifier*. Praxair Technology, Inc., 1999.
- Sicar, S.; Kratz, W. C. - US4249915, *Removal of water and carbon dioxide from air*. Air Products and Chemicals, Inc., 1979.
- Skarstrom, Charles W. - US2944627, *Method and apparatus for fractioning gaseous mixtures by adsorption*. Esso Reaserch and Engennering Company, 1960.
- Thomas, J. M.; Thomas, W. J. - *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. VCH, 1997.
- Verrando, M. G.; Duich, M. B.; Overton, B. T. - US4605425, *Heaterless dryer having variable cycle*. Pall Corporation, 1986.
- Wankat, Phillip C - *Rate-controlled separations*. London, Blackie Academic & Professional, 1994.
- White, Donald H.; Barkley, Jr. and P. Glenn - *The Design of Pressure Swing Adsorption Systems*. New York: Pall Corp., 1989.
- Yang, Ralph T. - *Adsorbents fundamentals and applications*. New Jersey: Wiley Interscience, 2003.
- Yang, Ralph T. - *Gas separation by adsorption processes*. London: Imperial College Press, 1997.
- Zuping, Lu, et al. - Pressure Swing Adsorption Processes: Intraparticle Diffusion/Convection Models. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 32:(1993). p. 2740-2751.

Anexo 1 Conceitos de humidade

Ponto de orvalho

Corresponde à temperatura a partir da qual se inicia a condensação da água contida na massa de ar. No âmbito da secagem de ar comprimido o ponto de orvalho é dado com referência a uma certa pressão de serviço, sendo por isso chamado ponto de orvalho sob pressão.

Humidade absoluta

É a quantidade de água, na forma de vapor, contida num certo volume de ar. É normalmente expressa em $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Humidade relativa

É a relação entre a pressão parcial do vapor de água, p , contido no ar húmido e a pressão do vapor saturado à mesma temperatura, p^{sat} . É expressa em percentagem.

$$H_r = \frac{p}{p^{sat}} \times 100$$

Equação de Antoine

A equação de Antoine descreve a relação entre a pressão de vapor e a temperatura para componentes puros.

$$\log P = A - \frac{B}{C + T}$$

Onde P é a pressão e T a temperatura. As constantes A , B e C são específicas do componente (água) e válidas para uma dada gama de temperatura.

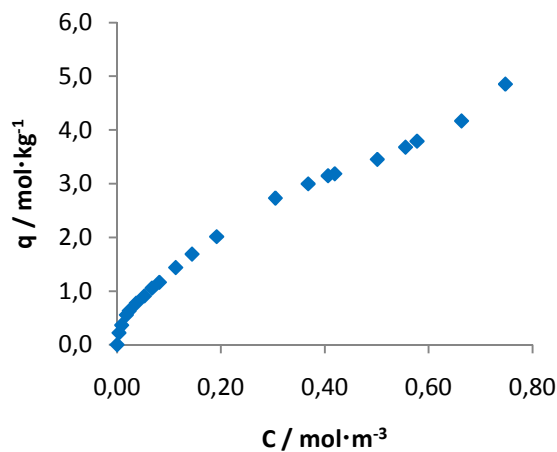
Tabela 10 - Constantes de Antoine da água a 255-373 K (National Institute of Standards and Technology).

A	B	C
4,65430	1435,26	-64,848

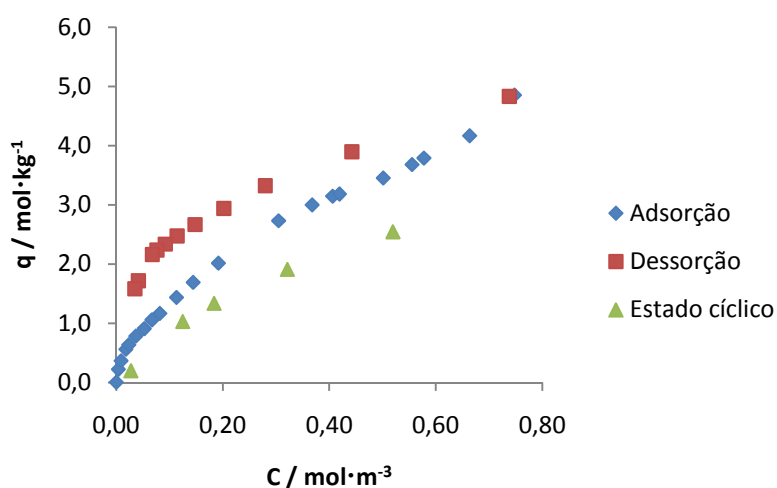
Definindo a P como a pressão de saturação é possível determinar o ponto de orvalho através da equação de Antoine, resolvendo em ordem a T .

Anexo 2 Isotérmicas de adsorção

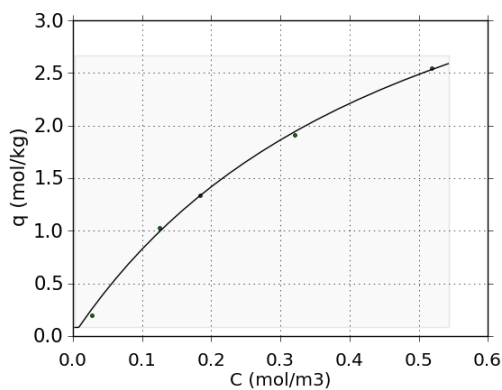
Isotérmicas do vapor de água em alumina a 35 °C (adsorvente fresco).



Isotérmicas cíclicas de adsorção/dessorção do vapor de água em alumina a 35 °C.



Ao estado cíclico foi ajustada uma isotérmica do tipo Toth segundo o seguinte ajuste:



$$q = \frac{9,605C}{(1 + (2,031C)^{1,067})^{\frac{1}{1,067}}}$$

$$R^2 = 0,998$$

Anexo 3 Cálculos e Derivações

De seguida apresenta-se a derivação da equação 5.1, usada para calcular a velocidade da frente de concentração com base na Teoria do Movimento do Sóluto.

Fazendo o balanço de material a um elemento de volume da coluna de adsorção obtém-se:

$$\begin{aligned}\varepsilon A \varphi_z &= \varepsilon A \varphi_{z+dz} + \varepsilon A dz \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) A dz \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} \\ \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} &= 0\end{aligned}$$

Como:

$$\begin{aligned}\varphi &= u_i C \\ u_i &= \frac{Q_0}{\varepsilon A} \\ u &= \frac{Q_0}{A} \\ \langle q \rangle &= q = f(C) \\ \frac{\partial q}{\partial t} &= \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = f'(C) \frac{\partial C}{\partial t}\end{aligned}$$

Substituindo no balanço de material o fluxo total, φ , e a quantidade média adsorvida, $\langle q \rangle$, de acordo com as equações anteriores obtém-se:

$$\begin{aligned}u \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} &= 0 \\ u \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) f'(C) \frac{\partial C}{\partial t} &= 0 \\ u \frac{\partial C}{\partial z} + (\varepsilon + (1 - \varepsilon) f'(C)) \frac{\partial C}{\partial t} &= 0\end{aligned}$$

Recorrendo ao método das características:

$$dC = \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_z dt + \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_t dz$$

Considerando C constante:

$$\begin{aligned}0 &= \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_z + \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_t \left. \frac{\partial z}{\partial t} \right|_C \\ \left. \frac{\partial z}{\partial t} \right|_C &= - \frac{\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_z}{\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_t}\end{aligned}$$

Substituindo e rearranjando o balanço de material fica:

$$-\frac{\frac{\partial C}{\partial t}\big|_z}{\frac{\partial C}{\partial z}\big|_t} = \frac{u}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)f'(C)}$$

$$\frac{\partial z}{\partial t}\bigg|_C \equiv u_C = \frac{u}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)f'(C)}$$

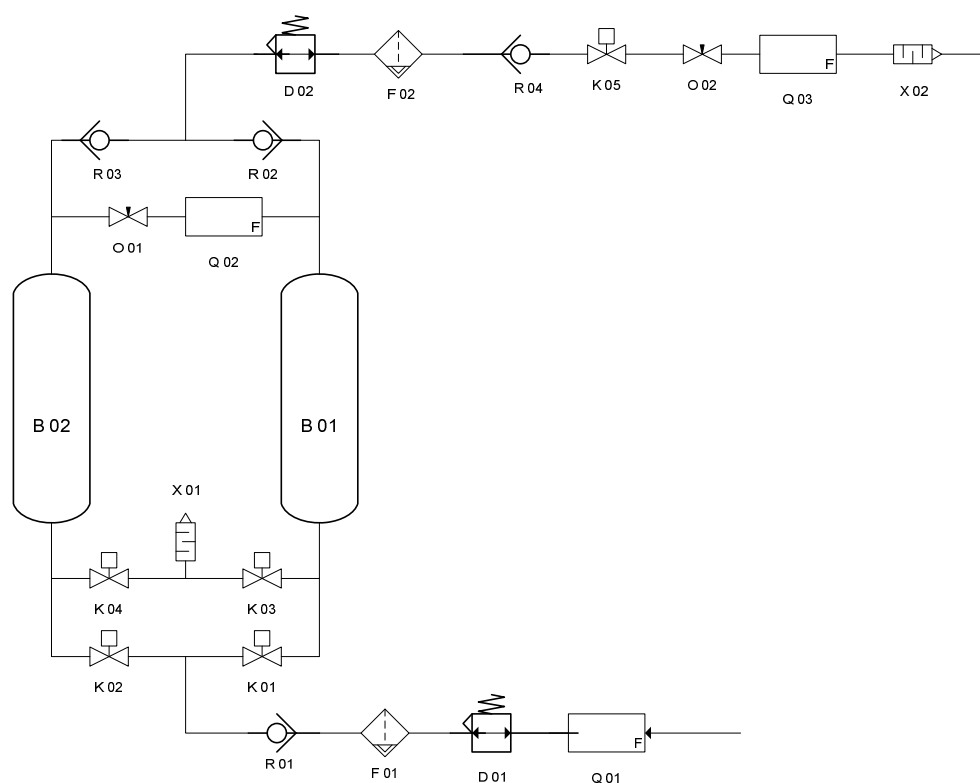
$$u_C = \frac{u_i}{1 + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon}f'(C)}$$

Anexo 4 Folha de especificações do secador

Especificações gerais do secador

Dimensões das colunas		
Diâmetro	20,5	cm
Altura	100	cm
Volume	30,55	L
Especificações do secador		
Caudal entrada de entrada	86,4	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Consumo de ar para regeneração	23,4	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Caudal de ar seco	60	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Adsorvente	Alumina activada F-200 1/8	
Massa adsorvente (2 colunas)	49,27	kg
Condições de operação		
Pressão de entrada do ar comprimido	7,0	barg
Pressão de operação nas colunas	6,3	barg
Ponto de orvalho sob pressão	-40	°C

Diagrama do circuito pneumático



Referência	Descrição	Especificações
B 01	Coluna	V = 30 L, G 1"
B 02	Coluna	V = 30 L, G 1"
D 01	Manorredutor	Pressão: 0,5-8,3 barg, G 1,5"
D 02	Manorredutor	Pressão: 0,5-8,3 barg, G 1"
F 01	Filtro submicrónico	AFS 570, P _{máx} = 16 barg, G 1,5"
F 02	Filtro submicrónico	AFS 432, P _{máx} = 16 barg, G 1,5"
K 01	Válvula pneumática ON/OFF	P _{máx} = 16 barg, G 1"
K 02	Válvula pneumática ON/OFF	P _{máx} = 16 barg, G 1"
K 03	Válvula pneumática ON/OFF	P _{máx} = 16 barg, G 1"
K 04	Válvula pneumática ON/OFF	P _{máx} = 16 barg, G 1"
K 05	Válvula pneumática ON/OFF	P _{máx} = 16 barg, G 1"

O 01	Válvula agulha	$P_{\text{máx}} = 10 \text{ barg}$, G 1"
O 02	Válvula agulha	$P_{\text{máx}} = 10 \text{ barg}$, G 1"
Q 01	Caudalímetro	Caudal: $150\text{-}3000 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, G 1"
Q 02	Caudalímetro	Caudal: $150\text{-}3000 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, G 1"
Q 03	Caudalímetro	Caudal: $150\text{-}3000 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, G 1"
R 01	Válvula anti-retorno	$P_{\text{máx}} = 16 \text{ barg}$, G 1"
R 02	Válvula anti-retorno	$P_{\text{máx}} = 16 \text{ barg}$, G 1"
R 03	Válvula anti-retorno	$P_{\text{máx}} = 16 \text{ barg}$, G 1"
R 04	Válvula anti-retorno	$P_{\text{máx}} = 16 \text{ barg}$, G 1"
X 01	Silenciador	$P_{\text{máx}} = 10 \text{ barg}$, G 1"
X 02	Silenciador	$P_{\text{máx}} = 10 \text{ barg}$, G 1"

Ciclo operação

Duração	Válvulas ON-OFF abertas	Coluna B 01	Coluna B 02
97 s	K 01 ; K 04 ; K 05	Produção	Regeneração
50 s	K 01 ; K 05	Produção	Pressurização com purga
97 s	K 02 ; K 03 ; K 05	Regeneração	Produção
50 s	K 02 ; K 05	Pressurização com purga	Produção

Ciclo de arranque

1. Cortar a saída (válvula K 05 fechada);
2. Abrir a entrada de ar comprimido;
3. Deixar o secador a trabalhar durante pelo menos um ciclo de acordo com a configuração da tabela seguinte;

Duração	Válvulas ON-OFF abertas	Coluna B 01	Coluna B 02
97 s	K 01 ; K 04	Adsorção	Regeneração

50 s	K 01	Adsorção	Pressurização com purga
97 s	K 02 ; K 03	Regeneração	Adsorção
50 s	K 02	Pressurização com purga	Adsorção

4. Abrir válvula saída (válvula K 05 aberta) para iniciar a produção.

Ciclo de paragem

1. Cortar a saída (válvula K 05 fechada);
2. Deixar o secador a trabalhar durante pelo menos um ciclo de acordo com configuração da tabela anterior;
3. Cortar a entrada de ar comprimido;
4. Esperar que o secador despressurize;
5. Desligar a energia eléctrica.