

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**



**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PSA PARA SEPARAÇÃO
DA MISTURA ETANOL - ÁGUA.**

Autor: Natalie Alexandra Amézquita Fonseca

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas, São Paulo

Julho de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F733s Fonseca, Natalie Alexandra Amézquita
Simulação do processo de adsorção psa para
separação da mistura etanol -água / Natalie Alexandra
Amézquita Fonseca. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Simulação por computador. 2. Etanol. 3.
Adsorção. 4. Zeólitas. 5. Desidratação. I. Maciel Filho,
Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Simulation of the adsorption process psa for separation of
ethanol-water mixtures

Palavras-chave em Inglês: Computer simulation, Ethanol, Adsorption, Zeolites,
Dehydration

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Carlos Eduardo Vaz Rossell, Antonio Maria Francisco Luiz
José Bonomi

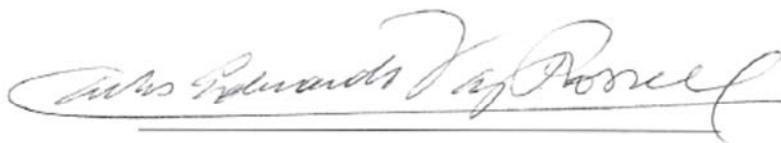
Data da defesa: 04/07/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Natalie Alexandra Amézquita Fonseca e aprovada em 04 de Julho de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

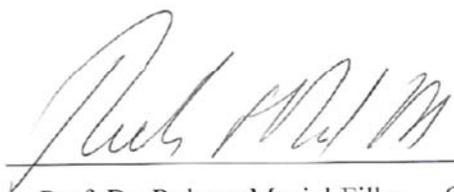


Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell



Prof. Dr. Antonio Maria Francisco Luiz José Bonomi

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

A Deus, por ser meu guia.

A meus pais Marcos Venicio y Consuelo, e

A os meus irmãos Sara, David y Alejandra

Por sua compreensão e incondicional amor,

porque este logro não é meu, na realidade é deles,

Porque a vocês devo todo o que eu sou.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer inicialmente a Deus por ser meu guia, por me iluminar para seguir em frente em qualquer dificuldade e por levar-me da mão em cada uma das metas propostas.

Aos meus pais, Marcos Venicio y Consuelo, e aos meus irmãos Sara, David y Alejandra , porque mesmo distantes as lembranças da alegria e carinho foram minha fortaleza e a maior motivação para seguir na frente, porque são o que tenho de mais precioso. Obrigada pelo amor, incentivo e apoio.

Ao Sergio, por ser aquela pessoa de bom coração disposta sempre a me ajudar, não só me dando força em todos os momentos, mas compartilhando cada passo desta etapa. Obrigada pela paciência, companhia e apoio durante tudo este tempo no Brasil, tenho certeza que não teria conseguido este logro sem você ao meu lado.

A meus amigos Yurany e Leonel, por ser mais que meus amigos meus irmãos e fazer parte deste caminho desde o inicio. Obrigada por estar sempre ao meu lado sorteando as cosas boas e ruins da vida e me dando apoio incondicional.

Ao Jaiver, pelas proveitosas discussões e por estar sempre disposto a ajudar, obrigada pela amizade.

A Laura, German e Ivon, que apareceram no melhor momento para me acompanhar e reconfortar, obrigada por toda sua ajuda e por me fazer sentir como sua irmã.

A meus amigos e os colegas do LOPCA/LDPS, pela amizade e por fazer parte do meu dia a dia, especialmente à Lia e a Karina.

À Marina e Betânia pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho e nas correções e sugestões em relação à escrita do mesmo.

Ao professor Rubens Maciel Filho pela orientação, apoio e confiança ao longo deste trabalho.

A todos aqueles que estiveram ao meu lado ao longo desta etapa, seja para suporte ao meu trabalho, seja para incentivo pessoal, Obrigada.

“Que teu coração deposite toda a sua confiança no Senhor e não se apóie na sua própria sabedoria. Lembre-se de Deus em tudo o que fizer, e ele lhe mostrará o caminho certo.”

(Prov. 3:5-6)

Resumo

Um dos problemas na produção de etanol é o elevado custo energético associado a sua separação por causa do excesso de água e a existência de um azeótropo na mistura etanol – água, pelo que através da destilação convencional esta mistura só pode ser separada até um máximo de 95% em peso. Existe na atualidade um notável interesse no desenvolvimento de processos tecnológicos com o objetivo de melhorar as técnicas de separação necessárias para isolar o etanol do produto obtido na fermentação. Convencionalmente as técnicas empregadas para a purificação final na etapa posterior à destilação convencional são a destilação azeotrópica e a destilação extrativa, embora a importância relativa da adsorção tenha aumentado nos últimos anos como consequência do desenvolvimento dos processos de adsorção, a invenção das peneiras moleculares.

Desta forma o processo PSA (*Pressure Swing Adsorption*) como um processo de maior eficiência térmica tornou se uma alternativa à destilação azeotrópica. No entanto, o desenho e a análise de um sistema PSA é uma tarefa difícil devido ao grande número de parâmetros envolvidos na simulação numérica, pelo que é de grande importância a utilização de simuladores comerciais no estúdio deste tipo de processos. No presente trabalho foi estudada a dinâmica do processo PSA para a desidratação de etanol com zeólitas 3A mediante sua simulação no Software comercial *Aspen Adsim*. Foram estimados a partir de dados experimentais encontrados na literatura os parâmetros da Isoterma de Langmuir e o coeficiente de transferência de massa dado por LDF e estabelecido o ciclo de Adsorção PSA completo. As condições utilizadas foram similares as indústrias e foram estabelecidos ciclos por médio da ferramenta *Cycle Organizer* do simulador com 4 passos básicos assim: Adsorção, Despressurização, Purga e Pressurização em um tempo total de 11,5 minutos para dois leitos de adsorção. Foi atingido um estado estável CSS ao redor de 383 ciclos com uma pureza de 99,4%, 92,9% de recuperação e 46,83 l/hr/kg de produtividade. Foram pesquisados os efeitos da pressão de adsorção, a concentração da água na alimentação e vazão de alimentação, assim com a influência dos parâmetros da isoterma de Langmuir e do coeficiente de transferência de massa MTC para dois leitos de adsorção sob a Porcentagem de Pureza, Recuperação e Produtividade. Mediante este análise foi possível verificar que todas as variáveis de processo estudadas são significativas nas variáveis de resposta, enquanto constatou se que o parâmetro MTC é um parâmetro sensível que depende do sistema e das resistências que atuam no momento da transferência de massa, pelo que tem que ser estimado a partir de dados experimentais. Os efeitos das variáveis de projeto diâmetro e comprimento da coluna influíram notoriamente na produtividade do processo. En conclusão o simulador Aspen Adsim tem sido apresentado como uma ferramenta útil para simulação dinâmica de um processo de adsorção.

Abstract

One of the problems with ethanol production is the high energy cost which is associated with the separation of ethanol due to of excess water and the existence of an azeotrope in the mixture ethanol-water, by conventional distillation the mixture can be separated up to 95% weight. Currently, there is great interest in the development of technological processes to improve the necessary separation techniques in order to isolate the product obtained in ethanol fermentation. Conventionally, the techniques employed for final purification after conventional distillation are azeotropic distillation and extractive distillation. Although the relative importance of adsorption processes has increased in recent years as a result of increased development of adsorption process and the invention of molecular sieves.

Thus, the PSA (Pressure Swing Adsorption) technique as a process of improved thermal efficiency has become an alternative in the azeotropic distillation. However, the design and analysis of a PSA system represents a difficult task due to the large number of parameters involved in the numerical simulation. Therefore, it is of great importance the commercial use of simulators in this research process. This study analyzed dynamics of the PSA process for the dehydration of ethanol with zeolite 3A by means of its commercial simulator software Aspen Adsim. It estimated that the parameters of the Langmuir isotherm and mass transfer coefficient given by LDF based on experimental data from the literature, furthermore, it established the complete PSA adsorption cycle. The conditions were similar to those used in the industry and have been established by means of the simulator, Cycle Organizer tool, the following for basics steps: adsorption, depressurization, purge and pressurization in a total time of 11,5 min to two adsorption beds. A steady state was reached - CSS around 383 cycles, with a purity of 99.4%, 92.9% of recuperation and 46.83 l/hr/kg of productivity. A parametric study also was done to investigate the effects of adsorption pressure, the concentration of water in food, feed flow, the of the Langmuir isotherm parameters and mass transfer coefficient - MTC for two adsorption beds under the percentage of purity, recovery and productivity. Through this analysis it was verified that all processes variables are significant in the studies response variables. While the MTC parameter found that is a susceptible parameter and depend on the resistances of transfer and, therefore, has to be estimated from experimental data. The effects of design variables such as diameter and length of bed visibly influenced the productivity of this process. In conclusion the simulator Aspen Adsim has been presented as a useful tool for dynamic simulation of adsorption process.

Sumário

	Página
Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvi
Nomenclatura	xvii
1. Introdução e Objetivos	1
1.1. Objetivos	3
2. Revisão da Literatura	5
2.1 Generalidades do Bioetanol	5
2.1.1. Bioetanol.....	7
2.1.2. Processo de desidratação	9
2.1.3. Aplicações.....	14
2.2 Processo de Adsorção – Fundamentos	16
2.2.1 Equilíbrio	18
2.2.2 Isotermas de Adsorção.....	18
2.2.3 Curva de Ruptura ou avance.....	21
2.2.4 Cinética de Adsorção.....	24
2.3 Processos Cíclicos de Adsorção	25
2.3.1 Processo TSA de Adsorção (<i>temperature/ thermal swing adsorption</i>).....	27
2.3.2 Processo PSA de Adsorção (<i>pressure swing adsorption</i>)	27
2.4 Classes de Adsorventes	33
2.4.1 Adsorventes Hidrofílicos na separação Etanol – Água	37

2.4.2	Adsorventes hidrofóbicos na separação Etanol – Água	39
2.4.3	Zeólitas	43
3.	Metodologia.....	49
3.1	Introdução na Simulação do Processo de Adsorção	49
3.1.1	<i>Aspen Adsim</i> como ferramenta no processo de adsorção.	49
3.1.2	Estabelecimento do procedimento da simulação.....	51
3.2.	Coluna de adsorção simples	52
3.2.1	Condições iniciais e suposições.....	55
3.2.2	Componentes utilizados na simulação.....	55
3.2.3	Modelo Teórico	55
3.2.4	Equilíbrio e Cinética de Adsorção.....	57
3.2.4.1	<i>Isotermas de Adsorção</i>	57
3.2.4.2	<i>Coefficientes de Transferência de Massa - MTC</i>	58
3.2.4.3	<i>Análise de sensibilidade – Parâmetros Estimados</i>	59
3.2.5	Estudos de parâmetros sob a curva de ruptura	59
3.3.	Simulação do Ciclo PSA (<i>Pressure Swing Adsorption</i>).....	60
3.3.1	Descrição do ciclo PSA	60
3.3.2	Fluxo através das válvulas.....	66
3.3.3	Teste do CSS	67
3.4.	Estudo de Parâmetros	68
4.	Resultados e Discussão	71
4.1	Simulação do processo de Adsorção Simples	71
4.1.1	Estimação dos Parâmetros das Isotermas.	71
4.1.2	Estimação Coeficientes de Transferência de Massa.....	74

4.1.3	Análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa e dos parâmetros das Isotermas.....	78
4.1.4.	Perfis de concentração do leito de adsorção.....	80
4.2	Simulação do ciclo PSA completo.....	81
4.2.1	Estabelecimento do primeiro ciclo:.....	83
4.2.2.	Encontrando o estado cíclico estável.....	88
4.2.2.1	<i>Resultados CSS nas variáveis de resposta</i>	93
4.3.	Estudo de parâmetros	94
4.3.1.	Efeito da vazão de entrada.....	95
4.3.2.	Efeito da concentração inicial de água.	98
4.3.3.	Efeito da pressão de adsorção.....	100
4.3.4.	Efeito das variáveis de projeto.....	102
4.3.5.	Efeito do MTC.....	105
	Conclusões	107
	Trabalhos futuros	109
	Referências Bibliográficas	111
	Anexo A	118

Lista de Figuras

Figura 2.1: Produção de etanol combustível no Brasil para as últimas 15 safras.....	6
Figura 2.2: Consumo de etanol no Brasil para os últimos 15 anos.	7
Figura 2.3: Equilíbrio líquido-vapor para mistura água-etanol, a 1 bar.	9
Figura 2.4. Tipos de isotermas de adsorção.....	19
Figura 2.5. Adsorção e Desadsorção - Dinâmica da Adsorção	22
Figura 2.6: Dinâmica do leito de adsorção: (a) curva de ruptura (passagem única) e (b) zona de transferência de massa no interior do leito.Fonte: Suzuki (1989).	23
Figura 2.7: Esquema do processo de adsorção em peneiras moleculares para produção de etanol anidro	29
Figura 2.8: Ilustração de um ciclo PSA com dois leitos.....	30
Figura 2.9: Sequência de passos básicos de um ciclo PSA.	31
Figura 2.10: Etapas básicas em um processo PSA.	32
Figura 2.11: Sequência esquemática de formação da Zeólita Y.....	45
Figura 2.12: Estrutura da zeólita 3A.....	48
Figura 3.1: Esquema do procedimento da simulação do processo.	51
Figura 3.2: Passos 1,2,3 - Meio ciclo PSA nas condições similares as utilizadas industrialmente.Passo 4 – Representa a troca da coluna da regeneração para a adsorção	64
Figura 4.1: Parâmetros da Isoterma de Langmuir, dados experimentais e dados estimados pelo simulador para a Isoterma de Langmuir a diferentes temperaturas.....	73

Figura 4.2: Coeficiente de transferência de massa, Dados estimados pelo simulador e encontrados na literatura. a) 373,15 K, b) 419,15 K.....	75
Figura 4.3: Coeficiente de transferência de massa, Dados estimados pelo simulador e encontrados na literatura. a) 440,15 K b) 473,15 K.....	76
Figura 4.4: Análise de Sensibilidade do MTC estimado pelo simulador.	79
Figura 4.5: Análise de Sensibilidade dos IP estimados pelo simulador.	79
Figura 4.6. Fração molar de água no leito durante o passo de adsorção em função da coordenada axial. Posição à 0 metros representa o topo do leito e a direção do fluxo desde o topo até o fundo do leito.	80
Figura 4.7: Concentração de saída da coluna com o tempo.	81
Figura 4.8: Fluxograma em <i>Aspen Adsim</i> do ciclo de adsorção com duas colunas com zeólita 3A como adsorvente.	83
Figura 4.9: Esquema da ferramenta <i>Cycle Organizer</i> do simulador Aspen Adsim.	84
Figura 4.10: Esquema das válvulas, tanques e correntes utilizadas no ciclo organizador.	85
Figura 4.11: Perfil de pressão obtido em um ciclo completo de adsorção com duas colunas.....	87
Figura 4.12: Concentração de Etanol e Água na corrente de produto – 1 ciclo.	88
Figura 4.13: Composição do produto no CSS.....	89
Figura 4.14: a) Perfil de pressões ao final do CSS, b) Perfil de composição axial da água no leito,	90
Figura 4.15: a) Quantidade de Água Adsorvida nas colunas 1 e 2., b) Perfil axial de concentração de água no leito para um ciclo de adsorção.	91
Figura 4.16: Perfil axial de concentração de água no leito no transcurso do CSS.	92
Figura 4.17: Efeito da vazão de entrada na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.	96
Figura 4.18: Efeito da vazão de entrada na produtividade no CSS.	96

Figura 4.19: Efeito da concentração inicial de água na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.....	98
Figura 4.20: Efeito da concentração inicial de água na produtividade no CSS.	99
Figura 4.21: Efeito da pressão de adsorção na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.	101
Figura 4.22: Efeito da pressão de adsorção na produtividade no CSS.	101
Figura 4.23: Efeito do diâmetro da coluna na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.	103
Figura 4.24: Efeito do diâmetro da coluna na produtividade no CSS.	103
Figura 4.25: Efeito do comprimento da coluna na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.....	103
Figura 4.26: Efeito do comprimento da coluna na produtividade no CSS.	104
Figura 4.27: Efeito do MTC na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS....	105
Figura 4.28: Efeito do MTC na produtividade no CSS.	106
Figura A.1: Diagrama do Processo PSA	111

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Características de algumas zeólitas comerciais.	46
Tabela 3.1: Especificações da Coluna Adsorvente – Zeólita 3A – Simulação da coluna de adsorção simples.	54
Tabela 3.2: Equações do modelo teórico levado em consideração na simulação do processo de adsorção simples.	56
Tabela 3.3: Especificações da Coluna Adsorvente – Zeólita 3A – Simulação da coluna de adsorção simples.	61
Tabela 3.4: Especificações das simulações feitas com as variáveis estudadas.	69
Tabela 4.1: Modelo de equilíbrio de Langmuir e parâmetros encontrados	72
Tabela 4.2: Valores estimados no simulador e reportados na literatura.	73
Tabela 4.3: Efeito da temperatura na zeólita 3A.	77
Tabela 4.4: Valores do MTC estimados pelo simulador e sua sensibilidade +10%.	78
Tabela 4.5: Dados utilizados no cálculo de coeficiente de massa na pressão de 3,79 bar e 440K.	82
Tabela 4.6: Passos o ciclo PSA da simulação.	84
Tabela 4.7: Especificações do ciclo de adsorção para os 4 primeiros passos (Adsorção da coluna 1 e Regeneração da Coluna 2).	86
Tabela 4.8: Resultados alcançados no CSS depois de 383 ciclos.	89
Tabela 4.9: Resultados das simulações - Estudo dos parâmetros.	94
Tabela 4.10: Tempo necessário para atingir o CSS.	97
Tabela 4.11: Tempo necessário para atingir o CSS.	10

Tabela A.1: Especificações do ciclo de adsorção para os 4 primeiros passos (Adsorção da coluna 1, Regeneração da Coluna 2).....114

Nomenclatura

Letras latinas

b	Constante da isoterma do Langmuir, $1/\text{bar}$
b_{α}	Constante da temperatura infinita, $1/\text{bar}$
C	Capacidade do leito de adsorção, $g \text{ de } \acute{a}gua$
c_i	Concentração do componente i na fase gás, kmol/m^3
c_{in}	Concentração molar de entrada, kmol/m^3
D_b	Diâmetro do Leito
D_{ax}	Coefficiente de dispersão axial, m^2/s
D_{eff}	Coefficiente de difusão macroporo, m^2/s
IP_1	Parâmetros da isoterma
L	Comprimento do leito absorvente, m
k_{ldf}	Coefficiente de transferência de massa efetivo, $1/\text{s}$
k_f	Coefficiente de resistência do filme, m/s
M	Peso molecular, g/mol
M_w	Peso molecular da água, g/mol
P	Pressão, bar
P_i	Pressão parcial, bar
r	Raio, m

R	Constante universal dos gases, $\text{bar}\cdot\text{m}^3/\text{K}$
t	Tempo, s
T	Temperatura, K
T_0	Temperatura de referência, K
V_{bed}	Volume do leito adsorvente, m^3
W_i	Carga média do sólido, kmol/kg
z	Distância axial desde o topo e base do leito, m

Subscritos

c	Cristal ou microporo primário
b	Leito
i	Componente i de n componentes
p	Partícula
s	Sólido
*	Indica um valor em equilíbrio

Letras gregas

ε	Porosidade, m^3/m^3
ρ	Densidade, kg/m^3
v_g	Velocidade superficial, m/s
Ψ	Esfericidade do adsorvente, m^2/m^2
θ_b	Tempo de ruptura, s
θ_s	Tempo de saturação do leito, s

Siglas e definições

MTZ Mass Transfer Zone

PSA Pressure Swing Adsorption

TSA Thermal Swing Adsorption

LDF Linear Driving Force

MTC Coeficiente de transferência de massa, kg/m^3s

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

Atualmente o Bioetanol é o biocombustível com maior produção no mundo, sendo produzidos mais de 85,8 bilhões de litros em 2010 e prevendo uma produção mundial de 88,7 bilhões de litros para o ano 2011 (Baker, 2010). No Brasil a produção total de etanol na safra 2011/2012 de cana-de-açúcar é calculada pela CONAB (2011) em 27,090 bilhões de litros em 432 usinas, 166 das quais estão dedicadas exclusivamente ao etanol (MAPA, 2011). Até os anos 80 a principal motivação para a produção de etanol foi seu uso como combustível alternativo para os automóveis, e assim, diminuir a dependência das importações de petróleo e minimizar o impacto que as flutuações do mercado ocasionavam nos preços. A partir de meados dos anos 80 as políticas das melhoras ambientais, principalmente, o interesse de reduzir as emissões contaminantes à atmosfera, se uniram a esta motivação (Garcia, J. M., Garcia, J. A., 2006).

Dentro dos custos mais significativos no processo de produção de etanol a partir do caldo da cana de açúcar se encontram a matéria prima fonte de ART fermentescíveis e o custo da energia necessária para a purificação do produto. O conteúdo de etanol do caldo de fermentação é geralmente de 6-10% em peso. A existência de um azeótropo na mistura etanol - água oferece uma barreira à separação completa dos componentes da mistura através da destilação convencional, na qual a mistura de água-etanol pode ser enriquecida até um máximo de 95% em peso.

Convencionalmente as técnicas empregadas para a purificação final são a destilação azeotrópica e a destilação extrativa, embora a importância relativa da adsorção tenha aumentado

nos últimos anos como consequência da elevação dos custos energéticos, que favorecem os processos de maior eficiência térmica, e com o desenvolvimento dos processos de adsorção e a invenção das peneiras moleculares. Desta forma o processo PSA (*Pressure Swing Adsorption*) tornou-se uma alternativa à destilação azeótropica (Carmo e Gubulin, 2002).

O processo denominado *Pressure Swing Adsorption* (PSA) é largamente usado em processos de separação de gases, no qual consiste na passagem de uma mistura gasosa sob pressão, por um leito poroso preenchido com um adsorvente de alta superfície específica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, deixando passar os demais. Este processo opera entre uma série de sequências cíclicas de duas pressões diferentes, a pressão de adsorção e de dessorção, sendo sempre a pressão de adsorção maior do que a pressão de dessorção. A adsorção como um processo de baixo consumo energético se tem convertido numa opção atrativa nos últimos anos. (Jacques et al., 2003).

As habilidades dos sólidos porosos em adsorver reversivelmente grandes volumes de vapor foram reconhecidas no século XVIII, mas a aplicação dessa propriedade para a separação e purificação de correntes de processos industriais, em larga escala, é utilizado apenas nas últimas décadas (Flanigen et al., 1991). O adsorvente comumente usado nos processos indústrias para a desidratação do etanol, depois da destilação convencional (95% de etanol), por meio de peneiras moleculares é a Zeólita 3A.

As vantagens do processo de adsorção com peneiras moleculares são: a produção de álcool de alta qualidade, sem contaminação por solventes; ausência da necessidade de manipulação de solventes por parte dos operadores do equipamento, o que diminui os riscos de contaminação. Em comparação aos processos baseados em destilação, o processo de adsorção apresenta menor consumo energético, já que dependendo do arranjo apenas uma etapa de vaporização é necessária ou às vezes nenhuma (Huang et al., 2008).

O projeto preciso dos processos PSA é uma tarefa difícil, já que muitos parâmetros operacionais afetam este processo de separação e, além disso, os experimentos em escala piloto são dispendiosos e economicamente caros. Estas razões levaram ao interesse da utilização de simuladores comerciais que incorporam um módulo de adsorção, o que pode ser uma ferramenta útil para auxiliar a otimização de um projeto e na avaliação inicial de um processo PSA. Um dos

pacotes computacionais mais abrangentes é *ADSIM* de *AspenTech*, que é capaz de simular e projetar processos de adsorção para separação e purificação comercial de gases e líquidos.

A obtenção de maiores eficiências no processo de separação para a obtenção de etanol tanto de primeira como de segunda geração implica a aplicação de melhoras nos processos existentes, pelo que surge a necessidade de estudar o processo de adsorção da mistura etanol - água de tal maneira que se possam aplicar melhoras ao processo global. Dentro deste contexto, o presente trabalho leva que em consideração a simulação do comportamento de uma unidade de adsorção utilizando PSA e faz um estudo similar ao processo industrial por médio do uso de um simulador comercial.

1.1. Objetivos

O objetivo geral do projeto é compreender a dinâmica de um processo PSA para a desidratação de etanol com zeólitas 3A mediante sua simulação no Software comercial *Aspen Adsim*. Pretende-se assim, entender e estudar o efeito de diferentes variáveis operacionais sobre o rendimento do processo e identificar possíveis melhoras para uma operação mais eficiente.

Para o desenvolvimento deste projeto, alguns objetivos específicos foram seguidos os quais são descritos a seguir:

- Estabelecimento das propriedades da Zeólita Hidrofílica 3A.
- Determinação do modelo teórico e das condições operacionais do leito.
- Simulação de uma coluna de adsorção simples para estudar a sua curva de ruptura e avaliar o modelo teórico mediante a comparação com dados experimentais obtidos da literatura.
- Estimativa dos parâmetros necessários para a simulação (Parâmetros das Isotermas, Coeficiente de Transferência de Massa).
- Simulação do ciclo completo do processo PSA com dois leitos de adsorção com zeólita 3A, realizando a separação de uma corrente etanol-água com concentrações similares as encontradas atualmente na indústria.

- Estudar a influência de diferentes variáveis de processo tais como concentração de água, vazão de alimentação e pressão de adsorção nas variáveis de resposta: porcentagem de recuperação, pureza e produtividade.

A fim de obter uma base teórica para a realização deste projeto, apresenta-se a seguir uma revisão bibliográfica distribuída em três pontos gerais, a saber, fundamentos de adsorção, adsorventes, processo PSA.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

A revisão da literatura a ser apresentada neste capítulo contempla inicialmente uma breve introdução sobre o bioetanol no Brasil, os métodos de desidratação e suas atuais aplicações. Posteriormente, uma ênfase é dada para o processo de adsorção, seus fundamentos, tipos e classes de adsorventes.

2.1 Generalidades do Bioetanol

O Brasil é o único país do mundo onde o consumo de um combustível alternativo, o etanol, supera o consumo de gasolina (Raizen, 2011). Esta experiência converte ao programa brasileiro de produção de etanol de cana-de-açúcar em o mais bem-sucedido programa de combustível alternativo já desenvolvido no planeta (ÚNICA, 2007).

Atualmente, existem no Brasil, aproximadamente, 432 usinas de processamento de cana-de-açúcar, sendo 166 produtoras de álcool, 16 produtoras de açúcar e 250 produtores de álcool e açúcar (MAPA, 2011).

Além de possuir extensa área para o cultivo de biomassas e condições climáticas favoráveis à cana-de-açúcar, o Brasil possui uma tecnologia consolidada na produção de etanol. Pesquisas no setor sucroalcooleiro, desde o melhoramento genético da cana-de-açúcar, produção de etanol de segunda geração até a etapa de destilação, vêm proporcionando um etanol brasileiro mais competitivo no mercado internacional, cada vez mais aberto ao combustível renovável. No

mercado interno, mais de 90% da frota de automóveis vendidos possuem motor *flex* impulsionando a produção do álcool combustível

As Figuras 2.1 e 2.2 apresentam a produção e o consumo de etanol combustível no Brasil para as últimas 15 safras, respectivamente. Pode ser observado que a partir do 2006 o comportamento é crescente, este mesmo comportamento é esperado para os próximos anos (MAPA,2011).

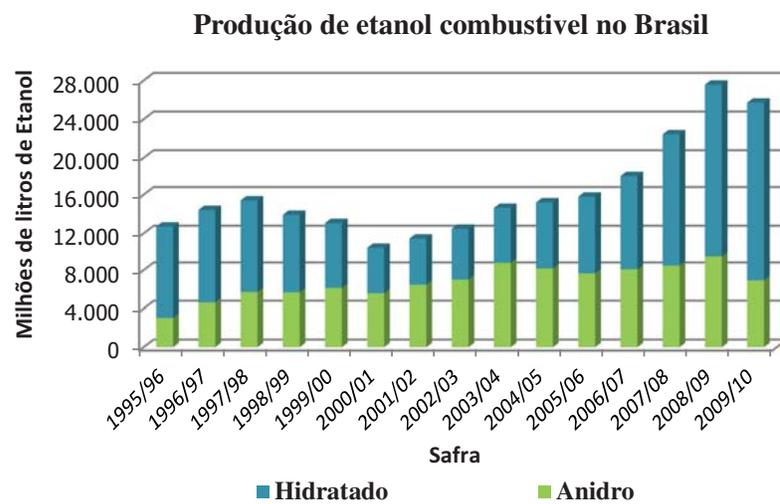


Figura 2.1: Produção de etanol combustível no Brasil para as últimas 15 safras

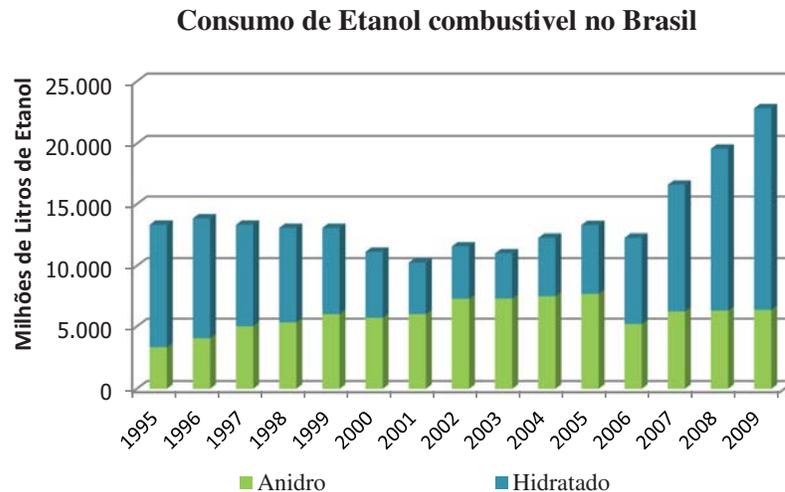


Figura 2.2: Consumo de etanol no Brasil para os últimos 15 anos.

O aumento que a produção de álcool nacional nos últimos anos vem experimentando deve-se ao novo impulso com o advento da tecnologia nacional dos motores “*flex-fuel*”, que têm a possibilidade de admitir diferentes misturas de etanol na gasolina, ou até rodarem com 100% de etanol hidratado. Outro fator que influi neste aumento é a oportunidade de exportação para o Brasil pela crescente conscientização mundial com as questões do meio ambiente, principalmente nos países da União Européia, que preocupados em diminuir as emissões de CO₂ e cumprir as metas definidas pelo Protocolo de Quioto, o que têm incentivado a adoção de combustíveis menos poluentes. (RAIZEN, 2011).

2.1.1. Bioetanol

O etanol, ou álcool etílico, é um combustível oxigenado com fórmula molecular C₂H₆O e, normalmente, é produzido a partir de plantas cultivadas, como a cana-de-açúcar, o milho, a beterraba, o trigo e a mandioca. O Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo depois somente de Estados Unidos. O etanol é produzido a partir da cana-de-açúcar, que é a matéria-prima mais eficiente que se conhece até hoje para a sua produção comercial. O balanço energético (unidade de energia obtida x unidade de energia necessária para a produção) do etanol

de cana é aproximadamente sete vezes maior que o obtido pelo etanol de milho, produzido nos EUA, e quatro vezes maior do que o obtido pelo etanol de beterraba e o de trigo utilizados na Europa (RAIZEN, 2011).

A cana-de-açúcar é um dos cultivos comerciais de maior importância em todo o mundo, que ocupa mais de 20 milhões de hectares, nos quais foram produzidos, aproximadamente, 1.300 milhões de toneladas em 2006/2007, com destaque para o Brasil, que, com uma área plantada de cerca de 7 milhões de hectares, respondeu por cerca de 42% do total produzido (BNDES e CGEE, 2008).

Considerando a produção de etanol em base à cana-de-açúcar, esta pode se basear na fermentação tanto do caldo da cana direto quanto de misturas de caldo e melaço, como é mais frequentemente praticada no Brasil. O mosto entra nas dornas de fermentação, onde é adicionado com leveduras e fermentado por um período de 8 a 12 horas, dando origem ao vinho (mosto fermentado, com uma concentração de 7% a 10% de álcool). O processo de fermentação mais utilizado nas destilarias do Brasil é o Melle-Boinot, cuja característica principal é a recuperação das leveduras do vinho mediante sua centrifugação. Assim, após a fermentação, as leveduras são recuperadas e tratadas para novo uso, enquanto o vinho é enviado para as colunas de destilação.

O álcool obtido por fermentação de açúcares é separado do vinho por meio de destilação e em seguida concentrado para remoção da água arrastada. Na coluna de retificação, à medida que os vapores alcoólicos vão chegando a um ponto chamado de “azeótropo”, a concentração máxima de etanol obtida é de 97,1% em volume (v/v), equivalente a 95,5% em massa (m/m), sendo o restante água (Zarpelon, 2011).

A formação do azeótropo determina a divisão dos tipos (classes) comerciais de álcool. No Brasil, as especificações para a gasolina com etanol anidro, e pela Resolução ANP 36/2005, para o etanol anidro e hidratado, denominados, respectivamente, álcool etílico anidro combustível (AEAC) e álcool etílico hidratado combustível (AEHC), na legislação brasileira. O AEAC possui um teor alcoólico de, no mínimo, 99,3 % em massa e é utilizado como aditivo na gasolina, enquanto o AEHC, com teor entre 92,6 e 93,8 % em massa de etanol, pode ser utilizado diretamente em motores movidos a álcool ou carros bicombustíveis - *flex-fuel* para o caso do Brasil (BNDES e CGEE, 2008).

O álcool hidratado (AEHC) pode ser comercializado desta forma ou passar por um dos três processos de desidratação para obter (AEAC): Destilação azeotrópica, utilizando Ciclohexano, Destilação extrativa, utilizando Monoetilenoglicol e Desidratação por adsorção, utilizando Peneira Molecular.

2.1.2. Processo de desidratação

O sistema etanol-água constitui uma mistura não ideal, pois os seus componentes formam um azeótropo com fração molar de aproximadamente 89% etanol (ou 95,6 % em massa) e 11% de água à 1 atm. A Figura 2.3, ilustra o equilíbrio líquido-vapor (ELV), para a mistura água-etanol na pressão atmosférica, onde a composição da fase vapor passa a se igualar a da fase líquida que a originou. Este ponto é mais conhecido como o ponto de azeótropo representada pela intersecção da curva de equilíbrio com o coeficiente angular.

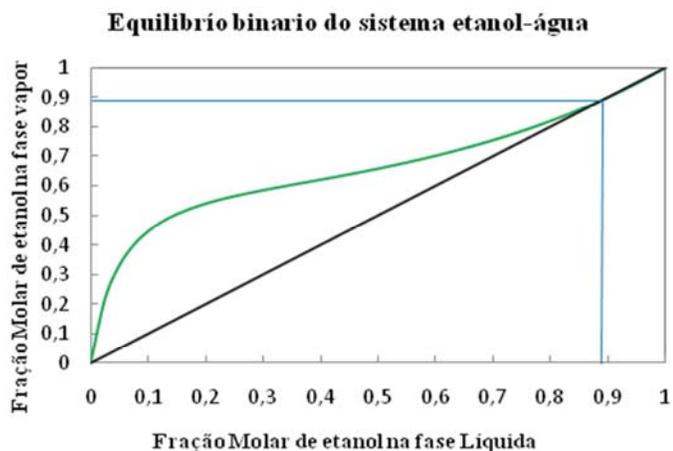


Figura 2.3: Equilíbrio líquido-vapor para mistura água-etanol, a 1 bar.

A característica denominada de azeotropia não permite a separação dos componentes por destilação simples. Desse modo, a obtenção do álcool absoluto requer um método especial para a desidratação total do álcool.

O processo de desidratação alcoólica mais comum nas usinas brasileiras usa a destilação, mas nesse caso, o AEHC é misturado com produtos químicos como o ciclohexano (destilação

azeotrópica) ou monoetilenoglicol (MEG – destilação extrativa), chamados de desidratantes. Esses produtos possuem a capacidade alterar os pontos de ebulição da mistura final, permitindo a separação do álcool da mistura de água e desidratante em uma nova coluna de destilação, a chamada coluna de desidratação. Por conta das crescentes exigências com relação ao teor de água no etanol para o mercado externo, diversos produtores de bioetanol no Brasil e em outros países estão optando por outra tecnologia de desidratação a qual é a separação física das moléculas de água das moléculas de álcool, através de uma peneira molecular BNDES e CGEE (2008). Uma breve descrição destes processos de desidratação de etanol é feita a seguir:

- *Destilação azeotrópica*

Inicialmente, esse processo era realizado com benzeno, porém, com a sua proibição em 1997, devido ao seu potencial cancerígeno, as usinas que tinham a infra-estrutura instalada aproveitaram as instalações empregando o ciclohexano (Meirelles, 2006).

Consiste na formação de uma nova mistura azeotrópica heterogênea com água ou etanol, através da adição de um novo componente. O novo azeótropo formado é retirado no topo ou no fundo da coluna, enquanto um dos componentes da mistura original é obtido puro na outra extremidade da coluna, sendo necessária a utilização de mais uma coluna.

Este processo utiliza uma coluna de desidratação, sendo o ciclohexano alimentado no topo da coluna. Neste processo, o ciclohexano tem a característica de formar com o álcool e a água uma mistura ternária (azeótropo) com um ponto de ebulição de 63°C. Este menor ponto de ebulição da mistura em relação ao do álcool (78°C), faz com que a água seja retirada no topo da coluna. Por condensação, esta mistura azeotrópica irá se separar em duas fases, sendo a fase inferior, mais rica em água, enviada para uma outra coluna onde ocorre a recuperação do ciclohexano, que retorna ao processo de desidratação. O álcool anidro obtido, com um teor alcoólico em torno de 99,3% p/p, é retirado na parte inferior da coluna de desidratação, de onde é condensado e encaminhado para armazenamento.

Apesar do alto consumo específico de vapor (1,5 - 1,6 kg de vapor/L álcool) ainda este tipo de desidratação é o processo empregado com mais frequência nas usinas e destilarias brasileiras. O processo apresenta perdas consideráveis de ciclohexano como contaminante no

álcool anidro (Meirelles, 2006) e pequenas perdas de etanol na corrente de água da coluna de recuperação do solvente.

- ***Destilação extrativa***

Este tipo de destilação é um processo de separação líquido-vapor, que emprega um terceiro componente para aumentar a volatilidade relativa dos componentes a serem separados.

O solvente é adicionado no topo da coluna e arrasta um dos componentes da mistura, neste caso a água, enquanto o etanol é obtido no topo. O solvente é recuperado em uma coluna de destilação convencional e reciclado de volta à coluna extratora. Pequenas frações de etanol são perdidas na corrente de água da coluna de recuperação de solvente.

Na destilação extrativa o solvente deve ter um ponto de ebulição superior ao ponto de ebulição dos componentes da mistura a ser separada, para alterar os coeficientes de atividade e, conseqüentemente aumentar o fator de separação. Dessa maneira, este terceiro componente pode ser um solvente líquido, uma mistura de sal dissolvida em solvente líquido, líquidos iônicos ou polímeros ramificados.

O solvente é adicionado no topo da coluna e envolve um dos componentes da mistura, enquanto o outro componente é obtido no topo. A mistura de solvente e água passa por uma coluna de destilação convencional, onde é obtida água no topo e solvente no fundo, o solvente é reciclado de volta à coluna extratora.

Dentre os solventes utilizados para a separação do sistema etanol- água destaca-se a glicerina e o monoetilenoglicol (MEG). Este é um processo de aplicação industrial recente, tendo sido implantado em escala industrial na safra de 2001. No ano 2006 existiam mais de 31 plantas com esta tecnologia operando no Brasil. As menores tem capacidade de produção de 300.000 L/dia e a maior já em operação, alcança os 1.000.000 L/dia. (Meirelles, 2006).

- **Adsorção com peneiras moleculares**

Outra tecnologia de desidratação que tem sido utilizada no Brasil é a separação física das moléculas de água das moléculas de álcool, através de uma peneira molecular. Nesse processo, o álcool é vaporizado e enviado às colunas de desidratação, que contém em seu interior

zeólitas que realizam o processo físico semelhante ao peneiramento. Os microporos da zeólita permitem a penetração das moléculas de água (menores que o microporo) para a parte interna da resina, enquanto as moléculas de álcool (maiores que o microporo) seguem seu fluxo fora da resina. Dessa forma, os vapores de álcool separados da água são retirados da coluna de desidratação e posteriormente condensados na forma de álcool anidro. Este tipo de separação será explicado em detalhe no item 2.3.

Com a utilização da Peneira Molecular, não há uso de qualquer insumo químico, obtendo-se um produto final sem traços de contaminantes. Este álcool é especialmente indicado para aplicações mais exigentes como o uso em indústrias farmacêuticas, químicas e de alimentação. Esta maior qualidade facilitará sua destinação à exportação atendendo às exigências dos mercados americano, europeu e asiático.

As principais características do processo são (STAV,1996):

- O consumo de vapor é de cerca de 1/3 daquele necessário para a desidratação por ciclohexano. São necessários 0,50 kg/L de vapor à baixa pressão (vapor de escape ou mesmo vapor vegetal) e 0,05 kg/L de vapor à pressão de 5 bar abs. (para o superaquecimento do álcool hidratado vaporizado). O consumo total é, portanto de 0,55 kg/L, contra 1,5 a 1,6 kg/L no caso do ciclohexano.
- Como o ciclo adsorção/regeneração é muito curto, o sistema deve necessariamente ser totalmente automático. Não há, portanto, a necessidade de operadores adicionais. Um sistema de automação bem projetado e bem instalado é, portanto de capital importância para a boa operação da planta.
- O “álcool fraco”, “bruto” ou “flegma” produzido é adicionado ao vinho ou retornado a uma coluna retificadora existente.
- O investimento inicial é maior para o sistema de peneira molecular quando comparado com a instalação de uma coluna desidratadora por ciclo-hexano. Entretanto, pode eventualmente não ser, caso o aumento da produção de álcool anidro signifique, por exemplo, a necessidade de se investir em maior geração de vapor. Isto deve ser estudado detalhadamente caso a caso.

- Através da peneira molecular, existe uma redução de custo operacional devido ao menor consumo de vapor, cerca de 30% em relação ao processo azeotrópico. Esta redução no consumo de vapor abre possibilidade para uma maior produção de etanol ou açúcar e passa mesmo a viabilizar a produção de etanol anidro em algumas unidades industriais com capacidade limitante de caldeiras (RENUKA, 2011).
- Um dos problemas enfrentados no passado era a pouca durabilidade dos adsorventes em razão das condições operacionais. Atualmente, é de esperar uma vida útil de 8 a 15 anos (DEDINI, 2011).
- O produto final não contém traços de solventes como benzeno, ciclohexano, etc. produto final podendo atingir graduação de alta qualidade, sem traços de agente desidratante, com ampla aplicação na indústria química, petroquímica, farmacêutica e cosmética e sem restrição no mercado internacional. (DEDINI, 2011).

Em 1992, no Brasil a Codistil, juntamente com K-Engineering e Zeochem projetaram e forneceram a primeira unidade de um sistema de desidratação de álcool por peneira molecular em escala industrial, na Usina da Pedra em Serrana - São Paulo com uma capacidade de 550 a 600 m³/dia; posteriormente, até 1996, com o projeto reformulado após os dados coletados na primeira planta, foram postas em funcionamento mais 4 unidades nas Usinas Quatá (Quatá -SP), Equipav (Promissão - SP), Açucareira São José - (Macatuba-SP) e na usina São Martinho (Pradópolis-SP) todas com capacidade de 600 m³/dia, a partir deste período, a CODISTIL junto com a DEDINI fizeram várias modificações sobre o processo com o objetivo de melhorar a produção de álcool e o consumo de vapor, por exemplo: a adaptação de vapor de escape no sistema de evaporação, a melhora no sistema de vácuo e secagem dos leitos, redução do volume de peneira molecular nos vasos, redução de consumo de vapor direto, troca das válvulas on-off por válvulas de controle para despressurizar e alimentar os vasos suavemente (preservando ainda mais a vida útil das resinas), otimização dos trocadores de calor e redução do consumo de água, etc. Hoje em dia, mais de 28 usinas utilizam esta tecnologia como método de desidratação no Brasil com capacidades que atingem até 1000 m³/dia (DEDINI, 2011).

2.1.3. Aplicações

Atualmente, o uso do etanol como combustível alternativo ganhou notoriedade como alternativa verde aos combustíveis fósseis. No Brasil, há várias décadas, os únicos combustíveis encontrados em todos os postos de gasolina para motores de ignição por centelha são (BNDES e CGEE, 2008):

- ✓ Gasolinas regular e *premium*, com octanagem média mínima de 87 e 91, respectivamente, ambas sempre com um teor de etanol anidro estabelecido entre 20% e 25%, conforme decisão do governo federal, empregadas nos veículos nacionais e importados com motores a gasolina, inclusive os modelos de luxo.
- ✓ Etanol hidratado, com uma octanagem média superior a 110, usado em veículos aptos para seu uso, que podem usar motores próprios para esse combustível ou motores *flex-fuel*, capazes de usar quaisquer misturas de etanol hidratado e gasolina (com 20% a 25% de etanol).

Os Veículos *Flex-Fuel* são veículos equipados com sistema de gerenciamento do motor capaz de identificar com precisão a presença de gasolina e/ou etanol no tanque de combustível do veículo e ajustar automaticamente a operação do motor para o combustível existente. Há versões que utilizam sensores de etanol instalados no tanque ou na linha de suprimento de combustível do veículo, mais comuns nos EUA, e outras que identificam a presença de etanol por meio de um sensor que mede o teor de oxigênio presente no gás de escapamento, sistema adotado no Brasil (CIB, 2011).

Atualmente, mais de 85% dos carros vendidos no mercado brasileiro são “*flex-fuel*”, tal realidade, em conjunto com os recordes de vendas de veículos no mercado nacional, faz crer que a demanda pelo álcool crescerá fortemente nos próximos anos. Segundo a ANFAVEA (2011), o licenciamento de veículos leves, em novembro de 2010, totalizou 311,4 mil unidades, dos quais os carros *flex-fuel* representaram 86%. Em novembro, o setor automotivo alcançou a marca de 12,2 milhões de veículos *flex-fuel* licenciados desde 2003, o que já representa uma estimativa do 38% da frota total de veículos leves em circulação no país.

A aplicação mais generalizada do álcool anidro AEAC é como combustível (motor *fuel grade ethanol* / MFGE), na forma de aditivo a gasolina, principalmente, melhorando a combustão, pelo aumento da octanagem e pela presença de oxigênio na molécula do álcool, reduzindo a liberação de monóxido de carbono (Zarpelon,2011). O teor de AEAC na gasolina é fixado por Portaria do Ministério da Agricultura, conforme Decreto Nº 3.966/2001. O teor adicionado pode variar de 20 a 25%, em volume, segundo a Lei Nº 10.696/2003. O percentual de AEAC adicionado à gasolina, a partir do ano de 2002, foi de 25% até 06/02, de 20% até 01/03, de 25% até 05/03, de 20% até 02/06 e de 23% a partir de 23/11/2006. A partir da publicação da portaria n. 143 de 2007, toda gasolina vendida no Brasil deve conter 25 % de AEAC.

A nível internacional pode-se dizer que o álcool hidratado é utilizado em várias aplicações, sendo as mais comuns (Zarpelon,2011):

- ✓ Uso potável, alimentício e farmacêutico: fabricação de bebidas, fabricação de vinagre, fabricação de alimentos, solvente de aromas na fabricação de alimentos e cigarros;
- ✓ Na extração de produtos medicinais de plantas e tecidos animais;
- ✓ Na fabricação de vacinas, antibióticos e preparações em geral,etc.;
- ✓ Cosméticos: fabricação de perfumes, desodorantes, cremes, produtos de higiene pessoal, etc.;
- ✓ Industrial: fabricação de detergentes, produtos de limpeza, tinturas, têxteis, pinturas, solventes, etc.;
- ✓ Combustível: veículos.

O álcool anidro também é utilizado em aplicações industriais como reativo, solvente, na fabricação inseticidas, repelentes de insetos, desodorantes de ambientes, fungicidas, etc. Também, aplicações de álcool neutro, como em aerossóis, podem requerer a necessidade de desidratá-lo, sendo neste caso, indicado o uso de peneira molecular para o processo de desidratação, de forma que não seja incorporada nenhuma outra substância residual.

Dentro do novo mercado para o etanol se encontram o desenvolvimento de motocicletas *flex-fuel* que já estão sendo comercializadas no mercado. Ônibus movidos por uma mistura de 95% de etanol e 5% de um aditivo já rodam no exterior e estão sendo testados no Brasil

atualmente. Os benefícios para o meio ambiente são o principal atrativo da substituição do óleo diesel por etanol. O Ipanema, um pequeno avião agrícola fabricado no Brasil pela Embraer, voa com 100% de etanol. (RAIZEN, 2011)

Entre as futuras utilizações do etanol está o desenvolvimento de bioplásticos o chamado "plástico verde". Nesse processo, o etanol é transformado em bio-etileno, base de produção de bioplásticos, que reduz consideravelmente a dependência de fontes fósseis. (RAIZEN, 2011).

2.2 Processo de Adsorção – Fundamentos

A adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluída se transferem para a superfície de um sólido adsorvente. Geralmente, as pequenas partículas de adsorvente se mantêm num leito fixo enquanto o fluido passa continuamente através do leito até que o sólido esteja praticamente saturado e não seja possível atingir a separação desejada. Desvia-se então, o fluxo para um segundo leito até que o adsorvente saturado é substituído ou regenerado. Desta forma o fluido a depurar circula em contínuo, enquanto a operação de cada leito é descontínua. Este fenômeno caracteriza-se pela habilidade de certos sólidos (adsorventes) de concentrar em suas superfícies substâncias específicas (adsorbato) a partir de soluções (adsortivos). Dessa maneira, os componentes de soluções, tanto líquidas quanto gasosas podem ser separados (McCabe, 2002).

A regeneração da fase sólida implica na alteração do estado de equilíbrio obtido na etapa de adsorção; esta nova etapa é denominada de dessorção, a qual se dará através de uma ação externa ao sistema, podendo ser de natureza mecânica, térmica ou química, o que na maioria dos casos caracteriza os processos de adsorção.

Podem-se distinguir dois tipos de adsorção: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). A adsorção física ou de Van der Waals, é o resultado de forças de atração entre as moléculas do sólido e da substância adsorvida. Quando as forças de atração intermolecular entre um sólido e um gás, por exemplo, são maiores do que aquelas existentes entre as moléculas do próprio gás, esse condensará sob a superfície do sólido, mesmo se a pressão do gás for menor do que a pressão de vapor correspondente aquela temperatura. A substância adsorvida não penetra dentro da rede de cristal do sólido e não se dissolve nele, mas

permanece inteiramente sobre sua superfície. Entretanto, se o sólido for altamente poroso, contendo muitos capilares finos, a substância adsorvida penetrará nesses interstícios. No equilíbrio, a pressão parcial da substância adsorvida se iguala à pressão da fase gasosa e, por diminuição da pressão do gás ou elevação da temperatura, o gás adsorvido é rapidamente removido (operação de dessorção), sem alterar-se (Treybal, 1980). A adsorção química é um fenômeno mais seletivo e as forças intermoleculares que intervêm são os enlaces químicos.

A adsorção física se utiliza a nível industrial como operação de separação, porque as forças de atração relativamente baixas entre o adsorvente e o adsorbato torna possível a dessorção mediante técnicas simples e, portanto, se dá a recuperação no adsorvente, o qual se pode utilizar para uma nova operação.

Os fatores de separação de equilíbrio dependerão da natureza das interações adsorbato - adsorvente, ou seja, se a superfície é ou não polar, do caráter hidrofílico ou hidrofóbico, assim como também das condições do processo tais como pressão, temperatura e concentração. A seletividade cinética em grande medida é determinada pela relação de difusividades dos componentes nos microporos e macroporos. Para que uma separação possa basear se na cinética, o tamanho dos microporos do adsorvente tem que ser comparáveis com as dimensões das moléculas do adsorbato. A desidratação do etanol é um exemplo do efeito de peneira molecular (Crittenden e Thomas, 1998).

O efeito da peneira molecular é causado por diferenças no tamanho e forma entre a abertura do cristal e a molécula de adsorbato. As zeólitas que atuam como peneiras têm poros de tamanho uniforme (3 a 10 Å) que irão excluir completamente moléculas maiores que seu diâmetro. O adsorvente comumente usado nos processos indústrias para a desidratação do etanol, depois da destilação convencional (95% de etanol), por meio de peneiras moleculares é a Zeolita 3A. (Flanigen, et al., 1991).

A zeólita sintética tipo 3A é utilizada na maioria dos desidratadores de etanol, porque os poros são de 3Å de diâmetro, enquanto as moléculas de água têm diâmetro de 2.8 Å e as de etanol de 4.4 Å. Portanto, as moléculas da água se atraem fortemente nos poros, mas as moléculas de etanol são excluídas. A maior parte dos adsorventes são materiais altamente

porosos e a adsorção tem lugar fundamental no interior das partículas sob as paredes dos poros em pontos específicos.

2.2.1 Equilíbrio

Quando um fluido que contém um adsorbato está em contato com um sólido, as moléculas do adsorbato se transferem desde o fluido até a superfície do sólido, até que os potenciais químicos de ambas as fases se igualem. Assim, estabelece um equilíbrio dinâmico no qual as velocidades de adsorção e dessorção são iguais: neste momento se diz que foi alcançado o equilíbrio de adsorção (Pedraza, 1993).

A análise da adsorção é baseada no equilíbrio, o qual é apresentado sob a forma de isotermas de adsorção, que são utilizadas para descrever a capacidade de adsorção do sólido adsorvente. (Ruthven, 1984).

2.2.2 Isotermas de Adsorção.

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente a uma temperatura determinada. Para o caso de gases a concentração é dada geralmente como fração molar ou como pressão parcial. A concentração de adsorbato sobre o sólido é dada como a massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente original. Na maior parte dos casos a isoterma para um recobrimento suficientemente baixo, se reduz a uma forma linear, a qual se denomina região da lei de Henry (Ruthven, 1984).

As isotermas podem tomar uma de várias formas (tipos I a V), as quais são ilustradas na Figura 2.5 (Crittenden e Thomas, 1998). Os mais comuns são os tipos I, II e IV.

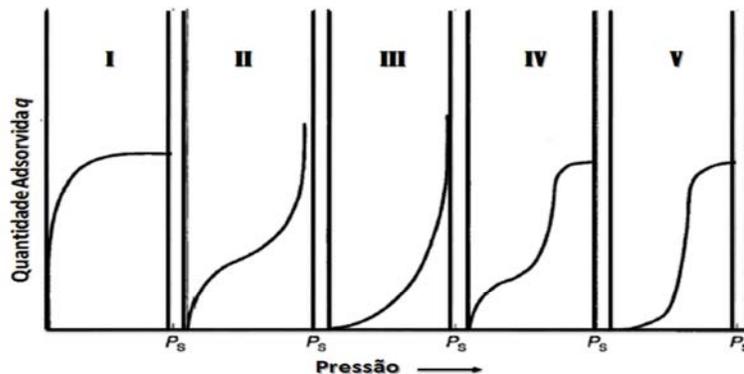


Figura 2.4. Tipos de isothermas de adsorção
Fonte: Crittenden e Thomas (1998).

A isoterma do tipo I é côncava para o eixo das pressões e a quantidade adsorvida se aproxima a um valor limite quando p/p_0 tende à unidade. Isothermas do tipo I são observadas para a adsorção de gases em sólidos microporosos cujos tamanhos dos poros não são muito maiores que o diâmetro molecular do adsorbato; e o limite de adsorção está determinado pelo volume acessível de microporos, mais do que pela área superficial interna.

A isoterma do tipo II é a forma normal de isoterma que se obtém com um adsorvente que tem uma distribuição maior dos tamanhos dos poros ou macroporoso. Este tipo de isothermas não apresentam um limite de saturação.

Da mesma forma, isothermas tipo III, que são continuamente convexas com relação ao eixo da pressão parcial, mostram um aumento constante da capacidade de adsorção com o aumento da pressão relativa.

A parte inicial da isoterma do tipo IV encontra-se em muitos adsorventes mesoporosos industriais.

A isoterma do tipo V se obtém com certos adsorventes porosos com uma distribuição irregular de tamanho de poros, é pouco frequente.

Em muitas ocasiões, tem-se tentado desenvolver equações ou modelos matemáticos que se ajustem às distintas isotermas experimentais. As equações mais usadas frequentemente são as propostas por Langmuir e Freundlich, as quais são descritas a seguir.

➤ **Isoterma de Freundlich**

A equação de Freundlich é uma expressão empírica que implica a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial dos sítios de adsorção e suas energias. A equação se expressa como:

$$W_i = IP1 \cdot P_i^{IP2} \quad (2.1)$$

Onde,

W_i = Concentração de soluto adsorvido por peso do adsorvente, *kmol/kg*.

$IP1, IP2$ = Parâmetros característicos da isoterma

P_i = Pressão parcial, *bar*

O fator $IP2$ indica a heterogeneidade do adsorvente, ou seja, a distribuição relativa dos sítios de energia, a qual depende da natureza do processo de adsorção. De acordo com este modelo a quantidade adsorvida incrementa infinitamente com o incremento da concentração ou da pressão.

Este modelo de isoterma é normalmente útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas e, em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único componente (Silva, 2008).

➤ **Isoterma de Langmuir**

Foi desenvolvida para adsorção de gases em superfícies sólidas, Langmuir em 1918, considerou que o adsorvente é constituído por vários sítios ativos que podem acomodar somente uma molécula.

Pode-se expressar a quantidade adsorvida em função da concentração na fase fluida em equilíbrio, conforme o modelo de Langmuir, de acordo com a equação 2.2 a seguir:

$$W_i = \frac{IP_1 P_i}{1 + IP_2 P_i} \quad (2.2)$$

Onde:

W_i : Carga meia da carga sólida, kmol/kg

IP_1, IP_2 : Parâmetros da isoterma

P_i : Pressão parcial, bar

A equação da Isoterma de Langmuir descreve a isoterma de tipo I [1] e suas considerações básicas são (Ruthven, 1984):

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo e definido de sítios ativos.
- Cada adsorbato ocupa somente um sítio (monocapa).
- A energia de adsorção é a mesma em todos os sítios.
- Não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas com os seus respectivos sítios vizinhas.

2.2.3 Curva de Ruptura ou avance

Em um leito fixo de adsorção, a concentração na fase fluida e na fase sólida muda com o tempo, bem como com a posição no leito. No início da operação, a maior parte da transferência de massa ocorre próximo à entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente fresco. Ao longo do tempo, o resto do leito será progressivamente saturado e aumenta a concentração na saída. Se ao início o sólido não contém adsorbato, a concentração no fluido diminui exponencialmente com a distância até praticamente zero antes de alcançar o extremo final do leito. Para mostrar o perfil da concentração de saída em função do tempo, é usada a curva de avanço ou ruptura (McCabe et al., 2002).

Na medida como transcorre o tempo, a capacidade de adsorção diminui na zona inferior do leito. O adsorbato se liga ao adsorvente nas zonas cada vez mais altas. Isso equivale à migração da zona de transferência de massa (*Mass Transfer Zone*, MTZ) com o tempo. Uma vez que a MTZ tem migrado completamente através do leito (ruptura), o adsorvente já não pode ligar

mais adsorbato ao longo do leito fixo. A concentração do adsorbato na saída do adsorvedor equivale então à concentração na entrada.

Na Figura 2.5 Durante a adsorção, o leito vai se saturando com água e a Zona de Equilíbrio vai se expandindo para baixo. Um leito bem dimensionado apresenta uma Zona de Transferência de Massa (MTZ) de pouca espessura. A alimentação deve ser interrompida quando a MTZ atinge a região de ponto de ruptura. No início da desadsorção (ou regeneração do leito) o topo do leito começa a “secar” primeiro. Com o passar do tempo o vácuo vai removendo a água retida no leito até “secá-lo totalmente”. Mesmo com a aplicação de um gás de purga o leito ainda irá reter de 1 a 2% do seu peso em água, e em escala industrial com 5% é considerado saturado (DEDINI, 2011).

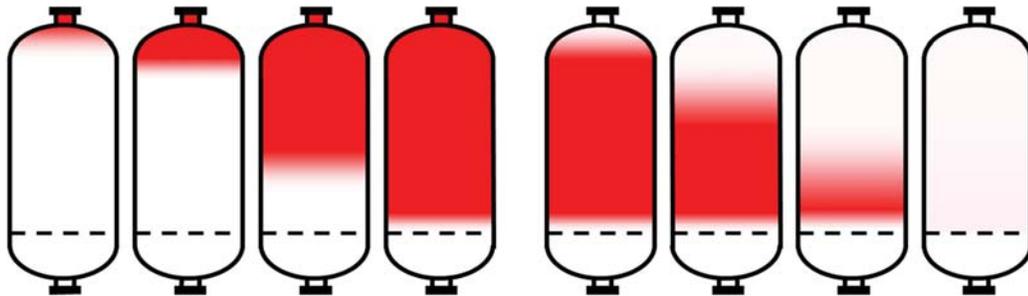


Figura 2.5. Adsorção e Desadsorção - Dinâmica da Adsorção
Fonte: DEDINI, 2011

A Figura 2.6-a mostra a curva de avanço para um único adsorbato em um leito fixo de adsorvente. A curva de avanço inicia no tempo t_b , quando a concentração do adsorbato no final do leito aumenta além de um certo nível, C_e . Este pode ser o nível de detecção para o adsorbato ou pode ser a concentração máxima permitida para admissão às unidades de processo como *downstream*. O avanço da concentração do adsorbato no efluente continua, aumentando gradualmente até o valor de alimentação C_o . Quando isto ocorre não pode ocorrer mais adsorção no leito (Suzuki, 1989).

Na prática a etapa de adsorção deve terminar em um tempo anterior a t_b , como pode ser visto na Figura 2.6-b. A parte do leito adsorvente (de $z = 0$ a $z = L_e$) estará em equilíbrio com a alimentação de entrada do leito (na concentração de C_o) e a parte restante do leito (de $z = L_e - z =$

L) irá conter a zona de transferência de massa. Através da zona de transferência de massa, a concentração ^{a)} do adsorbato no fluido diminui de C_0 a zero se o adsorbente está inicialmente completamente livre do adsorbato (Suzuki, 1989).

Em geral, a posição da curva de ruptura ao longo do eixo do tempo depende da capacidade da coluna com respeito à concentração de alimentação e a taxa de fluxo. A curva de ruptura na condição ideal pode ser considerada uma função degrau para separações favoráveis, isto é, há um salto instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é alcançada. (Ruthven., 1984).

Na ^{b)} indústria, no entanto, nunca ocorre uma saturação completa por um leito de adsorção. Quando é detectada ou prevista a proximidade do ponto de ruptura (5-10% da concentração de entrada) procede-se com a etapa de dessorção ou equivalentemente a troca do leito em processos onde existe alternância dos leitos.

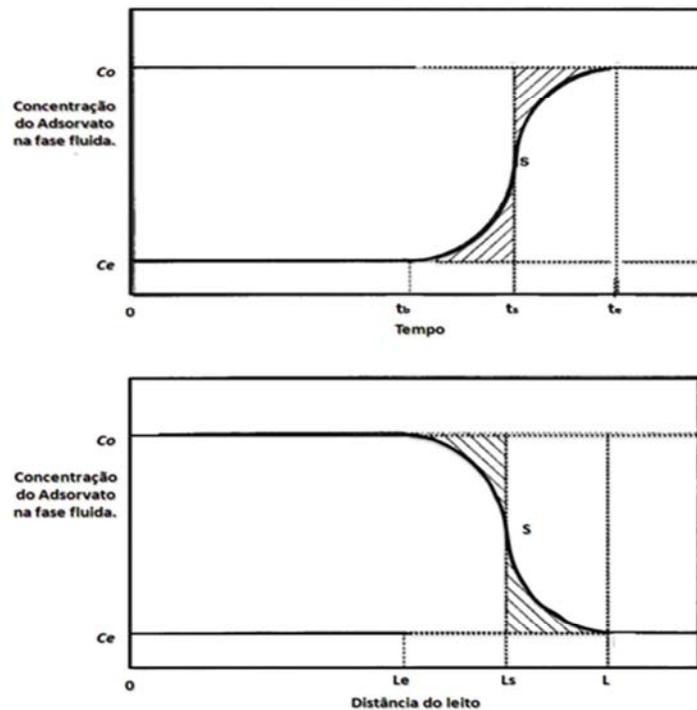


Figura 2.6: Dinâmica do leito de adsorção: (a) curva de ruptura (passagem única) e (b) zona de transferência de massa no interior do leito. Fonte: Suzuki (1989).

2.2.4 Cinética de Adsorção

Além do equilíbrio de adsorção, a cinética de adsorção é outra importante ferramenta no estudo dos processos de adsorção, pois permite uma melhor compreensão da taxa de adsorção e da seletividade dos componentes nos sistemas. Dependendo da estrutura do adsorvente, diferentes mecanismos de difusão são os dominantes no processo, e algumas vezes competem ou cooperam entre si. O mecanismo dominante depende também do sistema adsorbato - adsorvente em questão, assim como das condições às quais se leva a cabo o processo, como a temperatura e a concentração (Susuki, 1989).

Os três mecanismos de difusão de um gás em uma partícula adsorvente normalmente encontrados são: (a) difusão do gás nos macroporos, tais como difusão molecular ou difusão de Knudsen; (b) difusão na superfície, que ocorre na fase adsorvida; (c) difusão nos microporos, quando o diâmetro cinético da molécula é comparável com o diâmetro molecular do adsorbato (Ruthven, 1984).

A transferência de massa na partícula de adsorvente envolve uma migração dos componentes através dos macroporos do mesmo até as regiões mais interiores da partícula. Ao longo deste caminho estes componentes serão adsorvidos nos sítios ativos do adsorvente, que no caso de adsorventes zeolíticos são os microporos dos cristais de zeólita que se encontram incrustados nas paredes dos macroporos. Segundo Ruthven (1984), a cinética de adsorção em uma partícula tipicamente envolve um ou mais dos seguintes fenômenos:

- Transferência de massa no filme externo, que descreve o transporte do soluto através de um leito, especificamente em torno da partícula. Neste caso, se o fluido externo está parado, predomina a difusão molecular dos componentes. Se há turbulência na fase externa, a difusão é maior que a molecular devido ao transporte convectivo de massa.

- Difusão nos macroporos da partícula, que leva em consideração os efeitos da estrutura da partícula sobre a difusão molecular que o componente apresentaria em um meio livre de obstruções como as causadas pelas paredes dos macroporos. Neste caso, dependendo do tamanho dos poros, pode ter lugar a difusão de Knudsen que leva em conta as colisões com as paredes. Esta difusão é independente da pressão e é predominante quando colisões com paredes

são mais frequentes que colisões com outras moléculas, o que vale dizer que o diâmetro médio das partículas é menor que seu percurso livre médio.

- Difusão nos microporos da partícula, isto é, do componente no interior do cristal de zeólita, até atingir o sítio onde será adsorvido. De acordo com a preparação do material, a constrição dos poros pode estar na boca do microporo ou distribuído dentro dele.

2.3 Processos Cíclicos de Adsorção.

Todos os processos de separação por adsorção envolvem dois passos principais, (1) Adsorção, durante o qual as espécies são adsorvidas preferencialmente de uma mistura de componentes. (2) Regeneração ou Dessorção, durante o qual as espécies adsorvidas são removidas do adsorvente para repetir o ciclo. Como as operações de adsorção são um processo cíclico, adsorção - regeneração, a eficiência e o custo de regeneração desempenham um papel importante na viabilidade de um processo geral de adsorção. O principal objetivo da regeneração é restaurar a capacidade de adsorção do adsorvente, enquanto o segundo objetivo é recuperar os componentes presentes na fase adsorvida, se houver (Ruthven et al., 1994).

Há várias alternativas disponíveis de dessorção e regeneração que são incluídas na seguinte classificação (Ruthven, 1984):

- Regeneração por temperatura ou *Thermal Swing Adsorption (TSA)*
- Regeneração por pressão ou *Pressure Swing Adsorption (PSA)*
- Regeneração por arraste com purga de gás ou *Purge Gas Stripping*;
- Regeneração por deslocamento químico ou *Displacement Desorption*.

O processo denominado *Pressure Swing Adsorption (PSA)* é largamente usado em processos de separação de gases. Este processo opera entre duas pressões diferentes, a pressão de adsorção e de dessorção, sendo sempre a pressão de adsorção maior do que a pressão de dessorção. A quantidade acumulada no leito, em cada ciclo é calculada pela diferença entre a quantidade adsorvida, na pressão mais alta, e a quantidade dessorvida, na pressão mais baixa. A grande vantagem deste tipo de processo em relação ao TSA é a não utilização de etapas de

aquecimento e resfriamento, podendo-se operar com ciclos mais rápidos, reduzindo-se o tamanho do leito adsorvente, além de ser bom para espécies fracamente adsorvidas requeridas em alta pureza. As principais desvantagens deste processo estão na necessidade da utilização de pressões muito baixas na etapa de dessorção, na energia mecânica utilizada no processo, a qual é geralmente mais cara que a energia térmica, e no que dessorbato recuperado para espécies fortemente adsorvidas pode ter uma baixa pureza. (Crittenden, B., e Thomas, W.J. 1998).

A regeneração por arraste com purga de gás, utiliza-se um gás de arraste inerte na etapa de dessorção com a finalidade de purgar o leito, eliminando-se o adsorbato que é carregado juntamente com este gás, mantendo-se a temperatura e a pressão constantes. É um método aplicável somente para espécies muito fracamente adsorvidas e normalmente requer um grande volume de gás para deslocá-las. Além disso, o dessorbato está normalmente presente apenas em baixas concentrações na purgas com gás, com isso o método não seria normalmente utilizado quando o dessorbato deve ser recuperado.

Na regeneração por deslocamento químico, purga-se a coluna com uma espécie competitiva à espécie adsorvida, deslocando-a e sendo em seu lugar preferencialmente adsorvida, mantendo-se a temperatura e pressão constantes. Este processo é bom para espécies fortemente adsorvidas, mas a desvantagem principal é a necessidade de separação e recuperação dos produtos, sendo a escolha do dessorvente o ponto crucial de todo o processo.

A importância do PSA é devida principalmente aos tempos de ciclo mais curtos que os necessários para o método TSA. Os processos com oscilação térmica exigem tempos de ciclo da ordem de horas em conta das grandes capacidades térmicas dos leitos adsorventes, por outro lado, no PSA a redução da pressão para atingir a dessorção pode ser realizada em minutos em vez de horas (Ruthven et al., 1994).

O processo TSA é muitas vezes uma boa opção quando os componentes de uma mistura são fortemente adsorvidos, e quando uma mudança na temperatura relativamente pequena produz uma grande dessorção das espécies adsorvidas. Os processos PSA são freqüentemente adotados quando os componentes são adsorvidos fracamente e o produto é exigido com elevado grau de pureza.

No entanto, a escolha final do método de regeneração depende da técnica e considerações de ordem econômica. Os métodos mais comuns são mudanças na temperatura (TSA) e alterações na pressão (PSA).

2.3.1 Processo TSA de Adsorção (*temperature/ thermal swing adsorption*)

O método TSA pode ser aplicado tanto a gases quanto a líquidos. Nele, o adsorbente é regenerado pelo processo de dessorção a altas temperaturas.

Na regeneração por oscilação térmica (TSA), o ciclo opera entre duas temperaturas diferentes. A etapa de adsorção opera em baixas temperaturas e a etapa de dessorção opera em altas temperaturas, ou seja, o ciclo opera entre duas isotermas diferentes. O método consiste de uma configuração simples, que trabalha com dois leitos fixos em paralelo, operando ciclicamente. Enquanto uma coluna adsorve à temperatura ambiente, a outra coluna dessorve à altas temperaturas. Devido ao aquecimento e resfriamento da coluna que requer horas, o processo TSA pode durar de horas a dias. Com isso, esse processo serve praticamente para purificação envolvendo quantidades pequenas de adsorbente. (SEADER;HENLEY, 1998).

A quantidade acumulada no leito em cada ciclo é calculada pela diferença entre a quantidade adsorvida na temperatura mais baixa, e a quantidade dessorvida na temperatura mais alta. Este tipo de adsorção é ideal para espécies fortemente adsorvidas, sendo o dessorbato recuperado em alta concentração, podendo ser utilizado para gases e líquidos. No entanto, este método possui algumas desvantagens, tais como envelhecimento precoce do adsorbente e ineficiência energética, além de não ser adequado para ciclos rápidos, pois neste caso o adsorbente não estará sendo utilizado com sua máxima capacidade.

2.3.2 Processo PSA de Adsorção (*pressure swing adsorption*)

Pressure Swing Adsorption (PSA) é uma tecnologia muito utilizada na separação e purificação de misturas gasosas. O número de pesquisas envolvendo este processo vem aumentando desde a primeira patente em 1960 nos Estados Unidos por C.W Skarstrom. (Ruthven et al., 1994). O processo PSA é um exemplo de adsorção física que surgiu no final dos anos 50, mas apenas na década de 80, esse processo ganhou aceitação comercial.

A separação da mistura gasosa no PSA é geralmente realizada tanto pela adsorção seletiva (separação de equilíbrio), como pela diferença nas taxas de difusão dos componentes através das partículas adsorventes (separação cinética), e também pelo efeito de peneira molecular, onde um ou mais componentes da mistura são excluídos, devido à estrutura peculiar do adsorvente empregado.

O método consiste de duas colunas de adsorção em paralelo, operando em ciclos. Enquanto um leito adsorve a altas pressões o outro dessorve a baixas pressões. Cada leito funciona de forma alternada com períodos de duração iguais. Esse processo é utilizado somente para adsorção de gases, pois a pressão exerce pouco ou quase nenhum efeito sobre a adsorção de líquidos. Foi originalmente usado por Skarstrom apenas para purificação e retirada de umidade do ar (Henley e Seader, 1990).

A separação de uma mistura de gás pode ser obtida pela repetição de adsorção em maior pressão e dessorção de baixa pressão. Em princípio, os componentes menos adsorvíveis compõem o produto na etapa de adsorção, enquanto o componente mais adsorvível permanece na coluna e é recuperado através de dessorção. Este tipo de operação é chamado de adsorção por mudança da pressão (PSA). Normalmente a adsorção é determinada pela comparação do equilíbrio de adsorção de cada componente sobre o adsorvente empregado, mas já que a adsorção por mudança da pressão é uma operação temporária, a taxa de adsorção pode desempenhar um papel importante na eficiência de separação da operação de PSA.

➤ *O processo PSA para a separação de misturas etanol- água*

O processo com peneira molecular é o único dos processos de desidratação de uso industrial que não se baseia nos princípios da destilação (Meirelles, 2006). As zeólitas comumente utilizadas são zeólitas hidrofílicas tipo 3A, sua configuração usual é apresentada na Figura 2.7. No processo convencional, o álcool hidratado produzido nas unidades de destilação é vaporizado, sendo posteriormente alimentado aos leitos que contêm as zeólitas. Atualmente estes tipos de processos podem utilizar 2 ou 3 colunas, sendo que uma delas sempre está em regeneração. Os vapores de álcool anidro produzido são encaminhados a condensadores e resfriadores, e posteriormente a tanques de armazenamento. A regeneração dos leitos é feita por

meio da aplicação de baixas pressões. Os vapores de água obtidos constituem na realidade uma solução hidro-alcoólica que é encaminhada à unidade de destilação convencional (Dias, 2008).

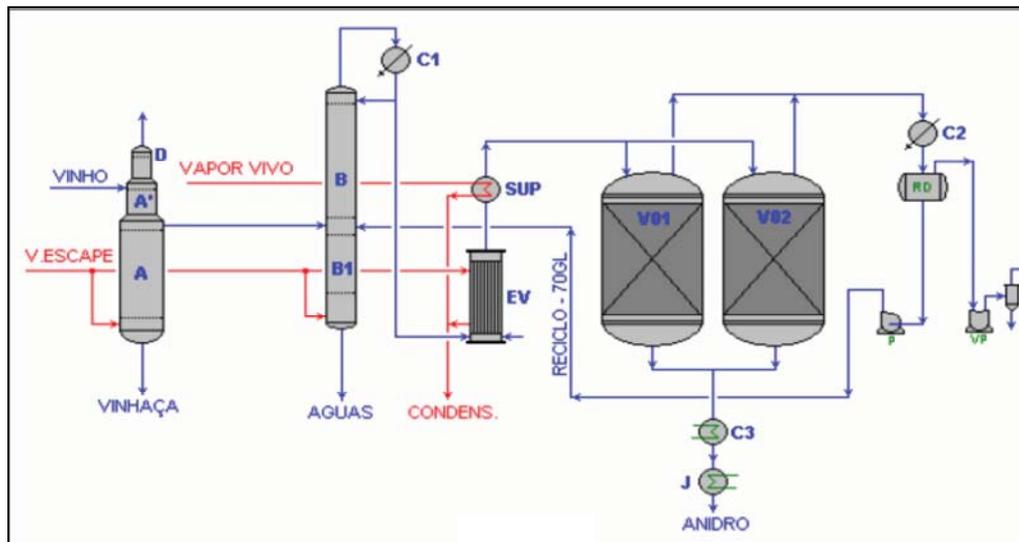


Figura 2.7: Esquema do processo de adsorção em peneiras moleculares para produção de etanol anidro

As vantagens do processo de adsorção com peneiras moleculares são: a produção de álcool de alta qualidade, sem contaminação por solventes; ausência da necessidade de manipulação de solventes por parte dos operadores do equipamento, o que diminui os riscos de contaminação; reciclo da corrente hidro-alcoólica, o que permite que não haja perdas de etanol no processo de desidratação. Em comparação aos processos baseados em destilação, o processo de adsorção apresenta menor consumo energético, já que apenas uma etapa de vaporização é necessária (Huang, H. J., et al 2008).

➤ Principais etapas do Processo PSA

O processo PSA desenvolvido por Skarstrom utiliza em sua forma básica, dois leitos que são pressurizados e despressurizados alternadamente de acordo com uma sequência programada. Na Figura 2.8 é apresentado um diagrama das colunas. Primeiro ocorre a pressurização, logo começa a alimentação que é o passo no qual a coluna faz a adsorção, posteriormente ocorre a

despressurização (blowdown) e por último a purga. O gás de alimentação é utilizado na pressurização e uma parte do efluente gasoso produzido é usada para a purga. Ainda na Figura 2.8, enquanto o processo de adsorção ocorre no leito 1, parte do gás adsorvido é levado ao leito 2 para a purga do mesmo em uma direção contracorrente à direção do fluxo do gás de alimentação durante a etapa de adsorção. Tanto as etapas de adsorção quanto a de purga representam menos de 50% do tempo de ciclo total. O tempo do ciclo para PSA normalmente é curto, com duração de segundos a minutos, com isso o sistema requer uma quantidade maior de adsorvente no leito (Henley e Seader, 1990).

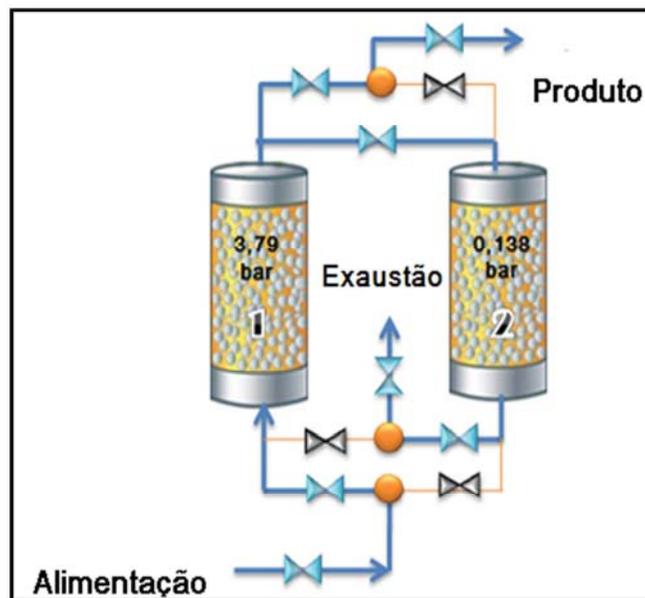


Figura 2.8: Ilustração de um ciclo PSA com dois leitos.

A Figura 2.9 apresenta o diagrama esquemático das etapas básicas do processo PSA, descritas a seguir:

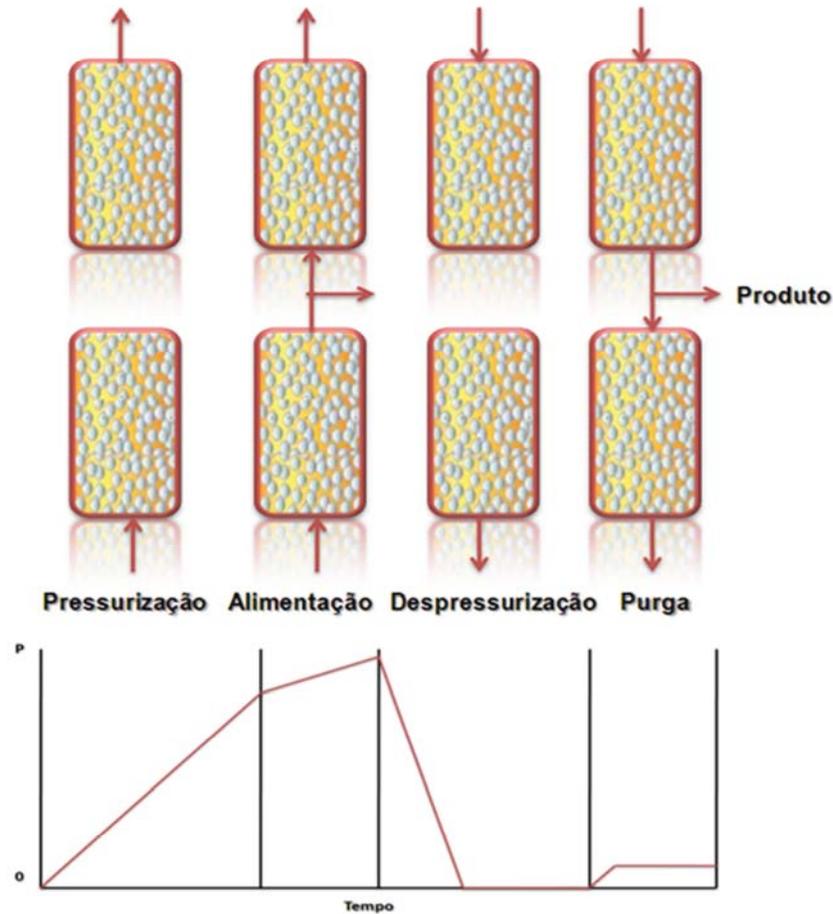


Figura 2.9: Sequência de passos básicos de um ciclo PSA.
Fonte: Ruthven (1984).

➤ Pressurização

A pressurização pode ser feita tanto com a alimentação quanto com parte do produto, o qual é introduzido no leito fixo. Nessa etapa os componentes menos adsorvidos vão sendo acumulados no lado fechado do leito (Neves, 2000).

➤ Alimentação

O gás livre de adsorbato, usualmente o produto, é retirado do topo do leito à pressão mais alta, enquanto o gás de alimentação é introduzido na parte inferior do leito. Três regiões

distintas são desenvolvidas dentro do leito adsorvedor, as quais são apresentadas na Figura 2.10 conforme Neves (2000).

Próximo à entrada de alimentação o leito está saturado com o adsorbato e a fase gasosa tem a composição da alimentação. Próximo à saída o leito ainda está livre de adsorbato e a fase gasosa tem a composição do produto. A região entre a entrada e a saída da coluna é chamada de zona de transferência de massa, e nesta zona a adsorção ocorre e a composição da fase gasosa varia rapidamente com a posição axial. A frente de adsorção se move ao fundo do leito na medida em que a nova alimentação é adicionada na parte inferior do leito.

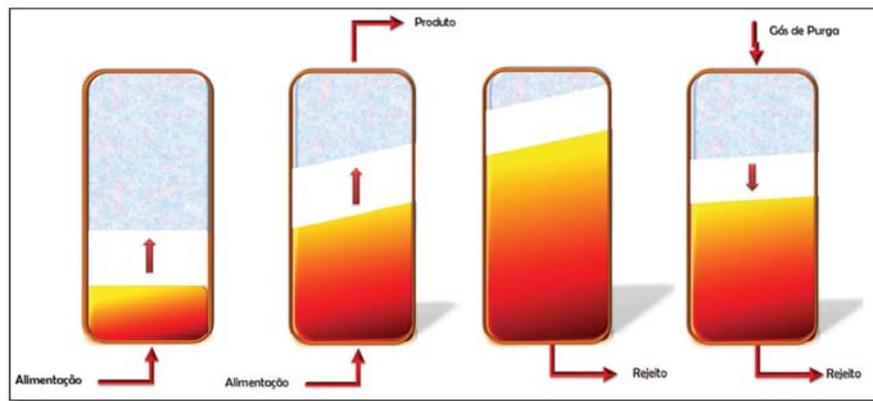


Figura 2.10: Etapas básicas em um processo PSA.

➤ **Despressurização**

Nesta etapa é feita a redução da pressão de operação a fim de regenerar o leito saturado. O adsorbato é então, desorvido para a fase gasosa, a qual é removida como rejeito, ou coletada como produto, se for de interesse.

➤ **Purga a baixa pressão**

Para completar a regeneração do leito, o adsorvente é purgado com um gás da qualidade do produto a baixa pressão, geralmente em contracorrente com a direção do gás de alimentação. Nesse caso também são formadas regiões distintas como na alimentação.

Outra maneira de se efetuar a limpeza do leito é utilizando-se uma bomba de vácuo. Em um ciclo com vácuo utiliza-se a mesma pressão de operação como no ciclo de Skartrom e para a

mesma pureza do produto a perda das espécies menos adsorvidas na etapa de evacuação é normalmente menor do que a perda correspondente na purga. O ganho na recuperação do refinado é obtido à custa da energia mecânica adicional necessária nesta etapa (Neves, 2000).

As principais aplicações de PSA podem ser encontradas na produção de oxigênio do ar, desumidificação de gases e purificação de hidrogênio. Outras aplicações incluem a remoção de dióxido de carbono, recuperação de gás de resíduos radioativos, o enriquecimento de recuperação de gases raros, purificação do hélio, a purificação de gases de efeito natural, a separação de isômeros e separação de monóxido de carbono. Separação de monóxido de carbono envolve a adsorção química sobre adsorventes complexos.

No nível industrial, a adsorção foi utilizada pela primeira vez simultaneamente em dois processos. Um foi desenvolvido na Alemanha por *Bayer AG* e consistiu na recuperação de álcool e benzeno de correntes gasosas. O outro processo foi desenvolvido nos EUA por *Union Carbide Corporation* para recuperar etanol e hidrocarbonetos pesados do gás natural (Jacques et al., 2003).

Em 1984, *Delta-T Corporation*, desenhou, construiu e comercializou uma unidade de desidratação por peneira molecular com uma capacidade de 30 milhões de galões por ano, a maior destilaria da Europa localizada na Sicília. Desidratadores de peneiras moleculares sempre tinham oferecido os custos de capital e custos operativos mais baixos da indústria e uma maior segurança operacional que a destilação azeotrópica. Hoje em dia, a maioria das novas plantas de etanol são construídas com desidratadores de peneiras moleculares (Jacques et al., 2003).

2.4 Classes de Adsorventes

As habilidades dos sólidos porosos em adsorver reversivelmente grandes volumes de vapor foi reconhecida no século XVIII, mas a aplicação dessa propriedade para a separação e purificação de correntes de processos industriais, em larga escala, é relativamente recente. Para o desenvolvimento de um processo de adsorção em escala comercial é necessário dispor-se de um adsorvente adequado em grandes quantidades e a baixo custo. Esta necessidade estimulou

pesquisas fundamentais em adsorção e levou ao descobrimento de novos adsorventes (Ruthven, 1984).

Os primeiros processos de adsorção utilizaram tanto o carvão ativado quanto a sílica gel como adsorventes. Como o desenvolvimento de adsorventes tipo peneiras moleculares, especialmente as zeólitas sintéticas, as quais tornaram-se disponíveis em escala comercial no final da década de 50, o potencial da adsorção como processo de separação aumentou consideravelmente. Desde então, um amplo espectro de estruturas de zeólitas foi sintetizado, muitas das quais se mostraram bastante úteis como adsorventes e estão disponíveis comercialmente (Ruthven et al., 1994).

Para a obtenção de um processo de separação econômico, o adsorvente deve possuir alta seletividade, capacidade de adsorção e vida útil adequadas (Ruthven et al., 1994). Assim, as seguintes características devem existir para que um sólido possa ser utilizado como adsorvente num processo a escala industrial (Gamarra, 1994):

- a) **Capacidade de adsorção** É a característica mais importante de um adsorvente já que é a quantidade de adsorbato tomada pelo adsorvente por unidade de massa (ou volume) do adsorvente. Deve ser o mais elevada possível, já que para uma mesma quantidade a adsorver se necessitará menor quantidade de adsorvente, favorecendo economicamente o processo. Está relacionada com a superfície específica e o volume específico de poros do sólido. Os dados de adsorção são recolhidos a uma temperatura fixa e diferentes concentrações de adsorbato (ou pressão parcial de vapor ou gás) e são plotados como isotermas.

- b) **Seletividade:** A seletividade é a preferência por adsorver determinados componentes de uma mistura frente a outros. Este fator é muito importante na eleição de um adsorvente para um determinado processo. Tem-se que eleger um adsorvente que seja capaz de separar, com a pureza adequada, os componentes do processo. Esta propriedade depende da estrutura do adsorvente, de sua natureza química, de suas concentrações, pressão total e temperatura. Além disso, a seletividade de um adsorvente para um determinado composto pode variar em função das condições de operação. Quanto maior for a

seletividade, menores serão as dimensões e conseqüentemente o custo dos equipamentos de separação por adsorção.

- c) **Propriedades mecânicas e tamanho de partícula:** O adsorvente deve apresentar suficiente resistência mecânica e resistência à abrasão para que não mude sua forma e tamanho durante os sucessivos ciclos de adsorção. As operações de adsorção podem ser eventualmente, feitas com mais frequência no futuro, como conseqüência do descenso simultâneo do tamanho de partícula e da variação de escala das colunas, de tal forma que as quedas de pressão permaneçam constantes.
- d) **Vida do adsorvente:** Um adsorvente perde paulatinamente sua capacidade e seletividade como conseqüência dos sucessivos ciclos de adsorção - dessorção. Portanto, será preferível um adsorvente com uma vida útil mais longa possível. A vida útil do adsorvente depende de sua natureza, do sistema com que trabalha e do processo de regeneração escolhido. Em alguns casos a queda progressiva de capacidade de adsorção em cada ciclo de regeneração é o fator que mais pode encarecer o processo de adsorção. Por isso é importante escolher o método adequado de regeneração para cada processo.
- e) **Custos:** O custo do adsorvente deve ser evidentemente o menor possível. Isto implica no caso de um adsorvente natural, uma abundância suficiente e no caso de um sintético, um baixo custo de fabricação e utilização de matérias primas baratas, abundantes e seguras, preservando ao máximo o meio ambiente. Em alguns casos o custo do adsorvente pode supor a partida mais cara do processo de adsorção e ser portanto o fator decisivo na escolha da adsorção como a operação de separação mais interessante do ponto de vista industrial.

A seguir é apresentada uma breve descrição dos adsorventes mais importantes utilizados na indústria segundo Duong (1998):

- **Alumina :** Alumina adsorvente é normalmente utilizado nas indústrias que requerem a remoção de água do fluxo de gás. Isto é devido à alta densidade do grupo funcional na

superfície, e são esses grupos funcionais que fornecem sítios ativos de moléculas polares (tais como a água) de adsorção.

- **Sílica:** O gel de sílica é feito a partir da coagulação de uma solução coloidal de ácido silícico. O termo gel simplesmente reflete as condições do material durante o passo da preparação e não a natureza do produto final, já que várias formas são disponíveis, como tipos de gel de sílica porosa, vidro boro-silicato e aerogéis. A sílica, de modo geral, é uma substância dura e vítrea leitosa na cor branca. Este adsorvente é utilizado na maioria das indústrias para a remoção de água devido ao seu forte caráter hidrofílico da superfície. Algumas das aplicações de sílica são: retirada da água a partir do ar, secagem de gases, adsorção de sulfato de hidrogênio, adsorção de alcoóis
- **Carvão Ativado:** Entre os sólidos utilizados na indústria, carvão ativado é um dos sólidos mais complexos, mas é o mais versátil por causa de sua área superficial extremamente alta e o volume de microporos. Além disso, a distribuição do tamanho de poros oferece um bom acesso de moléculas de adsorbato para o interior.
- **Zeólita:** Outra importante classe de sólidos amplamente utilizados como o carbono ativado são as zeólitas. As zeólitas têm poros de tamanho uniforme (também chamados de janelas), durante toda a sua estrutura cristalina. A estrutura cristalina dos 118 tipos de zeólitas estabelecidas é determinada pela relação silício - alumínio quando o cristal se forma. Toda zeólita que ocorre naturalmente é hidrofílica (tem afinidade por moléculas polares tais como a água) e contém alumínio. A des-aluminização da zeólita natural a torna hidrofóbica (afinidade pelas substâncias apolares). As zeólitas são desaluminizadas através do intercâmbio de alumínio por silício, sem alterar a estrutura do cristal. A aplicação da zeólita natural não é tão ampla quanto à de zeólita sintética devido à maior especificidade da zeólita sintética. Existem muitos tipos de zeólitas sintéticas, tais como tipo A, X, Y, mordenite, ZSM, etc. Na seção 2.4.3 será aprofundada a revisão das zeólitas.

2.4.1 Adsorventes Hidrofilicos na separação Etanol – Água

Este tipo de adsorventes são materiais que têm uma maior afinidade pelas moléculas de água presentes na dissolução que por outras moléculas no fluxo. No caso da desidratação de etanol tipo peneira molecular, onde se consideram concentrações de etanol elevadas (perto do azeótropo), tem-se que selecionar um adsorvente com uma forte afinidade pela água e pouca afinidade pelo etanol e as outras impurezas que se encontram na corrente da alimentação de etanol.

A zeólita sintética tipo 3A é utilizada na maioria dos desidratadores de etanol, porque os poros são de 3Å de diâmetro, enquanto as moléculas de água têm diâmetro de 2.8 Å e as de etanol de 4.4 Å. Portanto, as moléculas de água se atraem fortemente nos poros, mas as moléculas de etanol são excluídas. Muitos outros materiais adsorventes disponíveis têm afinidade pela água, como a alumina ativada (Flanigen et al., 1991).

Teo e Ruthven (1986) estudaram a adsorção da mistura etanol-água em fase líquida sob zeólitas 3A como adsorvente, obtendo as curvas de ruptura e as isotermas de adsorção. Analisaram também, a influência do tamanho de partícula do adsorvente e da velocidade relativa sólido - fluido sob a taxa de adsorção. Os dados obtidos foram ajustados a modelos cinéticos, e concluíram que a resistência de massa predominante é a difusão intraparticular com alguma contribuição da resistência de filme externo.

Carton et al. (1987), analisaram a adsorção em fase vapor da água sob uma coluna recheada de zeólitas 3A de uma mistura azeotrópica com o fim de obter etanol anidro, sob condições controladas de temperatura. Os experimentos também foram feitos para a fase líquida e concluiu-se que a capacidade de tratamento (volume de etanol anidro obtido por unidade de massa de adsorvente) foi bem inferior em relação aquela em fase vapor, especialmente a altas vazões.

Crittenden e Sowerby (1991) estudaram a recuperação de etanol por adsorção, a partir de vapores aquosos com concentrações próximas à azeotrópica utilizando leitos recheados com vários tipos de peneiras moleculares do tipo A. Encontraram que para mesmas condições de adsorção e dessorção, a zeólita 4A é superior à 3A, por obter maiores capacidades, menores zonas de transferência de massa e maiores taxas de adsorção. As zeólitas 5A e 10A não foram

adequadas para esta separação devido ao aumento de temperatura causar a adsorção da água e do etanol, que reagiam entre si provocando a formação de produtos indesejáveis.

Carmo e Gubulin (1997, 2001, 2002) publicaram vários trabalhos baseados na separação de etanol-água, onde pode-se destacar o estudo cinético e termodinâmico da adsorção da água, a partir de soluções com altos teores alcoólicos, sob zeólitas 3A de diferentes fabricantes, em diversas temperaturas. Os autores concluíram que a capacidade diminui com o aumento da temperatura. A isoterma de Langmuir foi utilizada tendo uma correlação satisfatória dos dados experimentais. Nos outros trabalhos, foram feitos estudos da separação etanol-água mediante o processo de regeneração por oscilação da pressão PSA utilizando as zeólitas 3A como adsorvente, sendo analisadas variáveis, tais como fluxo de alimentação e pressão de adsorção, estudando seus efeitos sob a porcentagem de recuperação do produto, a produtividade e o tempo dos ciclos. Concluíram que é possível obter etanol com uma pureza de 99,68% (peso), e encontraram os valores ótimos da operação.

Recentemente Kupiec et al. (2008), apresentam uma análise experimental e teórica acerca dos ciclos de adsorção-dessorção conduzidos pelo método PSA para a separação de misturas de etanol-água na fase vapor. A sequência de operações consistiu em adsorção, vácuo, dessorção e purga, utilizado na zeólita 3A, a partir das quais se estabeleceu um modelo matemático que descreveu adequadamente o processo. A alimentação foi uma mistura etanol-água na fase vapor contendo 25 % de água.

Simo et al. (2008, 2009), fizeram um estudo experimental e teórico aprofundado do processo PSA na desidratação de etanol, estudando o efeito de alguns parâmetros operacionais com a ajuda de modelos matemáticos. Além disto, projetaram e construíram um adsorvedor em escala piloto para conduzir a pesquisa da cinética da adsorção - dessorção de água e etanol sob a zeólita 3A. Desenvolveram um pacote de simulação baseado em dados de uma planta piloto e em dados da literatura proporcionando uma compreensão da dinâmica do processo PSA e dos efeitos de alguns parâmetros.

Ivanova et al. (2009), estudaram experimentalmente em escala de laboratório a possibilidade de desidratação de misturas etanol-água por meio da zeólita natural chamada clinoptilolite, onde as influências de alguns parâmetros do processo sob a adsorção da água tais

como o tempo de contato, o tamanho de partícula e concentração da alimentação foram analisadas e otimizadas por meio de análises estatísticas. O principal resultado do estudo foi que a clinoptilolite demonstrou um equilíbrio favorável e uma alta eficiência de separação da água. Os autores citam a vantagem da clinoptilolite sobre a zeólita 3A na remoção da água em temperaturas elevadas (90°C).

Jeong et al. (2009) realizaram o estudo da produção de etanol desidratado por meio do processo PSA em uma planta piloto utilizando zeólita 3A como adsorvente. Encontraram uma porcentagem de recuperação do produto de 72% e conseguiram uma pureza de etanol de 99,5% peso, partindo de uma concentração de 93,2% peso de etanol.

Pruksathorn e Vitidsant, (2009) pesquisaram a produção de etanol de alta pureza a partir de uma solução azeotrópica de etanol - água experimentalmente usando PSA com zeólitas 3A. Investigaram os efeitos de variáveis como concentração da alimentação, pressão de adsorção e tempo do ciclo, sob a recuperação e o enriquecimento do produto. Além disso, fizeram análises dos dados cinéticos e termodinâmicos da adsorção. Os resultados demonstraram altas concentrações de etanol (próximo de 99,64% vol) com uma porcentagem aceitável de recuperação (82%).

2.4.2 Adsorventes hidrofóbicos na separação Etanol – Água

As peneiras moleculares utilizam geralmente zeólitas hidrofílicas, e, assim, adsorvem água de fluidos orgânicos. No entanto, em 1978, Flanigen et al. desenvolveram a Silicalite, a qual é um adsorvente que geralmente é considerado hidrofóbico, capaz de adsorver seletivamente moléculas orgânicas de vários gases e líquidos aquosos.

A desidratação do etanol por adsorção então desviou seu foco no que diz respeito aos adsorventes utilizados. Passou a ser enfocado a adsorção preferencial do álcool com a utilização de adsorventes hidrofóbicos. Dentro dos adsorventes hidrofóbicos se podem mencionar o carvão ativado, os polímeros e as zeólitas sintéticas.

A adsorção de misturas etanol - água sob zeólitas hidrofóbicas tem-se focado depois do estágio de fermentação do processo de produção de etanol, já que as concentrações que entram na etapa da destilação depois da fermentação convencional são de aproximadamente 10 % de etanol,

uma unidade de processo que incremente esta concentração pode ser uma boa opção econômica. Inclusive se a fermentação não fosse a convencional mas a fermentação extrativa, que tem mostrado conseguir concentrações de etanol no vinho de aproximadamente 30-40%. Acoplar uma coluna de adsorção que utiliza adsorventes hidrofóbicos é bastante atrativo para melhorar a eficiência do processo e o custo global.

A adsorção seletiva de etanol em zeólitas hidrofóbicas é uma alternativa à desidratação via destilação, a qual é um dos procedimentos mais promissores para a produção de etanol anidro (Milestone e Bibby, 1981; Flanigen, 1978).

Segundo Daugulis et al. (1991) a fermentação extrativa e a peneira molecular são tecnologias sinérgicas nesta operação, embora cada um se possa utilizar na produção de etanol em diferentes situações. A aplicação de uma unidade de peneiras moleculares a qual se alimente da corrente de vapor com alta concentração da saída do flash da fermentação extrativa pode chegar a conseguir um processo de produção de etanol anidro sem ser necessária a etapa de destilação, sendo esta uma situação atrativa técnica e economicamente.

Milestone e Bibby (1984) utilizaram silicato para adsorver etanol de uma mistura água-álcool com concentração 2% (peso/volume) de etanol, conseguindo concentrar a solução até 35% (peso/volume) de etanol, consequência de uma grande adsorção também da água. Concluíram que o silicato possui potencial para adsorver o etanol do mosto fermentado até uma concentração ideal para se processar a destilação.

Pitt et al. (1983), estudaram a adsorção seletiva do etanol, frente à água em fase líquida. Realizaram estudos cinéticos e termodinâmicos sob uma resina de poliestireno e uma peneira molecular hidrofóbica. Foram utilizadas soluções preparadas de etanol e água simulando a composição dos caldos de fermentação. Os resultados obtidos foram bastante positivos: obteve-se uma mistura de composição final com 66% em peso de etanol, a partir de uma solução com 8%, sendo sugerido que um segundo ciclo produzisse a concentração de produto desejada de 99%, a partir do primeiro.

Malik et al. (1983), investigaram a adsorção seletiva do etanol frente a água em fase líquida, sobre resinas e carvão ativado. Utilizaram o método estático para a obtenção dos dados termodinâmicos e um processo TSA em dois estágios, recuperando o etanol por eluição com ar a

80°C, foi possível concentrá-lo de 10 a 98% no condensado, confirmando desta forma a expectativa de trabalhos anteriores.

Dubinín et al. (1988), estudaram os calores diferenciais e as isotermas de adsorção de alcoóis sob silicalita. Encontraram que o metanol e o etanol ocuparam ao redor de 80% do volume das cavidades da silicalita. Reportaram as isotermas de adsorção representadas por equações da teoria de ocupação volumétrica de microporos.

Sowerby e Crittenden (1988) estudaram o caráter hidrofóbico da silicalita, a qual promove uma separação seletiva de alcoóis a partir de correntes de vapores aquosos em leito fixo em temperaturas acima de 110°C. Bons enriquecimentos foram possíveis nos ciclos realizados, os quais tiveram um crescimento com o aumento da cadeia dos alcoóis, e com a linearidade destes, frente às cadeias ramificadas. Desta forma conseguiram concentrar o etanol de 11% a 44% e o 1-butanol de 4,7% a 80% (em massa).

Farhadpour e Bono (1996) analisaram a adsorção de etanol e água em pellets bi-dispersados, formados pela compactação da peneira molecular hidrofóbica silicalita. Foram realizadas análises sensíveis baseadas em modelos teóricos detalhados que possuem constantes de tempo características de 3,3 s para a transferência de massa para a camada de fluido externa, 83,9 s para a difusão através dos macroporos, e 0,03 s para a difusão nos microporos, indicando desta forma o transporte intraparticular como o controlador da difusão.

Carton et al. (1994, 1998), apresentaram um estudo da seleção de adsorventes utilizados no processo de fermentação de etanol, mostrando as isotermas de adsorção e a cinética de três adsorventes hidrofóbicos: silicalite, ZSM-5 e CMS-5A, para a adsorção de etanol, glicose, frutose e glicerol desde soluções aquosas a 298K. Foram utilizadas concentrações similares as encontradas nos caldos de fermentação e se estudaram a capacidade de adsorção de cada adsorvente estudado. As isotermas de adsorção de etanol foram descritas pelas equações de tipo Langmuir. Os adsorventes ZSM-5 e a silicalite apresentaram boa seletividade pelo etanol mostrando-se os mais atrativos na remoção de etanol dos caldos de fermentação. Além disso, estudaram a obtenção de etanol operando num reator de leito fluidizado com extração simultânea do etanol produzido com adsorventes hidrofóbicos, concluindo que existe um aumento

significativo da produtividade e o rendimento de etanol quando é usado um processo combinado fermentação-adsorção.

Nomura et al. (2002), pesquisaram acerca da remoção de etanol desde o caldo de fermentação utilizando uma membrana de silicalite sintetizada, altamente hidrofóbica. Estudaram os efeitos da concentração de etanol. De caldos de fermentação com 4,73% peso foi concentrado a 81,0% peso, e para concentrações iniciais de 20% peso foi concentrado a 98,2% peso a 303 K.

Bowen e Vane (2006) estudaram a adsorção de etanol, ácido acético e água em zeólitas com alto conteúdo de sílica como a ZSM-5 para misturas binárias e ternárias a temperatura ambiente. Foram comparadas a adsorção de misturas etanol e água em duas zeólitas ZSM-5 com diferentes teores de alumínio. Os dados de adsorção para as misturas binárias foram representados pelo modelo Langmuir. Nas misturas ternárias o ácido acético reduziu a adsorção do etanol enquanto a adsorção da água não foi muito afetada.

Cekova et al. (2006) pesquisaram o potencial de diferentes adsorventes com alto conteúdo de sílica, entre eles silicalite e a ZSM5 para remover vários alcoóis da água por adsorção. A adsorção de propanol em silicalite correspondeu aproximadamente a 70% do volume de poro. Reportaram que a capacidade de adsorção decresce na seguinte ordem $\text{PrOH} \approx \text{Acetona} > \text{EtOH} > \text{MeOH} > \text{H}_2\text{O}$, o qual é a ordem inversa de adsorção das zeólitas com uma relação de Si/Al normal. Foram citados experimentos com soluções com 2% de alcoóis para provar as diferenças das capacidades adsorptivas de diferentes tipos de zeólitas entre elas a ZSM-5, que apresentou melhores resultados de adsorção para o etanol e o metanol que para o propanol.

Adnadevic et al. (2007), fizeram o estudo sobre a cinética da adsorção de etanol de misturas aquosas na zeólita NaZSM-5 numa faixa de temperatura de 298-333 K. Determinaram um modelo cinético para o processo de adsorção, assim como os parâmetros para um modelo teórico do processo de adsorção de etanol da mistura etanol-água.

Diferentes estudos (Einike, 1989, Einike, 1991, Serrano, 2007, Turov, 1998, Hunger 2001, Aljundi, 2005) têm sido feitos sobre as propriedades hidrofóbicas da Silicalite e a ZSM5 como adsorventes para a adsorção seletiva de alcoóis de misturas aquosas. Tendo concluído que estes dois adsorventes por sua alta razão Si/Al podem ser usados para adsorção seletiva de etanol em uma mistura etanol - água.

Recentemente Hashi et al. (2010), desenvolveram um estudo da recuperação do etanol do caldo de fermentação através da eliminação do dióxido de carbono do caldo de fermentação, e a adsorção do etanol da fase vapor. Levaram em consideração vários testes experimentais para comparar vários tipos de carvão ativado e de zeólitas hidrofóbicas ZSM-5. Encontraram o melhor resultado de adsorção do etanol com o carvão ativado tipo WV-B1500, e, com este adsorvente foram determinadas as isotermas de adsorção do processo.

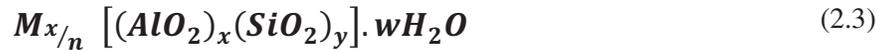
2.4.3 Zeólitas

As zeólitas são alumino-silicatos cristalinos porosos do grupo IA e IIA, elementos tais como sódio, potássio, magnésio e cálcio, cuja estrutura interna consiste na união de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , dispostos juntos em vários arranjos através de átomos de oxigênio compartilhados, formando um esqueleto cristalino aberto, contendo poros internos com dimensões moleculares bem definidas, os quais retêm moléculas que possam penetrá-los (Ruthven, 1984).

Segundo Ruthven (1984), as zeólitas diferem dos adsorventes tradicionais pela adsorção seletiva de pequenas moléculas, pela alta capacidade de adsorção a baixas concentrações e pela afinidade por compostos orgânicos insaturados e moléculas polares. Em relação à estrutura das zeólitas, pode-se afirmar que as mesmas são formadas a partir de junções de estruturas unitárias secundárias, compostas de diversos poliedros tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 , onde a dimensão do microporo é definida pela estrutura cristalina.

Os tetraedros de silício e alumínio (unidades de construção primária da zeólita) combinam-se entre si formando unidades de construção secundária, que podem ser cubos, prismas hexagonais ou octaedros. Os tetraedros estão arranjados de tal maneira que as zeólitas apresentam uma estrutura aberta composta por canais ocupados por água e cátions. A congregação das unidades de construção secundária resulta na estrutura final das zeólitas. A fórmula estrutural da zeólita é baseada na unidade cristalográfica da célula, a menor unidade da estrutura é representada pela fórmula estrutural (Flanigen et al., 1991).

A fórmula química que representa a estrutura da zeólita é apresentada a seguir:



Onde n é a valência do cátion M , w é o número de moléculas de água por célula, x é o número de tetraedros por cela unitária (menor estrutura básica que se repete ao longo do cristal), sendo que y/x varia entre 1 a 5

A zeólita possui poros de tamanho uniforme (também chamados janelas), através de toda sua estrutura de cristal; esta estrutura se determina pela relação de silício a alumínio no cristal quando o cristal se forma. Toda zeólita natural é hidrofílica (tem afinidade pelas moléculas polares, tais como a água) e contém alumínio. A desaluminização da zeólita natural faz com que ela vire hidrofóbica (ou seja, que tem afinidade pelas substâncias não polares). As zeólitas se desaluminizam por meio do intercâmbio do alumínio por silício sem alterar a estrutura do cristal. Esta zeólita hidrofóbica pode ser sintetizada desde 1 micra até 1 milímetro de diâmetro e estes podem ser aglomerados em forma de grânulos maiores e reduzir assim sua resistência ao fluxo de ar. As zeólitas podem adsorver água e moléculas orgânicas, embora, àquele que tenha maior afinidade, deslocará as demais moléculas. Por esta razão, as zeólitas são capazes de separar de maneira efetiva sobre a base de seu tamanho, surgindo assim, a denominação popular de peneiras moleculares (Flanigen et al., 1991).

A estrutura consiste numa rede tridimensional de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- com os átomos de silício ou alumínio no centro (átomos T), e os oxigênios nos vértices (Figura 2.11). Estes tetraedros (unidade fundamental) enlaçam-se por seus átomos de oxigênio originando estruturas poliédricas (poliedros simples) que constituem as estruturas secundárias. Estes poliedros se unem formando as estruturas terciárias mais ou menos complexas. Finalmente, as diferentes formas de coordenação dos tetraedros, bem como a relação silício/alumínio originam os diferentes tipos de zeólitas.

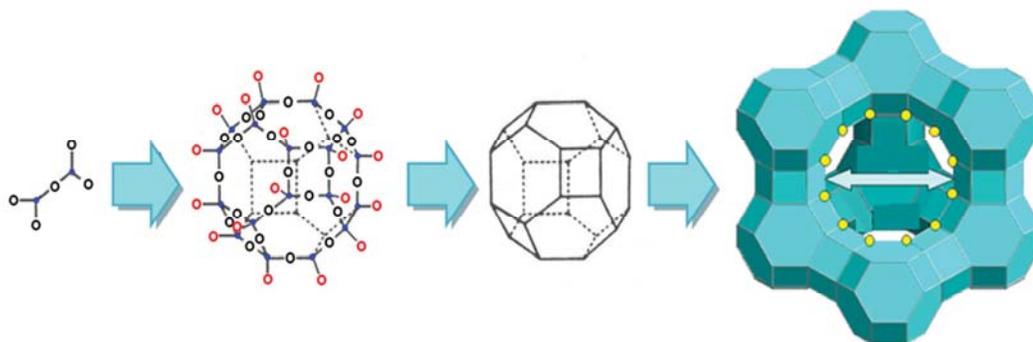


Figura 2.11: Sequência esquemática de formação da Zeólita Y.

O uso de peneiras moleculares com estruturas tridimensionais é bem conhecido em áreas tão diversas como detergentes para a roupa, refino de petróleo e indústrias petroquímicas, adsorventes, separações gasosas e agricultura. Desde a introdução bem sucedida das peneiras moleculares de alumino-silicato (zeólitas) no final da década de cinquenta, peneiras moleculares vêm continuamente melhorando e ampliando as áreas de aplicação. Dentro da área das separações por adsorção as aplicações das zeólitas incluem a secagem de gases e líquidos, separação do oxigênio do ar, separação de parafinas normais a partir da nafta, e p-xileno de outros isômeros.

De acordo com suas aplicações mais de cem formas distintas de zeólitas foram produzidas, mas apenas algumas são comercialmente importantes (por exemplo, A, X, Y, ZSM-5, modernité e silicalita), embora estas tenham diferente "exchange" as formas são produzidas em diferentes tamanhos e formas. Algumas das variedades são resumidas na Tabela 2.1. Entre as fabricantes de zeólitas pode-se citar: Ceca, Davison / WR Grace, Tosoh, UOP e Zeochem.

Tabela 2.1: Características de algumas zeólitas comerciais.

Tipo de Zeólita	Forma Catiônica	Diâmetro nominal de poro (Å)	Si/Al
3A	K	3	1
4A	Na	3,9	1
5A	Ca	4,3	1
10X	Ca	7,8	1,2
13X	Na	8	1,2
Y	K	8	2,4
Modernite	Na	7	5
ZSM-5	Na	6	31
Silicalita	--	6	∞

Se a relação Si/Al de uma zeólita muda, também mudará seu conteúdo catiônico, quantos menos átomos de alumínio possua, menos cátions intercambiáveis se apresentam. As zeólitas sílicas são de caráter inerentemente hidrofóbicas. A zeólita tipo A tem uma relação molar de Si/Al de 1. Algumas têm relações bastante elevadas. Muitas novas zeólitas sintéticas que se têm desenvolvido para as catálises são altamente sílicas, a ZSM-5 (Zeólita Socony-Mobil) e, podem ter uma relação Si/Al entre 20 e ∞ .

A transição de hidrofílico para hidrofóbico ocorre normalmente em uma taxa de Si/Al entre 8 e 10. A partir de uma escolha apropriada de uma estrutura de construção, a taxa de Si/Al e forma catiônica, podem ser preparados adsorventes com propriedades adsorptivas diferenciadas. Portanto é possível, em certos casos, adaptar as propriedades adsorptivas para alcançar a seletividade desejada para uma separação particular. (RUTHVEN, 1984).

De acordo com a IUPAC, os microporos das zeólitas são classificados de acordo com seus respectivos tamanhos sendo: pequenos poros (< 4 Å), médios poros (4 a 6 Å), grandes poros (6 a 8 Å).

As zeólitas sintéticas possuem características especiais que as diferenciam de outros materiais adsorventes usuais (carvão ativo, gel de silício, alumina.), onde pode-se destacar:

- Distribuição de poro uniforme, que lhes imprime caráter de peneira molecular para separar moléculas de diferentes tamanhos.
- Adsorvem preferencialmente substâncias polares ou apolares a baixos ou altos valores da relação silício/alumínio, respectivamente.
- Maior afinidade pelo que lhes permite separar compostos não só em razão de seu tamanho, senão, a igualdade deste, por diferenças de configuração.
- Maior capacidade de adsorção do que os outros adsorventes, conseguindo-se melhores rendimentos inclusive em condições desfavoráveis (elevadas temperaturas e baixas concentrações de adsorvível).

A Comissão de Estruturas da Associação Internacional de Zeólitas IZA identificou cada tipo de estrutura com três letras a maneira de código, assim LTA representa as zeólitas tipo A, e o íons intercambiável identificam cada uma: K⁺ (3A), Na⁺ (4A) e Ca₂ (5A), no caso da Silicalita o código que representa seu tipo de estrutura é MFI.

➤ *Zeólita 3A*

As zeólitas sintéticas tipo A foram descobertas entre 1949 e 1954 junto com as zeólitas tipo X e Y (Flanigen et al., 1991). A abertura de poro desta zeólita é determinada por anéis de 8 tetraedros (8-Ring) e apresenta diâmetro de poro de 3-10 Å.

A Figura 2.12 ilustra a zeólita tipo A, onde se pode observar claramente a forma regular das cavidades. As zeólitas diferem no diâmetro dos poros, no formato e na forma de interligação dos mesmos.

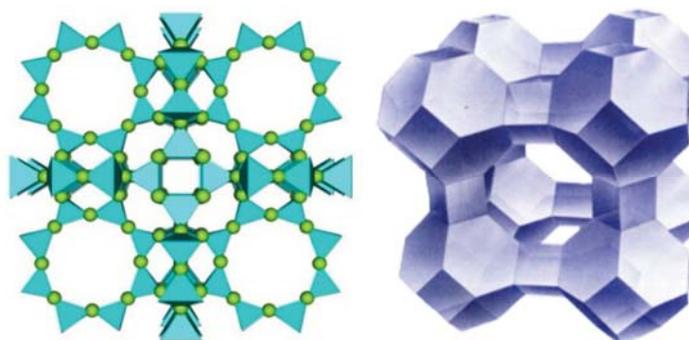


Figura 2.12: Estrutura da zeólita 3A.

Este tipo de zeólitas possui fórmula estrutural definida e são caracterizadas pela presença de pequenos poros no interior de seus cristais. São classificadas de acordo como o diâmetro dos mesmos e sua representação empírica é descrita na forma de óxido e representada por:



Onde X é igual ou maior do que dois porque Al^{3+} não ocupa sítios adjacentes do tetraedro e Y é a hidratação do composto.

A zeólita A também é denominada de 3A, 4A e 5A, dependendo do tipo de metal existente dentro da estrutura básica do alumino silicato e os números representam aproximadamente a dimensão e a abertura dos poros em Angstroms. As zeólitas do tipo A são largamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de correntes de hidrocarbonetos. A seletividade dos hidrocarbonetos, CO_2 e H_2O pela zeólita A ocorrem por diferença de tamanho molecular (diâmetro cinético), conduzindo, desta maneira a um efeito de peneiramento molecular (Silva, 2008).

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada para a simulação do processo PSA no simulador Aspen ADSIM, empregando como adsorventes Zeólitas 3A. Este capítulo foi dividido em 4 partes: 1) Uma breve introdução ao simulador Aspen ADSIM. 2) Simulação da coluna de adsorção simples, incluindo neste o estabelecimento do modelo e dos parâmetros necessários no processo. 3) Simulação do ciclo PSA completo, identificando a dinâmica do processo. 4) Estudo de parâmetros.

3.1 Introdução na Simulação do Processo de Adsorção

Existem duas abordagens para a modelagem de processos de engenharia: modelagem matemática e modelagem com a ajuda de simuladores de processo. Os processos de engenharia química são usualmente modelados com o auxílio de simuladores de processo, pois séries de simuladores estão disponíveis para diferentes operações unitárias. Exemplos de simuladores conhecidos e normalmente utilizados por engenheiros químicos incluem II Pro, HYSYS e ASPEN. ASPEN apresenta vários pacotes dos quais o mais comum é o Aspen Plus. Neste estudo, a simulação de processo é usada para o modelo de adsorção de água na zeólita 3A.

3.1.1 Aspen Adsim como ferramenta no processo de adsorção.

O simulador comercial ASPEN tem um pacote chamado *Aspen Adsim*, especificamente desenhado para simular processos de adsorção. O nome do *software*, *Adsim*, também determina a sua finalidade, pois a forma curta de seu nome em inglês *Adsorption Simulator*.

Aspen Adsim é uma ferramenta de engenharia especificamente desenvolvida para simulação, otimização e análise de processos de adsorção. Este simulador é usado para simular uma ampla gama de processos de adsorção de gases e de líquidos, permitindo avaliar impactos dos ciclos de adsorção, melhorar o funcionamento geral do processo e identificar os adsorventes mais adequados para um propósito particular. Existem inúmeros recursos e vantagens em utilizar *Adsim*, que serão brevemente discutidos a seguir.

✓ Características

Aspen Adsim suporta tanto o nível de laboratório/planta-piloto e aplicações industriais. Os processos incluem *Pressure Swing Adsorption (PSA)*, *Temperature Swing Adsorption (TSA)*, *Vacuum Swing Adsorption (VSA)* e outras variantes. Além disso, pode modelar uma grande variedade de adsorventes, incluindo o carvão ativado, zeólita, alumina, sílica e peneira molecular. Também suporta uma variedade de estratégias de separação, incluindo camadas individuais e multi-adsorvente.

O simulador *Adsim* também, pode modelar diferentes geometrias, incluindo coluna axial, leito horizontal e radial. Proporciona uma ampla gama de modelos cinéticos, incluindo a resistência Lumped, e micro/macroporos, oferece também uma ampla gama de modelos de isoterma de equilíbrio como Langmuir, Freundlich, B.E.T, etc.

Permite o uso de técnicas de estimação e otimização em estado estacionário e dinâmico para auxiliar o desenho e otimização de ciclos. Além disso, existe a possibilidade de integrar programas, como por exemplo, o *Aspen Properties* pode ser usado dentro do *Aspen Adsim* para estabelecer os dados das propriedades físicas dos componentes e fluxogramas dinâmicos podem ser importados para permitir a simulação de várias unidades, tais como, reatores, ou para ligar correntes de saída, como torre de destilação para a purificação posterior.

✓ Benefícios

Existem inúmeras vantagens no uso *Aspen Adsim* para projetar processos de adsorção, onde pode-se destacar a redução do tempo e do custo de ensaios de laboratório e planta piloto, que é o grande benefício nos trabalhos de simulação.

Além disso, um modelo validado por *Aspen Adsim* permite entender desafios do processo real em menos tempo permitindo estudar distintas alternativas antes de fazer um desenho fixo. Pode-se usar *Aspen Adsim* para melhorar o funcionamento de uma planta pela investigação do efeito de diferentes variáveis sobre os resultados de saída.

3.1.2 Estabelecimento do procedimento da simulação

Para verificar a confiabilidade do *Aspen Adsim*, um estudo de validação deve ser feito. Este é o primeiro passo em qualquer trabalho para se certificar de que o simulador oferece um conjunto confiável de dados. A validação é sempre feita através da comparação dos resultados obtidos da simulação com os dados experimentais disponíveis. Portanto, para avaliar o simulador um processo de adsorção com dados experimentais disponíveis foi escolhido e modelado através do simulador. Neste procedimento, se os resultados obtidos são consistentes com os resultados experimentais disponíveis, a simulação é confiável e validada. Na Figura 3.1 é apresentado um diagrama do procedimento seguido na simulação do processo.

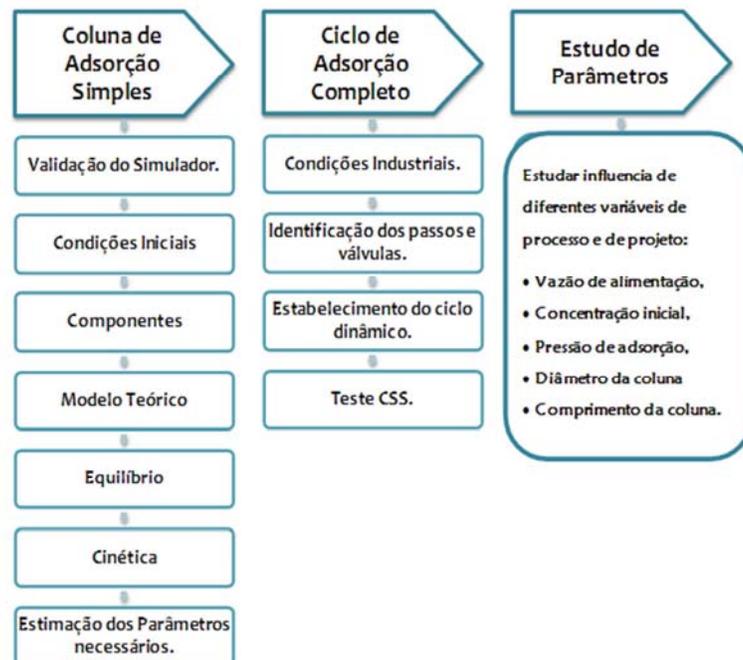


Figura 3.1: Esquema do procedimento da simulação do processo.

Segundo a Figura 3.1, em uma primeira abordagem do processo de separação de misturas etanol- água por Adsorção PSA é necessário identificar em cada coluna o modelo que será utilizado, os parâmetros utilizados na simulação e as condições iniciais. Neste contexto é indispensável fazer a abordagem da simulação do processo, primeiramente, em uma coluna de adsorção simples, que pode fornecer uma visão geral da etapa de adsorção e pode evidenciar o comportamento do modelo proposto, sem a necessidade de recorrer a um modelo complexo e com mais parâmetros e incertezas necessários para representar o processo completo PSA.

Uma vez que se tem validado a simulação na coluna simples e estabelecidos os parâmetros necessários da adsorção, a etapa seguinte é estabelecer os passos envolvidos no ciclo de adsorção-regeneração da coluna, junto com as condições que governam cada um deles. O processo de adsorção PSA é baseado nas quedas de pressão, as quais são dadas pelas válvulas que interferem em cada estágio. Além disso, como o processo é dinâmico, é fundamental identificar de maneira clara as variáveis envolvidas e o tempo determinado para cada oscilação da pressão e sua interação entre as duas colunas. É estabelecido então, o primeiro ciclo completo de adsorção-regeneração para as duas colunas.

A próxima etapa é fazer o teste de quando a simulação cíclica dinâmica tem alcançado o estado periódico, estado estacionário cíclico (CSS, “*cyclic steady state*”) do processo. O simulador tem a opção de fazer este teste, assim durante a simulação a carga no sólido é comparada ao final de cada ciclo com o valor atingido no ciclo anterior, e quando se atinge este estado pode-se encontrar a máxima separação obtida no processo.

Tendo já o tempo em que o processo atinge o estado estacionário, o próximo passo é fazer um estudo dos diferentes parâmetros que afetam o processo

3.2. Coluna de adsorção simples

O processo de adsorção da mistura etanol - água tem sido estudado em escala de laboratório por Simo et al. (2009), e alguns resultados experimentais tem sido reportados. Estes dados experimentais são bons recursos para validar o modelo estabelecido na presente simulação e fazer um estudo do comportamento da curva de ruptura, além de ser de grande ajuda na estimativa dos principais parâmetros do processo. Portanto, a simulação da coluna de adsorção

simples é baseada em dados da literatura e os resultados encontrados são comparados com os dados experimentais reportados. Uma vez que a validação é feita, pode-se investigar o efeito de diversos fatores sobre a curva de ruptura. A seguir é apresentado o modelo teórico na simulação da coluna de adsorção simples.

Para iniciar, com o propósito de validar a simulação, além de estabelecer as principais correntes e características da coluna de adsorção, foi escolhido o diagrama mais simples do simulador, o qual representa uma coluna de adsorção simples. Neste fluxograma ainda não são incluídas válvulas, mas somente uma corrente de alimentação, o leito de adsorção e uma corrente de produto. As especificações do leito adsorvente e das correntes principais são apresentadas na Tabela 3.1. A simulação da coluna de adsorção simples no simulador *Aspen Adsim* foi feita de acordo com as etapas descritas a seguir:

- a. **Estabelecer o modelo do leito adsorvente:** Foi estabelecido o modelo levando em consideração as equações apresentadas na Tabela 3.2, e a isoterma de Langmuir (Eq 3.1), a qual será explicada mais adiante.
- b. **Definir os componentes**
- c. **Introduzir as propriedades do leito adsorvente e da zeólita:** O adsorvente escolhido foi a zeólita 3A, a qual é a utilizada na indústria, as propriedades tanto da zeólita quanto do leito adsorvente foram similares as industriais e tomadas da literatura e podem ser observadas na Tabela 3.1.
- d. **Inserir as condições de operação:** Neste caso a composição da alimentação, a pressão da alimentação e do produto, e a temperatura que é a mesma já que foi suposto processo isotérmico.

Tabela 3.1: Especificações da Coluna Adsorvente – Zeólita 3A – Simulação da coluna de adsorção simples.

Símbolo	Propriedade	Valor	Unidades
<i>Coluna ou Leito adsorvente</i>			
Hb	Comprimento do leito	0,518	m
Db	Diâmetro interno do leito	0,034	m
<i>Especificações do adsorvente – zeólita 3A</i>			
Rp	Raio da partícula Adsorvente	$1,785 \times 10^{-3}$	m
Ei	Porosidade do leito	0,5098	m ³ void/m ³ bed
Ep	Porosidade da partícula	0,2869	m ³ void/m ³ bed
ROHs	Densidade do solido adsorvente	2254	kg/m ³
<i>Corrente de entrada - Alimentação.</i>			
Y_ . Nitrogênio	Composição de Nitrogênio	0,9817	(kmol/kmol)
Y_F . Água	Composição de Água	0,0183	(kmol/kmol)
T_F .	Temperatura	440,15	K
P	Pressão de Alimentação	4,48	Bar

O simulador Aspen ADSIM resolve os balanços de massa e momentum numericamente com as condições de contorno apropriadas usando o método de linhas. O método de discretização utilizado foi o método de primeira ordem *upwind differencing scheme* (USD1). A discretização das derivadas parciais foi feita usando 20 nodos. O método de integração empregado foi o método de Euler para um tamanho de passo de 5s. A queda de pressão no leito de adsorção foi especificada como 0,001 bar.

3.2.1 Condições iniciais e suposições

As hipóteses consideradas para o modelo utilizado na simulação são as seguintes:

- Comportamento de gás ideal;
- A água é o único componente adsorvido.
- A taxa de transferência de massa foi descrita pelo modelo Linear Driving Force – LDF.
- A transferência de massa, energia e momento na direção radial da coluna são desprezíveis, e apenas a coordenada axial é considerada;
- O processo foi considerado isotérmico.

Inicialmente, a quantidade total de água adsorvida no leito é de 0 kg e o leito é pressurizado às condições do produto com vapor de etanol (379,2 kPa).

3.2.2 Componentes utilizados na simulação

Durante a simulação são necessárias várias propriedades físicas dos componentes para o desenvolvimento do modelo que representa a simulação, entre as propriedades típicas estão o peso molecular, a viscosidade e a densidade, entre outras. *Aspen Adsim* está acoplado com o software *Aspen Properties* e os componentes podem ser definidos através de sua base de dados.

Assim, no primeiro caso da simulação da coluna de adsorção simples, por se tratar do estudo da curva de ruptura da adsorção da água e considerando, como o único componente adsorvido, os componentes introduzidos foram a água e o gás nitrogênio como inerte. Já na segunda etapa da simulação do ciclo completo foram utilizados água e etanol como componentes.

3.2.3 Modelo Teórico

Um modelo para descrever o processo de adsorção de água em misturas alcoólicas por meio de processo PSA é descrito. Foram levados em consideração o balanço de massa e de momento devido à variação da velocidade ao longo da coluna. As equações envolvidas no modelo são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Equações do modelo teórico levado em consideração na simulação do processo de adsorção simples.

Equações que governam o processo de adsorção na coluna simples.	
<p>Balanco de Massa</p> <p>O Balanço de massa assume que os gradientes radiais são desprezíveis, não se apresentam reações químicas, e a transferência de massa segue o modelo Linear Driving Force (LDF).</p> <p>O balanço de massa na fase gás considera os efeitos da dispersão axial, o termo de convecção, o acúmulo da fase gás, e a taxa de fluxo do adsorvente.</p>	<p>Para um dado adsorbato i, o balanço de massa é dado por:</p> $-\varepsilon_b D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial(v_g c_i)}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial \bar{W}_i}{\partial t} = 0$ <p>Onde c_i é a concentração do componente i na fase gás, D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial, v_g é a velocidade superficial, ε_b é a porosidade da coluna e $\frac{\partial w_i}{\partial t}$ representa a transferência de massa.</p>
<p>Balanco de Momentum</p> <p>Neste trabalho são apenas considerados os termos de queda de pressão e variação de velocidade (devido à adsorção no seio do fluido).</p>	<p>Neste caso os gradientes de pressão e velocidade são relacionados através do balanço de momentum, o qual é representado pela equação de Ergun, definida como:</p> $\frac{\partial P}{\partial z} = - \left(\frac{1.5 \times 10^{-3} (1 - \varepsilon_i)^2}{(2r_p \psi)^2 \varepsilon_i^3} \mu v_g + 1.75 \times 10^{-5} M \rho_g \frac{(1 - \varepsilon_i)}{2r_p \psi \varepsilon_i^3} v_g^2 \right)$

<p>Taxa de transferência de Massa</p> <p>O modelo LDF é assumido para a transferência de massa da fase gás para o sólido, onde a transferência LDF para o componente i se considera uma função linear da carga da fase sólida assim:</p>	$\frac{\partial W_i}{\partial t} = MTC(w_i^* - w_i)$ <p>Onde, MTC (Mass transfer Coefficient) é o coeficiente de transferência de massa, que é dado por um parâmetro global (Lumped) que compreende a resistência da película externa e os termos de difusão no macroporo e no microporo, respectivamente. Este parâmetro se estima em função das condições locais de acordo com a seguinte expressão:</p> $\frac{1}{MTC} = \frac{r_p}{3k_f} \frac{w_i^* \rho_p}{c_i} + \frac{r_p^2}{15 \varepsilon_p D_{eff}} \frac{w_i^* \rho_p}{c_i} + \frac{r_c^2}{15 D_c}$
--	---

3.2.4 Equilíbrio e Cinética de Adsorção

Especificações do processo de adsorção, tais como parâmetros das isotermas (constantes de equilíbrio - IP) e os coeficientes de transferência de massa (MTC) tem que ser definidos. No caso de estudo é necessário fazer uma estimativa destes parâmetros por meio dos dados experimentais reportados na literatura. A seguir é explicada a metodologia que se seguiu nesta estimativa.

3.2.4.1 Isotermas de Adsorção.

A validade das previsões de um modelo depende dos pressupostos assumidos para o desenvolvimento do modelo, a confiabilidade dos parâmetros utilizados no modelo, e o procedimento de solução. *Aspen Adsim* é capaz de estimar parâmetros da isoterma se um valor de estimativa inicial é fornecido. Assim, os dados experimentais da carga do sólido- w para diferentes pressões parciais foram subministrados ao simulador para estimar os parâmetros da isoterma de acordo com o modelo de equilíbrio escolhido.

Para definir os parâmetros das isotermas, a equação de Langmuir representa de boa forma o processo de adsorção de água sob misturas etanol - água o qual tem sido comprovado em trabalhos anteriores (Simo, 2009), a qual está descrita assim:

$$W_i = \frac{IP_1 P_i}{(1 + IP_2 P_i)} \quad (3.1)$$

W_i = Concentração de soluto adsorvido por peso do adsorvente, *kmol/kg*.

IP_1, IP_2 = Parâmetros característicos da isoterma

P_i = Pressão parcial, *bar*

3.2.4.2 Coeficientes de Transferência de Massa - MTC.

A transferência de massa pode ser agrupada e descrita por um único fator geral, ou LUMPED, através da *Linear Driving Force* (LDF) apresentada na Equação 3.2. A transferência de massa para o componente *i* pode ser expressa como uma relação linear função da concentração de fase gasosa ou de carga em fase sólida (W_i).

$$\frac{\partial W_i}{\partial t} = MTC(W_i^* - W_i) \quad (3.2)$$

Onde:

W_i = Concentração de soluto adsorvido por peso do adsorvente ou Carga meia da carga solida, *kmol/kg*

W_i^* = Concentração em equilíbrio de soluto adsorvido por peso do adsorvente, *kmol/kg*

MTC = Coeficiente de transferência de massa, *kg/m³s*

O modelo LDF é frequentemente utilizado em diversos trabalhos, sendo uma simplificação de um modelo caracterizado por uma equação diferencial que leva em conta o perfil de concentração ao longo do raio da partícula. Este modelo expressa que a transferência de massa pode ser considerada linear, pelo gradiente de concentração no equilíbrio e um valor médio adsorvido no sólido, apresentando a melhor aproximação quando se tem forte influência da transferência de massa intrapartícula. Estima-se que o valor de MTC está relacionado como o coeficiente de difusão da partícula, para controle nos macroporos e o coeficiente de transferência de massa intrapartícula.

Os coeficientes de transferência de massa foram estabelecidos como constantes durante o processo de adsorção e foram calculados pela ferramenta de estimação dinâmica do simulador, levando em consideração as condições globais do processo de adsorção e fornecendo os valores dos dados experimentais reportados na literatura para diferentes temperaturas da concentração da água na corrente do produto através do tempo.

3.2.4.3 Análise de sensibilidade – Parâmetros Estimados

Foi analisado o efeito dos fatores que foram estimados por *Aspen Adsim*, com o intuito de identificar a incerteza causada pela estimação, esta análise é conhecida como análise de sensibilidade. Os parâmetros das Isotermas (IP) e os coeficientes de transferência de massa (MTC) foram estimados pelo simulador baseado em dados experimentais encontrados na literatura. O efeito da variação dos parâmetros em $\pm 10\%$ foi estudado.

3.2.5 Estudos de parâmetros sob a curva de ruptura

✓ Tempo de ruptura - θ_b

Como foi explicado no item 2.2.3, o tempo de ruptura é o tempo no qual o leito de adsorção precisa ser regenerado. Se define como o tempo em que a concentração de saída da água alcança de 1-5% de sua concentração inicial na alimentação.

✓ Tempo de saturação do leito – θ_s

Este conceito representa a relação entre a quantidade de água necessária para que o leito de adsorção fique completamente saturado e o tempo de saturação do leito. O tempo de saturação do leito adsorvedor (ou tempo estequiométrico de ruptura) é definido por:

$$\theta_s = \frac{L\rho_b W}{c_{in} v g} \quad (3.3)$$

Onde:

θ_s	Tempo de saturação do leito, s
ρ_b	Densidade do leito, kg/m^3
L	Comprimento do leito adsorvente, m

W	<i>Carga meia da carga solida, kmol/kg</i>
c_{in}	<i>Concentração molar de entrada, kmol/m³</i>
v_g	<i>Velocidade superficial, m/s</i>

✓ Capacidade do leito de Adsorção – C

A capacidade do leito representa a quantidade de água que o leito adsorvente pode conter num determinado conjunto de condições (temperatura e pressão parcial). Este é um parâmetro muito importante porque nos diz se o adsorvente pode remover uma quantidade maior de água do fluxo de alimentação. É definida pela equação a seguir:

$$C = M_w W V_{bed} \rho_b \quad (3.4)$$

Onde:

C	<i>Capacidade do leito de adsorção, g de água</i>
M_w	<i>Peso molecular da água, g/mol</i>
V_{bed}	<i>Volume do leito adsorvente, m³</i>
ρ_b	<i>Densidade do leito, kg/m³</i>
W	<i>Carga meia da carga solida, kmol/kg</i>
v_g	<i>Velocidade superficial, m/s</i>

3.3. Simulação do Ciclo PSA (*Pressure Swing Adsorption*)

Visando simular um processo de adsorção PSA para a separação de misturas etanol-água próximo da realidade, foram levadas em consideração as condições similares às do processo industrial com duas colunas de adsorção, com a finalidade de estudar a simulação dinâmica do ciclo completo de adsorção no simulador comercial *Aspen Adsim*.

3.3.1 Descrição do ciclo PSA

Atualmente o processo industrial PSA para a desidratação da mistura etanol-água utiliza duas ou três colunas de adsorção com Zeólitas 3A como adsorventes.

Para a simulação do processo PSA completo, o modelo teórico descrito na simulação da coluna simples foi utilizado, assim como, o modelo de equilíbrio e de transferência de massa (parâmetros estimados). As condições utilizadas foram similares as de um processo em escala comercial. Na Tabela 3.3 são apresentadas as especificações da simulação das colunas 1 e 2 do ciclo PSA completo.

Tabela 3.3: Especificações da Coluna Adsorvente – Zeólita 3A – Simulação da coluna de adsorção simples.

Símbolo	Descrição	Valor	Unidades
<i>Leito adsorvente</i>			
Hb	Comprimento do leito	7,3	m
Db	Diâmetro interno do leito	2,4	m
ϵ_i	Porosidade do leito	0,5098	m ³ void/m ³ bed
<i>Especificações do adsorvente – Zeólita 3A</i>			
Rp	Radio da partícula Adsorvente	$1,785 \times 10^{-3}$	m
ϵ_p	Porosidade da partícula	0,2869	m ³ void/m ³ bead
ROHs	Densidade do sólido adsorvente	2254	kg/m ³
<i>Corrente de Alimentação</i>			
Y_ Etanol	Composição de Etanol	0,818	(Kmol/Kmol)
Y_ Água	Composição de Água	0,182	(Kmol/Kmol)

T _F	Temperatura	440,15	K
P	Pressão de Alimentação	3,79	Bar

Parâmetros –MTC e IP

MTC_Etanol	Constante transferência de massa_EtOH	0	1/s
MTC_Água	Constante transferência de massa_H ₂ O	1,03 x10 ⁻³	1/s
IP(1, Etanol)	Parâmetro 1 da Isoterma_Etanol	0	---
IP(1, Água)	Parâmetro 1 da Isoterma_Água	0,1489	---
IP (2, Etanol)	Parâmetro 2 da Isoterma_Etanol	0	---
IP (2, Água)	Parâmetro 2 da Isoterma_Água	19,11	---

Muitos processos de adsorção operam de forma cíclica, onde cada ciclo é composto de um número determinado de eventos discretos. Cada etapa corresponde a uma fase particular da estratégia operacional. Por exemplo, durante um determinado passo um leito faz adsorção, enquanto o outro está sendo regenerado. Ao simular um processo cíclico, se tem que especificar quantos determinados eventos vão ocorrer. Por exemplo, as configurações das válvulas podem ter valores diferentes em distintos pontos de um ciclo ou no início de cada etapa um conjunto de variáveis assume novos valores.

A ferramenta do software *Aspen Adsim* denominada Ciclo Organizador, permite que se especifiquem os processos cíclicos completos rápida e facilmente. Esta ferramenta controla uma sequência de eventos durante o ciclo de um processo de adsorção, define ações em tempos determinados, e em geral é usado para criar uma definição de tarefas que controle o funcionamento de cada modelo no fluxograma por meio da manipulação de determinadas variáveis. No ciclo organizador cada passo pode ter uma duração diferente ou ser controlado por um evento discreto. Qualquer número de variáveis pode ser manipulado em uma etapa específica.

O processo típico de adsorção de misturas etanol- água por PSA compreende quatro passos básicos para cada uma das colunas, como: pressurização com o produto, alimentação a alta pressão, despressurização e purga. O processo do presente trabalho utiliza dois leitos idênticos, de forma que, enquanto à coluna 1 está adsorvendo, a coluna 2 está sendo regenerada

(remoção do adsorvente). O processo de regeneração é dividido em três das etapas anteriormente nomeadas: despressurização, purga e pressurização.

Cada um dos passos do ciclo PSA é explicado a seguir. Para um melhor entendimento na Figura 3.2 se observa um diagrama de cada um dos passos no ciclo PSA. A coluna que realiza a adsorção está representada com correntes de cor azul e a coluna que realiza a regeneração tem correntes de cor verde, as válvulas fechadas em cada um dos passos estão apresentadas na cor preta, e as válvulas abertas estão representadas na cor azul e com a letra A.

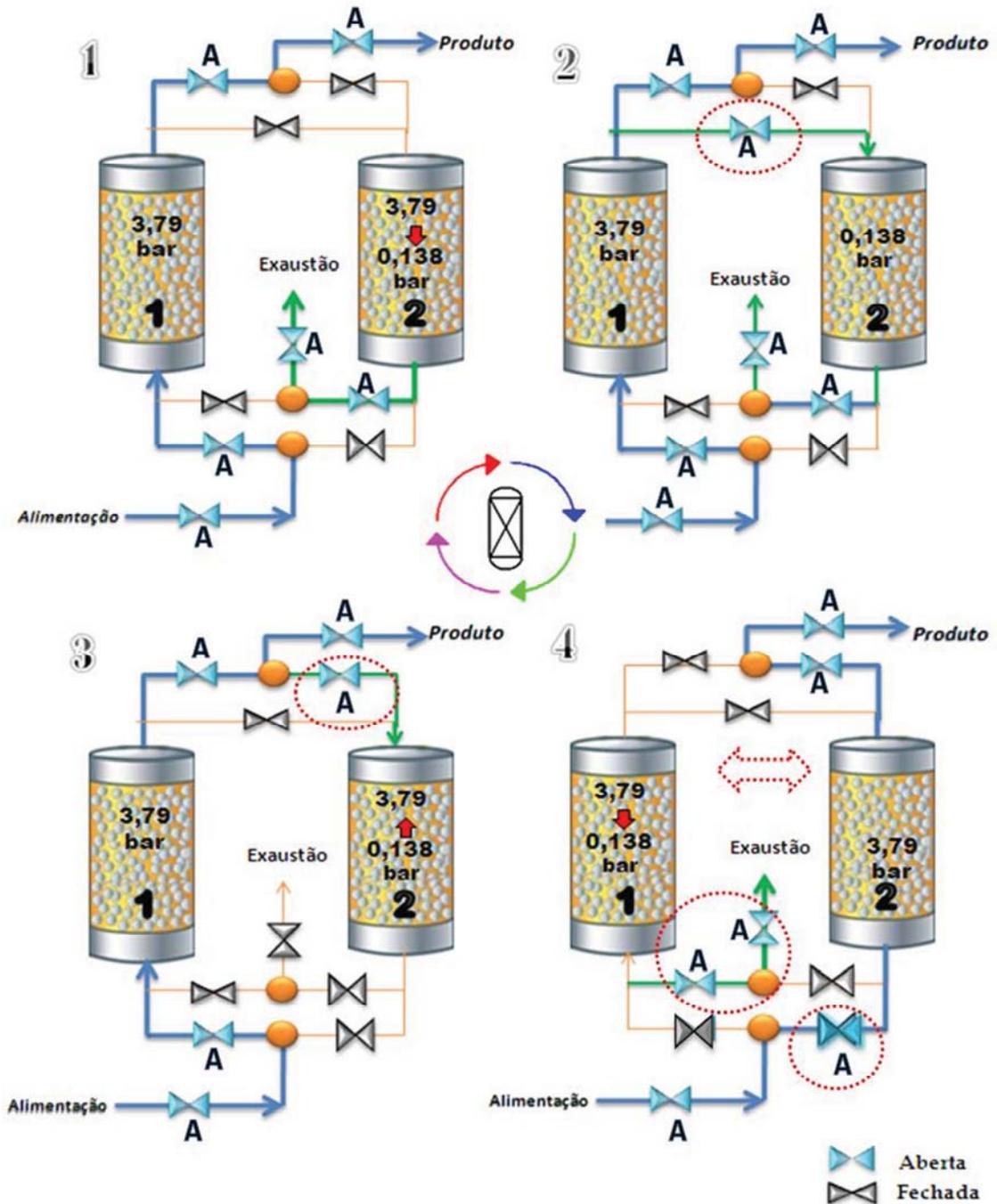


Figura 3.2: Passos 1,2,3 - Meio ciclo PSA nas condições similares as utilizadas industrialmente. Passo 4 – Representa a troca da coluna da regeneração para a adsorção

Os passos 1,2,3 da Figura 3.2 representam o passos de adsorção da Coluna 1, e a regeneração da Coluna 2, enquanto o 4 é a troca de coluna para o começo de um novo ciclo. Todas as pressões estão dadas como pressões absolutas. A seqüência dos passos elementares representados na Figura 3.2, é explicada a seguir:

➤ **Adsorção:**

Enquanto a coluna é mantida à pressão de operação mais alta, a alimentação é introduzida na coluna e o produto menos adsorvido é recolhido no lado da saída da coluna. A frente de adsorção move-se dentro da coluna, e quando está para haver a ruptura (breakthrough), a corrente de alimentação é parada e o lado da saída do produto é fechado.

Neste passo a corrente de vapor de Etanol - Água é alimentada desde o fundo do leito a 3,79 bar e 440 K. A corrente de produto (etanol desidratado) é coletada na saída do leito no topo. O passo de adsorção toma um tempo de aproximadamente 345 s.

As válvulas de alimentação da coluna 1 representadas na cor azul na Figura 3.12-1 estão abertas (A) durante o tempo de adsorção. Na Figura 3.12-4 é apresentada a troca de coluna, quando a coluna 1 já ficou saturada, é então trocado o fluxo de alimentação para a coluna 2 a qual começa a etapa de adsorção enquanto a coluna 1 é regenerada. Em vermelho se observas as válvulas que são abertas nesta troca de coluna.

➤ **Despressurização:**

O leito é despressurizado em contra-corrente até uma pressão de operação baixa que permita a máxima dessorção do produto mais adsorvido. O gás proveniente desta etapa é enriquecido pelo componente mais adsorvido. Na despressurização a pressão decresce de 3,79 bar à 0,138 bar em cerca de 210 s. É necessário dividir a etapa de despressurização em duas partes, a saber:

Primeira Despressurização: A pressão decresce de 3,79 bar à 1,38 bar, em aproximadamente 60 s. Esta queda de pressão é dada pela válvula da exaustão.

Segunda Despressurização: A pressão decresce de 1,38 bar à 0,138 bar em aproximadamente 150 s. Esta queda de pressão também é controlada pela válvula da exaustão.

Na Figura 3.2-1 esta representada a etapa de despressurização na coluna 2, a qual esta dada pelas válvulas da exaustão em cor azul.

➤ **Regeneração – purga:**

O remanescente do componente mais fortemente adsorvido na fase sólida e na fase gás é diluído através de um caudal em contracorrente do gás do produto de refluxo. Uma quantidade maior do componente mais fortemente adsorvido desorve para a regeneração do leito. Assim como na etapa de despressurização, o gás proveniente desta etapa é enriquecido pelo componente mais adsorvido. O leito é purgado com uma porcentagem da corrente de produto à menor pressão possível. Este passo é relativamente rápido, aproximadamente 15 s.

Na Figura 3.2-2 é apresentada a etapa de purga da coluna numero 2, na qual é aberta a válvula de purga (ressaltada pelo circulo vermelho) e fechadas as válvulas da exaustão, notese que a corrente de purga está em contracorrente da corrente de alimentação.

➤ **Pressurização:**

Idealmente, o leito está completamente regenerado no início do ciclo. A alimentação é introduzida em uma das extremidades da coluna e o outro lado está fechado. A pressão aumenta desde a pressão de operação mais baixa até a pressão de operação mais alta. O produto preferencialmente adsorvido acumula no lado da alimentação. A pressão da coluna é elevada até a pressão mais alta, e no lado da saída contém o produto menos adsorvido.

O leito precisa ser pressurizado à pressão de adsorção novamente para continuar o ciclo. A corrente de produto (ressaltada pelo circulo vermelho na Figura 3.2-3) é usada para pressurizar novamente o leito, a pressão aumenta de 0,138 a 3,79 bar em aproximadamente 120 s. Esta etapa é observada na Figura 3.2-3, neste digrama é mostrado que parte da corrente do produto é destinada a coluna 2 para fazer sua pressurização em quanto todas as outras válvulas desta coluna estão fechadas durante estes 120 segundos.

3.3.2 Fluxo através das válvulas.

Foi estabelecido um gradiente de pressão no sentido do fluxo, a queda de pressão através do leito foi definida como 0,001 bar. A válvula de alimentação (VF1) foi estabelecida para

controlar a taxa de fluxo. A válvula do produto (VP1), porém, foi operada no modo totalmente aberto. As válvulas da exaustão (VW1), da purga (Vpurge) e da repressurização (VP1_1 e VP2_1), estão governadas pelo coeficiente da válvula para originar a queda de pressão desejada, e são abertas e fechadas dependendo o passo do ciclo por meio do ciclo organizador.

As válvulas se configuraram com característica linear e podem ser operadas em quatro modos assim:

- Totalmente Fechada (Especificação=0)
- Totalmente Aberta (Especificação=1)
- Constante Linear da Válvula, Cv (Especificação=2)
- Controle de fluxo (Especificação=3)

A seguir é apresentada a equação da válvula utilizada no cálculo dos coeficientes das válvulas, a qual depende das pressões antes e depois da válvula, assim como do volume dos tanques de vácuo, da temperatura e do delta de tempo em que se quer que a queda aconteça, do e apresentada a

$$C_v = \frac{100V}{RT\Delta t} \ln \left(\frac{P_{Bstart} - P_{downstream}}{P_{Bend} - P_{downstream}} \right) \quad (3.5)$$

3.3.3 Teste do CSS

➤ Variáveis de resposta

O desempenho das diferentes experiências e simulações foi avaliado de acordo com três parâmetros básicos: a pureza, a produtividade e a recuperação do produto.

- **Pureza do produto (Pur %):** é determinada pela concentração média de etanol no produto.
- **Recuperação do produto (Rec %):** A recuperação do produto mede a quantidade do etanol. Nesse caso é o produto de interesse contido na corrente de produto, dividida, pela quantidade do mesmo componente na alimentação.

$$\text{Rec \%} = \frac{\text{Etanol na corrente do Produto}}{\text{Etanol na corrente de Alimentação}} \times 100 \quad (3.6)$$

- **Produtividade:** A produtividade do adsorvente pode ser calculada pela relação do fluxo por quantidade de adsorvente.

$$\text{Produtividade} = \frac{\text{Fluxo Volemétrico} * \text{Fração Molar de Etanol} * \text{Recuperação de Etanol}}{\text{massa do adsorvente}} \quad (3.7)$$

3.4. Estudo de Parâmetros

Na primeira e na segunda parte do desenvolvimento do presente trabalho foram feitas as etapas de identificação do processo, incluindo, o estabelecimento de parâmetros necessários para a simulação da coluna de adsorção simples, e o estabelecimento do ciclo de adsorção completo que levou em consideração as quedas de pressão e o teste do CSS ou estado estável, tempo no qual o processo atinge a maior concentração e se mantém constante. A terceira etapa se fundamenta nos resultados encontrados nas fases 1 e 2 do projeto e apresenta um estudo da influência de diferentes variáveis sobre os parâmetros de resposta, que são a pureza do produto (Pur %), a recuperação do produto (Rec %) e a produtividade do sistema.

Dentro das variáveis existentes para a análise do processo, foram selecionadas dois tipos: as operacionais (considerando as variáveis já estudadas anteriormente e disponíveis na literatura) e de projeto.

Os cálculos foram realizados fazendo o teste do estado estável - CSS para cada uma das rodadas com as diferentes condições utilizando sempre a mesma convergência (1,0 e-4). As faixas dos valores das variáveis estudados oscilam aproximadamente $\pm 20\%$ da simulação inicial. Dessa forma, os valores assumidos por estas variáveis encontram-se descritas na Tabela 3.4. No caso da pressão de adsorção, definiu-se uma oscilação de $\pm 30\%$.

O efeito da variação dos parâmetros da Isoterma de Langmuir *IP1* e *IP2* não foi levado em consideração devido que esta variável é própria da zeólita e só é influenciada pela temperatura. No presente trabalho foi considerado um processo isotérmico, de modo que ao mudar a temperatura de adsorção não se conseguia uma comparação equivalente com as simulações restantes, pois esta variável afeta significativamente outros parâmetros, como o

coeficiente de transferência de massa o qual se vê grandemente influenciado pelo fato da temperatura influenciar a difusividade. Na primeira fase do projeto também foi analisada a curva de ruptura para diferentes temperaturas e foi observado que esta variável tem influência sobre o tempo de saturação e a capacidade do leito adsorvente.

Dezoito simulações foram realizadas para avaliar o efeito das variáveis operacionais de processo, a saber, pressão de adsorção P_{ad} , concentração inicial de água na alimentação Y_{in} e vazão de fluxo de alimentação F_{in} . Foi avaliado também, a influência das variáveis de projeto da coluna, como diâmetro D_b e o comprimento H_b . O efeito do coeficiente de transferência de massa MTC também foi avaliado. As especificações das simulações são apresentadas na Tabela 3.4. Tabela 3.4: Especificações das simulações feitas com as variáveis estudadas.

Simulação	Variáveis Operacionais			Variáveis de Projeto		Parâmetros estimados		
	F_{in}	Y_{in}	P_{ad}	D_b	H_b	MTC	$IP1$	$IP2$
	(<i>kmol/s</i>)	(<i>kmol/kmol</i>)	(<i>bar</i>)	(<i>m</i>)	(<i>m3</i>)	(<i>l/s</i>)	-	-
1	0,065	0,182	3,790	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
2	<u>0,032</u>	0,182	3,790	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
3	<u>0,052</u>	0,182	3,790	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
4	<u>0,129</u>	0,182	3,790	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
5	<u>0,097</u>	0,182	3,790	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
6	0,065	<u>0,137</u>	3,790	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
7	0,065	<u>0,228</u>	3,790	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
8	0,065	<u>0,273</u>	3,790	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
9	0,065	<u>0,455</u>	3,790	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
10	0,065	0,182	<u>3,032</u>	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
11	0,065	0,182	<u>4,169</u>	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
12	0,065	0,182	<u>4,548</u>	2,400	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
13	0,065	0,182	3,790	<u>2,880</u>	7,300	1,03E-03	0,15	19,11
14	0,065	0,182	3,790	<u>1,920</u>	7,300	1,03E-03	0,15	19,11

15	0,065	0,182	3,790	2,400	<u>8,760</u>	1,03E-03	0,15	19,11
16	0,065	0,182	3,790	2,400	<u>5,840</u>	1,03E-03	0,15	19,11
17	0,065	0,182	3,790	2,400	7,300	<u>1,33E-03</u>	0,15	19,11
18	0,065	0,182	3,790	2,400	7,300	<u>7,10E-04</u>	0,15	19,11

De acordo com a Tabela 3.4, pode-se observar que todas as simulações tiveram como base a simulação 1, dessa forma, para todas as simulações realizadas os parâmetros não avaliados no ciclo completo foram os mesmos da simulação base, embora, o coeficiente das válvulas C_v , responsável pelas quedas de pressão das colunas teve que mudar, pois depende basicamente da pressão e do volume. Assim, teve-se que estimar os C_v 's para cada válvula que intervém no processo das simulações 10 à 16. A metodologia de cálculo do coeficiente das válvulas é explicada em detalhe no Anexo A.

Nas simulações 17 e 18, as variáveis modificadas foram os parâmetros do coeficiente de transferência de massa MTC, parâmetro estimado pelo simulador e baseado em dados experimentais na primeira etapa de desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo os resultados serão apresentados em duas partes, a primeira mostra os resultados obtidos do estudo da curva de ruptura com a modelagem da coluna de adsorção simples e a validação da simulação. Na segunda parte encontra-se o estudo de simulação a escala comercial do processo cíclico completo PSA na separação da mistura etanol- água, operando com duas colunas de adsorção.

4.1 Simulação do processo de Adsorção Simples

O objetivo desta etapa do trabalho foi verificar por meio de dados experimentais a confiabilidade do *Aspen Adsim*, além disso, também foi feita a validação do modelo proposto na simulação do processo de adsorção, obtendo por meio das ferramentas de estimação os parâmetros de equilíbrio e cinéticos. Foram feitas as análises sob a curva de ruptura do processo a diferentes temperaturas.

Os resultados obtidos na simulação da adsorção de água sob zeólita 3A são apresentados seguindo a metodologia apresentada no item 3.2 e levando em consideração o modelo teórico citado nesse item e as especificações da Tabela 3.1.

4.1.1 Estimação dos Parâmetros das Isotermas.

De acordo com o modelo Langmuir representado pela Equação 2.1, os parâmetros IP1 e IP2 foram estimados por meio do *Software Aspen Adsim*.

$$w_i = \frac{IP_1 P_i}{(1 + IP_2 P_i)} \quad (2.1)$$

Dados experimentais das isotermas (w : quantidade de gás adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (kmol.kg^{-1}), P : pressão na fase gás) para adsorção de água sob a zeólita 3A, foram reportados por Simo et al. (2008) os quais foram utilizados na estimação dos parâmetros das isotermas no simulador.

Simo (2008) apresenta os parâmetros do modelo de equilíbrio da isoterma de Langmuir, os quais foram encontrados por uma regressão não-linear de dados experimentais reais utilizando *MATLAB*. Os valores dos parâmetros encontrados por SIMO (2008) são apresentados na Tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1: Modelo de equilíbrio de Langmuir e parâmetros encontrados

$q_w^* = q_{s,w}(T) \frac{b(T)P_w}{1 + b(T)P_w}$	$b_\alpha = 5,3126 * 10^{-10} K^{0.5} Pa^{-1}$
$b(T) = \frac{b_\alpha}{\sqrt{T}} \exp \left[\gamma \frac{T_0}{T} \right]$	$\gamma = 23,235 = Q/R/T_0$
$q_{s,w}(T) = q_{0,w} \exp \left[\delta \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right]$	$q_{0,w} = 10,7446 \text{ mol/kg}$
	$\delta = 0,68792$
	$T_0 = 300K$

Cabe ressaltar que estes parâmetros podem ajudar no cálculo dos IP na adsorção da água sob zeólitas 3A a qualquer temperatura, sendo de grande ajuda na falta de dados experimentais. No entanto, para adsorção num outro tipo de zeólita é necessário ter dados experimentais da isoterma de adsorção.

Neste caso levando em consideração os dados experimentais, e seguindo a isoterma de Langmuir para gases, os parâmetros das isotermas foram estimados no simulador para diferentes temperaturas. Na Tabela 4.2 são apresentados os valores dos parâmetros IP1 e IP2 para a água estimados pelo simulador e encontrados com a correlação proposta por Simo, 2008:

Tabela 4.2: Valores estimados no simulador e reportados na literatura.

Parâmetro	473,15 K		440,15 K		419,15K	
	IP1	IP2	IP1	IP2	IP1	IP2
Literatura (Simo, 2008)	0,044	6,108	0.149	19,217	0,354	43,298
Estimado	0,043	6,235	0,150	19,591	0,339	41,371

Na Tabela 4.2, pode-se observar que os valores calculados pelas relações reportadas por Simo (2008) (Tabela 4.1) são semelhantes aos obtidos com a ferramenta de estimação de parâmetros do *software Aspen Adsim*. Na Figura 4.1, é possível observar os valores experimentais e os valores estimados pelo simulador para a isoterma de Langmuir. Ressalta-se na figura, que a isoterma de Langmuir representa bem o sistema tratado, assim como, a estimação realizada simula bem o comportamento dos dados experimentais, corroborando assim a qualidade do simulador na predição.

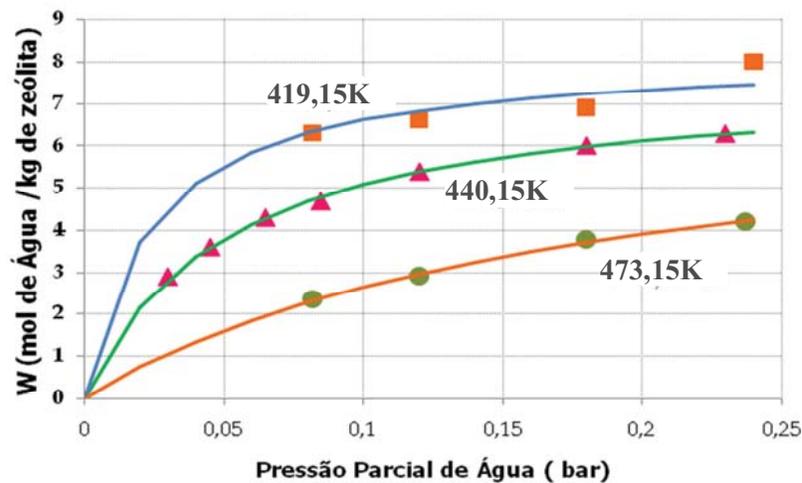


Figura 4.1: Parâmetros da Isoterma de Langmuir, dados experimentais e dados estimados pelo simulador para a Isoterma de Langmuir a diferentes temperaturas.

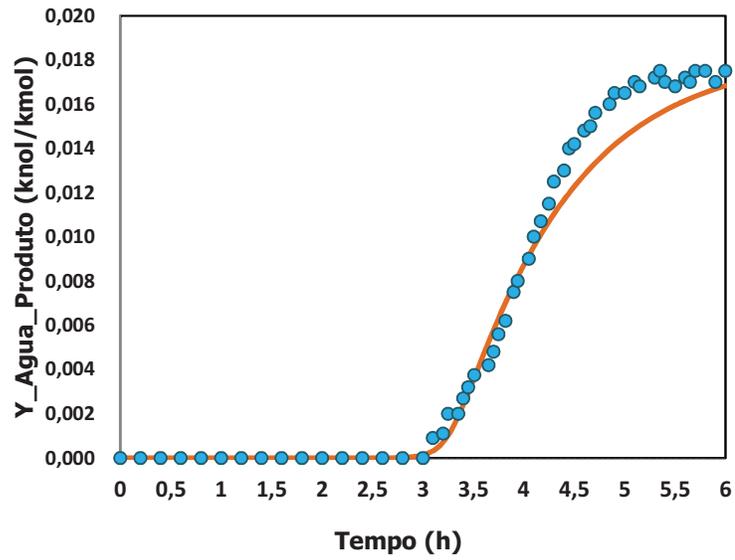
4.1.2 Estimação Coeficientes de Transferência de Massa

Levando em consideração as condições globais do processo de adsorção, as considerações feitas nos balanços de massa e momento, e representando a taxa de transferência de massa pelo modelo LDF, foram fornecidos à ferramenta dinâmica do simulador os valores dos dados experimentais de concentração da água reportados na literatura por Simo (2008), para diferentes temperaturas na corrente do produto, através do tempo de adsorção, calculando-se assim os coeficientes de transferência de massa para a água.

Cabe ressaltar que os dados foram reportados de forma gráfica e devido a isto sua leitura teve que ser feita de forma manual, e pela quantidade, a dispersão e a escala (0-2 %mol) dos dados, esta leitura foi realizada várias vezes até encontrar os dados experimentais mais precisos que forneceram a melhor estimativa na simulação. Imprecisões nos valores destes dados referentes a dificuldades de leitura não inviabilizam o trabalho que tem como objetivo desenvolver um procedimento de trabalho para a simulação do processo de adsorção.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 são apresentados os dados experimentais da etapa de Adsorção simples, nas temperaturas de 373,15K, 419,15 K, 440,15 K, 473,15 K e pressão de 4,48 bar; junto com os valores preditos pelo simulador para o coeficiente de transferência de massa.

a)



b)

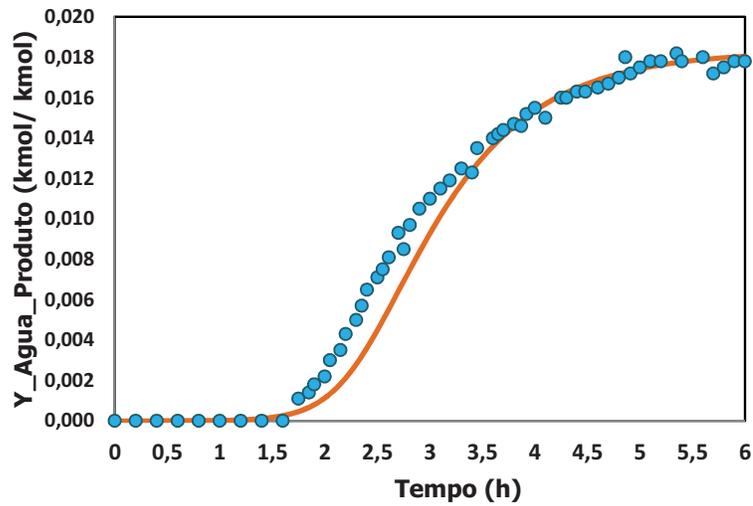
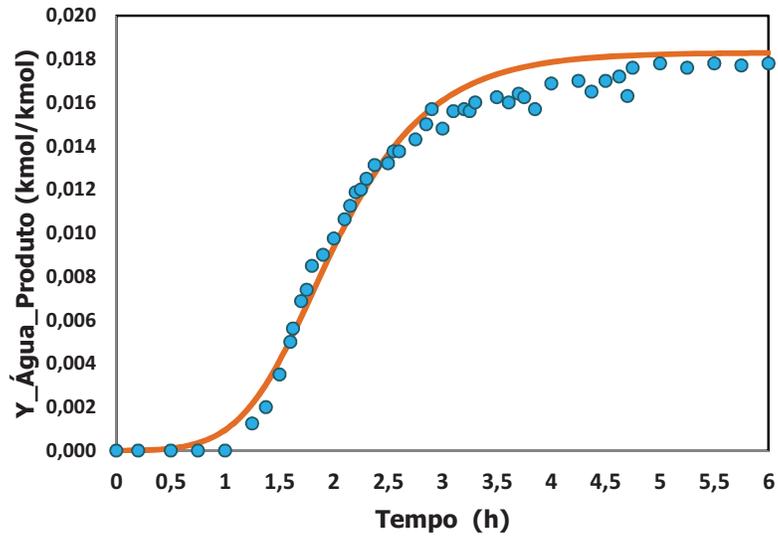


Figura 4.2: Coeficiente de transferência de massa, Dados estimados pelo simulador e encontrados na literatura. a) 373,15 K, b) 419,15 K.

a)



b)

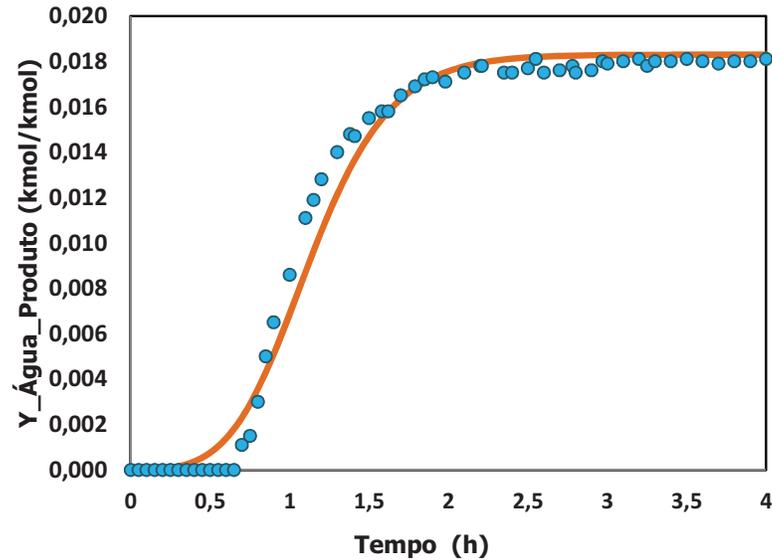


Figura 4.3: Coeficiente de transferência de massa, Dados estimados pelo simulador e encontrados na literatura. a) 440,15 K b) 473,15 K.

Em relação às curvas de ruptura, representadas pelas Figuras 4.2 e 4.3, observa-se que até um limite de tempo inferior, denominado de tempo de ruptura, tem-se a concentração do adsorbato muito pequena em relação à concentração da alimentação. A partir deste instante de

tempo, a concentração aumenta até atingir o mesmo valor da alimentação, o qual se denomina tempo de saturação.

Um bom ajuste entre simulação e resultados experimentais neste processo só poderia garantir a precisão da estimativa. Conforme a Figura 4.3 se pode observar que os valores dos parâmetros MTC estimados apresentam uma boa concordância com os dados experimentais, pelo que a estimacão feita no simulador apresenta confiabilidade. Além disso, mostra o quanto o comportamento do processo simulado é próximo ao processo experimental.

De acordo com as simulações feitas, a partir dos dados experimentais e os coeficientes de transferência de massa estimados foram calculados, a capacidade de equilíbrio C , o tempo de ruptura θ_b e o tempo de saturação θ_s para cada uma das temperaturas. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Efeito da temperatura na zeólita 3A.

T	w	MTC	θ_s	θ_b	C
<i>K</i>	<i>(mol água/kg zeólita)</i>	<i>s⁻¹</i>	<i>(horas)</i>	<i>(horas)</i>	<i>(gms de água)</i>
373,15	8,79	2,73E-04	4,13	3,06	56,43
419,15	6,38	4,47E-04	2,81	1,53	40,99
440,15	4,77	8,84E-04	2,38	1,03	30,64
473,15	2,41	2,23E-03	1,12	0,53	15,50

Na Tabela 4.3 pode-se observar que a carga do sólido incrementou significativamente à medida que a temperatura diminuiu. Isto é uma consequência da isoterma de Langmuir (as constantes das isotermas IP são inversamente proporcionais com a temperatura, e, portanto aumenta a concentração de adsorbato). Nesta Tabela também é possível observar que o valor do MTC aumentou significativamente na medida em que a temperatura da alimentação de entrada aumentou, isto pode ser atribuído ao fato de que o coeficiente de difusão aumenta na medida em que aumenta a temperatura, portanto o coeficiente de transferência de massa também aumenta.

Na medida em que aumenta a temperatura, o tempo de ruptura e o tempo de saturação diminuem, isto se deve especialmente a duas razões: em primeiro lugar, a velocidade da entrada do gás aumenta quando aumenta a temperatura devido à diminuição da densidade; outra razão é que o valor de W diminuiu à medida que a temperatura aumentou e, portanto, o tempo de ruptura e de saturação diminuiu.

4.1.3 Análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa e dos parâmetros das Isotermas.

O efeito de diferentes variáveis na curva de ruptura foi investigado. Foi analisado o efeito dos fatores estimados por *Aspen Adsim*, com o intuito de identificar a incerteza causada pela estimação. Esta análise é conhecida como análise de sensibilidade e, foi considerada sobre os parâmetros estimados, como o coeficiente de transferência de massa e os parâmetros da isoterma.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores para cada temperatura do MTC estimado variando $\pm 10\%$, para observar o efeito sob a curva de ruptura.

Tabela 4.4: Valores do MTC estimados pelo simulador e sua sensibilidade $\pm 10\%$.

Temperatura (K)	MTC Estimado	+10%	-10%
373,15	2,73E-04	3,00E-04	2,46E-04
419,15	4,47E-04	4,92E-04	4,02E-04
440,15	8,84E-04	9,72E-04	7,96E-04
473,15	2,23E-03	2,45E-03	2,01E-03

Os parâmetros das Isotermas (IP) e os coeficientes de transferência de massa (MTC) foram estimados pelo simulador baseado em dados experimentais encontrados na literatura. Nas Figuras 4.4 e 4.5 se observam as curvas de ruptura para as diferentes temperaturas e o efeito da variação dos parâmetros em $\pm 10\%$. Conforme mostrado nas Figuras 4.4 e 4.5 a sensibilidade da curva de avanço para os parâmetros de coeficiente de transferência de massa e demonstra que a

estimativa feita pelo simulador pode ser considerada robusta.

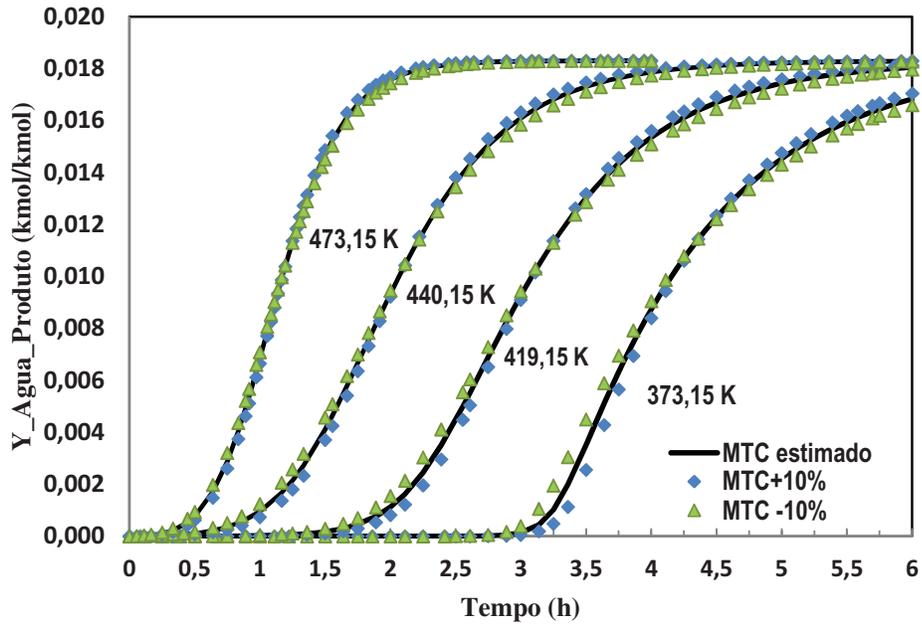


Figura 4.4: Análise de Sensibilidade do MTC estimado pelo simulador.

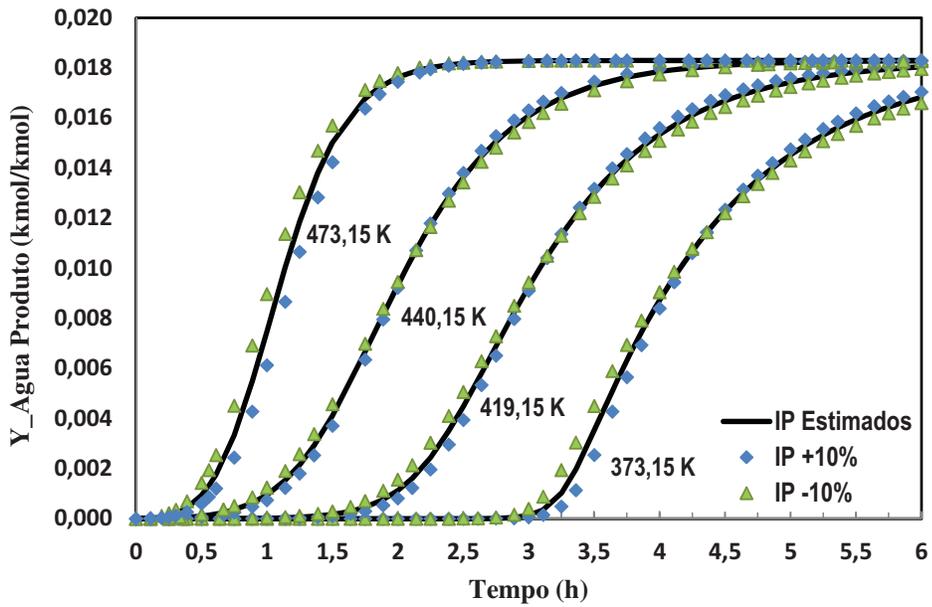


Figura 4.5: Análise de Sensibilidade dos IP estimados pelo simulador.

4.1.4. Perfis de concentração do leito de adsorção

Para o processo de adsorção na primeira etapa, a evolução dos perfis de concentrações internas da coluna e da concentração de saída em função do tempo é apresentada na Figura 4.6, sendo que 0 m, representa o topo, e 0,5 m o fundo do leito.

As condições da simulação apresentadas na Figura 4.6 foram 4,48 bar de pressão e 440 K de temperatura, simulada com os parâmetros encontrados na etapa anterior e as especificações apresentadas na Tabela 3.1. Observa-se na Figura 4.6 a Zona de Transferência de Massa (ZMT), a qual compreende a região onde a concentração muda da máxima para zero, e a qual se movimenta ao longo da coluna até atingir todo o seu comprimento.

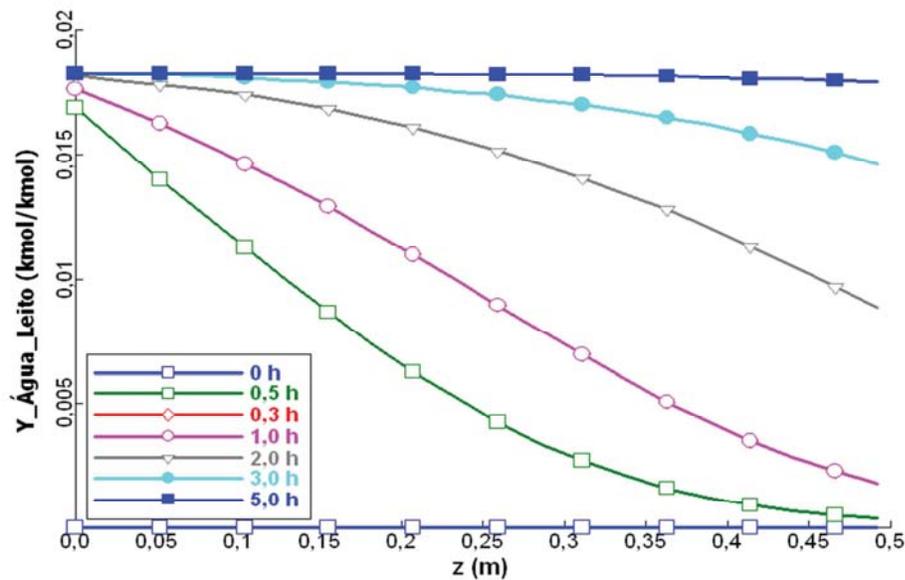


Figura 4.6. Fração molar de água no leito durante o passo de adsorção em função da coordenada axial. Posição à 0 metros representa o topo do leito e a direção do fluxo desde o topo até o fundo do leito.

Como pode ser observado na Figura 4.6, o perfil de concentração no leito diminui através do tempo, até chegar a um ponto que a concentração inicial é a mesma da saída, onde o leito já está saturado e não adsorve mais. Este tipo de comportamento é esperado e serve para observar o aproveitamento do adsorvente.

A Figura 4.7 apresenta a concentração de saída da coluna com o tempo. Neste caso observa-se que a concentração da água é mínima até o instante que o leito começa a se saturar, então tem início o aumento de concentração da água no produto. Pode se observar claramente o tempo de ruptura no qual inicia o aumento de concentração, e portanto é preciso realizar a regeneração do adsorvente.

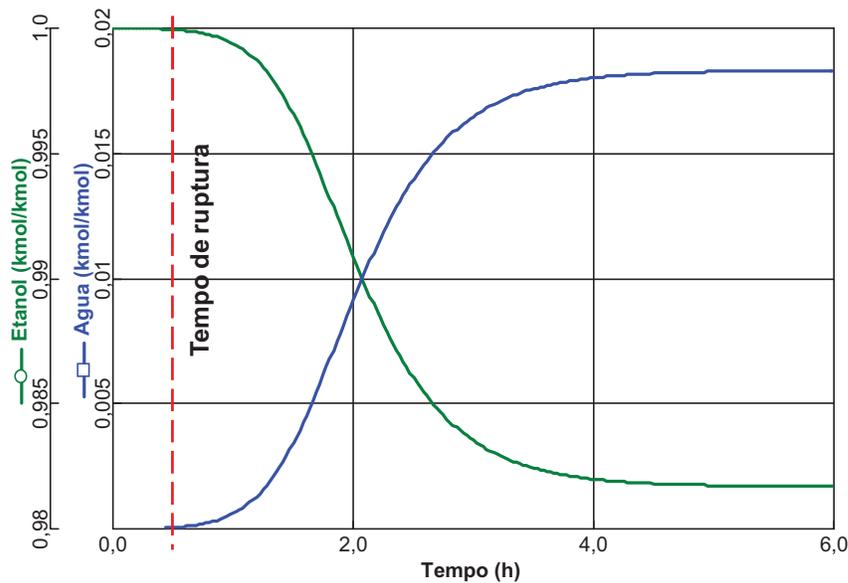


Figura 4.7: Concentração de saída da coluna com o tempo.

4.2 Simulação do ciclo PSA completo

Nesta segunda fase do estudo a simulação do ciclo completo PSA para a separação de etanol-água utilizando condições similares às industriais, foi levada em consideração usando a ferramenta de ciclo organizador do simulador *Aspen Adsim*. A simulação se baseou no modelo e nos resultados de equilíbrio e cinéticos encontrados na primeira parte do estudo. As condições operacionais foram similares as encontradas num processo industrial usando dois leitos de adsorção com zeólitas 3A como adsorventes.

Atualmente o processo PSA em escala comercial é conduzido em um, dois ou três leitos de adsorção, sendo que um deles sempre se encontra em regeneração. A adsorção sob as zeólitas

é considerada em pressões de 3,792 bar e a uma temperatura de 440 K. A alimentação contém aproximadamente 92 % em massa de etanol (0,818 kmol/kmol), a qual é introduzida no topo da coluna a uma taxa de 10.410 kg/h. A concentração da corrente do produto é ao redor de 99,5 em massa %. A regeneração do adsorvente inclui os passos de: redução da pressão até 1,38 bar, que causa uma parcial dessorção da água. A dessorção completa da água se dá em 0,138 bar, depois o leito é pressurizado com o produto, e finalmente o ciclo inicia novamente. A duração do ciclo para cada um dos leitos é de 345 s, sendo de 690 s - 11,5 minutos para os dois ciclos (Frolkova e Raeva, 2009, Simo et al., 2008).

Segundo as especificações anteriores do ciclo industrial, a operação da adsorção é feita em pressões de 3,79 bar e temperatura de 400K. No caso da etapa de adsorção da coluna simples foram estimados os coeficientes de transferência de massa baseados nos dados experimentais reportados na literatura, onde a pressão e temperatura do processo eram de 4,48 bar e 400 K, respectivamente. A literatura não dispõe de dados experimentais à pressão de 3,79 bar e temperatura de 400 K, no entanto, existem dados experimentais disponíveis à mesma temperatura e à pressão de 2,24 bar para as mesmas condições da etapa de adsorção simples. Assim, se realizou uma estimativa aproximada do coeficiente de transferência de massa fazendo uma interpolação dos coeficientes encontrados nas pressões de 4,48 bar e 2,24 bar, como descrito na Tabela 4.5. Esta aproximação foi feita devido à boa concordância dos resultados obtidos (coeficientes de transferência de massa) na adsorção simples a partir dos dados experimentais.

Tabela 4.5: Dados utilizados no cálculo de coeficiente de massa na pressão de 3,79 bar e 440K.

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Coefficiente de transferência de massa MTC (1/s)
440	4,48	8,84E-04
440	3,79	1,03 E-03
440	2,24	1,32 E-03

4.2.1 Estabelecimento do primeiro ciclo:

O fluxograma do ciclo completo é uma extensão da simulação da coluna de adsorção simples, adicionando válvulas lineares na alimentação e no produto, assim como as válvulas de interação com a segunda coluna e a purga, além disso, apresenta o efeito de espaços mortos na entrada e saída do leito. O modelo de tanque vazio pode ser usado como um reservatório de retenção ou leito vazio. Nesta etapa considerou-se para um primeiro estudo um volume de $0,001 \text{ m}^3$.

A simulação do ciclo PSA seguiu a metodologia explicada no item 3.3. As especificações das colunas (concentração) são apresentadas na Tabela 3.3. Na Figura 4.8 é apresentado um fluxograma do ciclo completo no simulador *Aspen Adsim*.

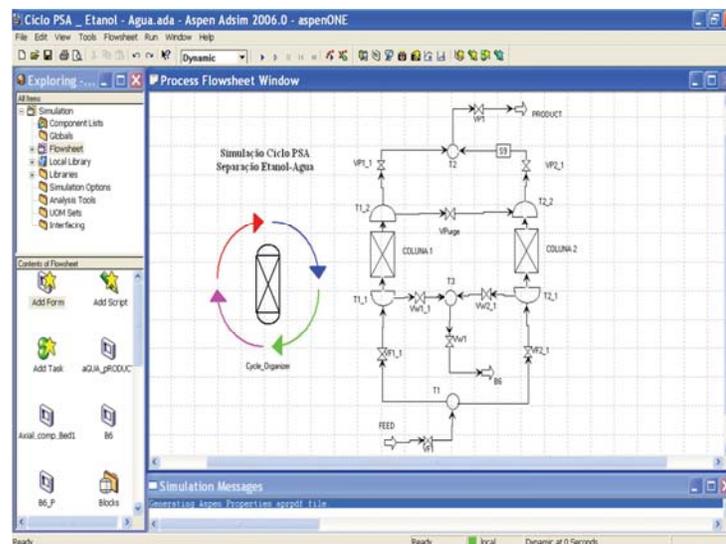


Figura 4.8: Fluxograma em *Aspen Adsim* do ciclo de adsorção com duas colunas com zeólita 3A como adsorvente.

Na Figura 4.9, pode-se observar o esquema da ferramenta *Cycle Organizer* do simulador *Aspen Adsim*, a qual foi usada para definir cada passo do ciclo por meio da manipulação de variáveis específicas. Como se nota é preciso definir o tempo ou o evento que domina cada um dos passos no ciclo, assim como as variáveis manipuladas em cada um deles.



Figura 4.9: Esquema da ferramenta *Cycle Organizer* do simulador Aspen Adsim.

No ciclo se estabeleceram uma série de instruções usadas no controle da operação dinâmica em cada passo de adsorção e regeneração. O ciclo consiste então em oito passos apresentados na Tabela 4.6:

Tabela 4.6: Passos o ciclo PSA da simulação.

Passo	Coluna 1	Coluna 2	Tempo (s)
1	Adsorção	1er. Despressurização	60
2	Adsorção	2da. Despressurização	150
3	Adsorção	Purga	15
4	Adsorção	Pressurização	120
5	1er. Despressurização	Adsorção	60
6	2da. Despressurização	Adsorção	150
7	Purga	Adsorção	15
8	Pressurização	Adsorção	120

No caso da adsorção por oscilação da pressão, a variável de maior influência é a pressão, neste caso as válvulas foram manipuladas para estabelecer a sequência do ciclo de adsorção-dessorção nas duas colunas. Foi manipulada a abertura e fechamento das válvulas, assim como os

coeficientes das válvulas que dão a queda de pressão nos passos de despressurização e repressurização. A válvula de alimentação foi estabelecida para controlar o fluxo de entrada constante, e a válvula de saída do produto ficou aberta durante tudo o processo.

Para melhor entendimento dos passos no ciclo organizador, apresenta-se a seguir, na Figura 4.10, um esquema com a posição e os nomes dos elementos que intervieram no processo. Os tanques das colunas estão nomeados T1 e T2 respectivamente; as válvulas de alimentação e produto estão nomeadas pela letra F e P (Feed e Product) e o número da coluna à qual pertencem, assim como a saída para a exaustão (W1), a válvula de purga está dada por Vpurge.

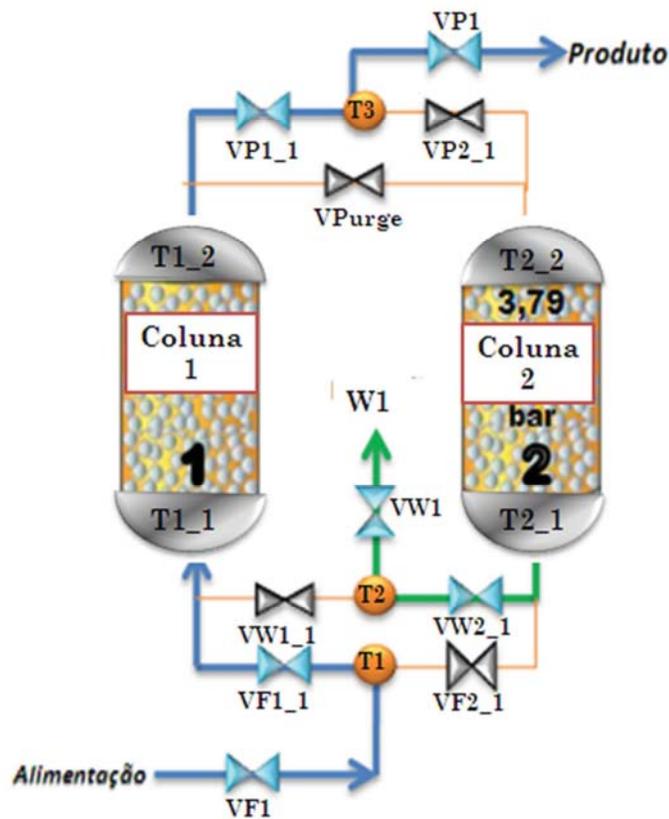


Figura 4.10: Esquema das válvulas, tanques e correntes utilizadas no ciclo organizador.

O coeficiente das válvulas foi calculado segundo a Equação 3.5, embora com o valor obtido do C_v nem sempre se conseguiu a queda desejada da pressão pelo que foi necessário a

partir deste valor fazer várias tentativas com diferentes C_v 's, até encontrar o perfil da pressão desejado em cada passo. No Apêndice A é explicado o cálculo deste coeficiente em detalhe.

A seguir na Tabela 4.7 são apresentadas as especificações levadas em consideração em cada um dos 4 primeiros passos, onde ocorre a adsorção da primeira coluna e a regeneração da segunda, lembrando que as especificações das válvulas estão dadas assim: *Totalmente Fechada* =0, *Totalmente Aberta* =1, *Controlada por C_v* =2, *Controle de fluxo*=3.

Tabela 4.7: Especificações do ciclo de adsorção para os 4 primeiros passos (Adsorção da coluna 1 e Regeneração da Coluna 2).

	Passo 1	Passo 2	Passo 3	Passo 4
	60 s	150 s	15 s	210 s
Coluna 1	Adsorção	Adsorção	Adsorção	Adsorção
Coluna 2	1er. Despres.	2da. Despres.	Purga	Repressurização
VF1	3	3	3	3
VF1_1_Fluxo kmol/s	0,0647	0,0647	0,0647	0,0647
VF1_1	1	1	1	1
VF2_1	0	0	0	0
VP1	1	1	1	1
VP1_1	1	1	1	1
VP2_1	0	0	0	2
VP2_1_Cv	----	----	----	0,016
VPurge	0	0	2	0
VPurge_Cv	----	----	1,039e-5	----
VW1	2	2	1	0
VW1_Cv	0,0145	0,5	0	----
VW1_1	0	0	0	0
VW2_1	1	1	1	0

Como se pode observar na tabela anterior, a válvula de alimentação (VF1) controla a entrada do fluxo constante, a válvula de produto (VP1) permanece aberta durante todo o processo, as despressurizações são controladas pela abertura da válvula da exaustão (VW1), e a repressurização é feita com o produto (VP1_1). Como a segunda coluna é idêntica à primeira, as especificações foram as mesmas, só foram trocadas as correntes; e de acordo com estas especificações foi obtido o perfil de pressão apresentado na Figura 4.11:

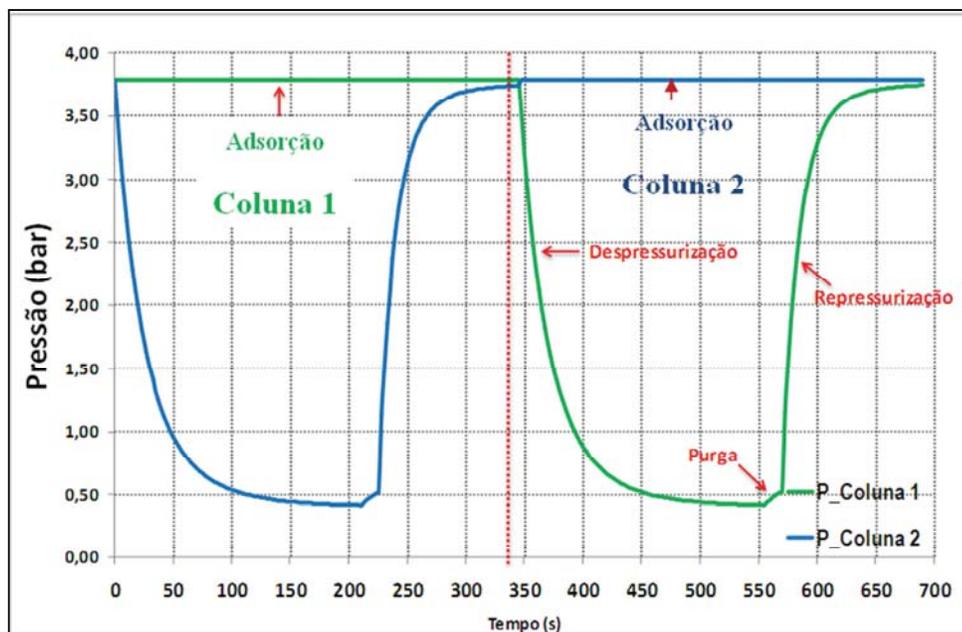


Figura 4.11: Perfil de pressão obtido em um ciclo completo de adsorção com duas colunas.

A partir da Figura 4.11 pode se observar o comportamento típico das pressões durante um ciclo de adsorção operando com duas colunas. Nota-se que o passo de adsorção nas duas colunas é feito sob pressão constante, enquanto a etapa de regeneração é dada pela queda de pressão, a purga e novamente a pressurização. Cada etapa Adsorção - Regeneração teve um tempo estabelecido de 345 s para cada coluna, totalizando 11,5 min para a duração de um ciclo completo de adsorção-regeneração. Segundo a DEDINI (2011) o processo industrial utilizando duas colunas de adsorção, o tempo de ciclo é de 14 min, sendo 7 min (420 s) para adsorção e 7 para regeneração.

A seguir é mostrada na Figura 4.12 a concentração de etanol e água encontrados na corrente do produto no primeiro ciclo.

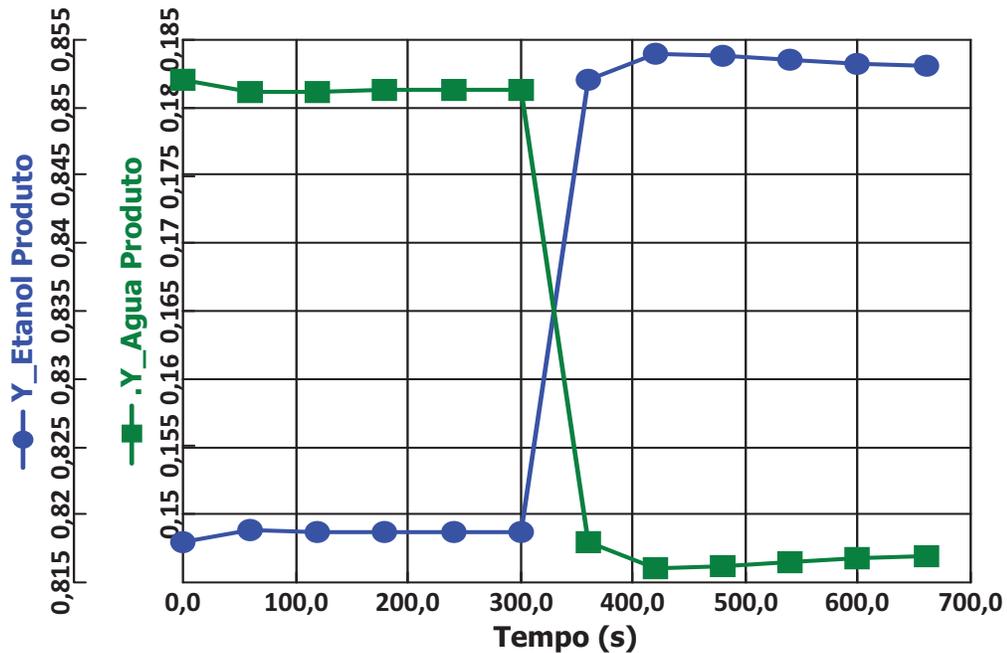


Figura 4.12: Concentração de Etanol e Água na corrente de produto – 1 ciclo.

Como se pode observar na Figura 4.12, a concentração molar de etanol no produto aumenta ao longo do tempo e a concentração da água diminui, pois esta vai sendo retida nas zeólitas ao longo da coluna. Nota-se em 345 s que a composição aumenta pela troca de coluna de adsorção da coluna 1 à coluna 2, a qual já foi regenerada.

4.2.2. Encontrando o estado cíclico estável

Como visto anteriormente é necessário mais de um ciclo para obter a qualidade do etanol anidro, alias é preciso testar qual é a pureza que se pode obter no processo, para isto no simulador *Aspen Adsim* é possível testar o estado estável CSS (“Cyclic Steady State”). O CSS foi definido como o estado onde a quantidade de água adsorvida em cada posição da coluna, no fim de cada etapa, é independente do ciclo. Para alcançar o estado estacionário o sistema demora mais de 300 ciclos.

O CSS foi testado com uma tolerância de $1e-4$, o qual foi alcançado depois de 383 ciclos, ao longo de 264250 s (73,4 horas) de tempo computacional e aproximadamente 6 horas de tempo real de simulação. Uma concentração de etanol de 0,986 kmol/kmol (99,43% em peso) foi atingida no produto, os resultados podem ser observar na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Resultados alcançados no CSS depois de 383 ciclos.

Variável	Valor	Unidades
Fluxo	0,0514969	kmol/s
Y_Etanol	0,986	Kmol/kmol
Y_Água	0,014	Kmol/kmol
P	3,79	bar

A seguir nas Figuras 4,13 à 4,17 são apresentados os diferentes perfis de composição, pressão, quantidade de água adsorvida, e composição axial do leito no CSS.

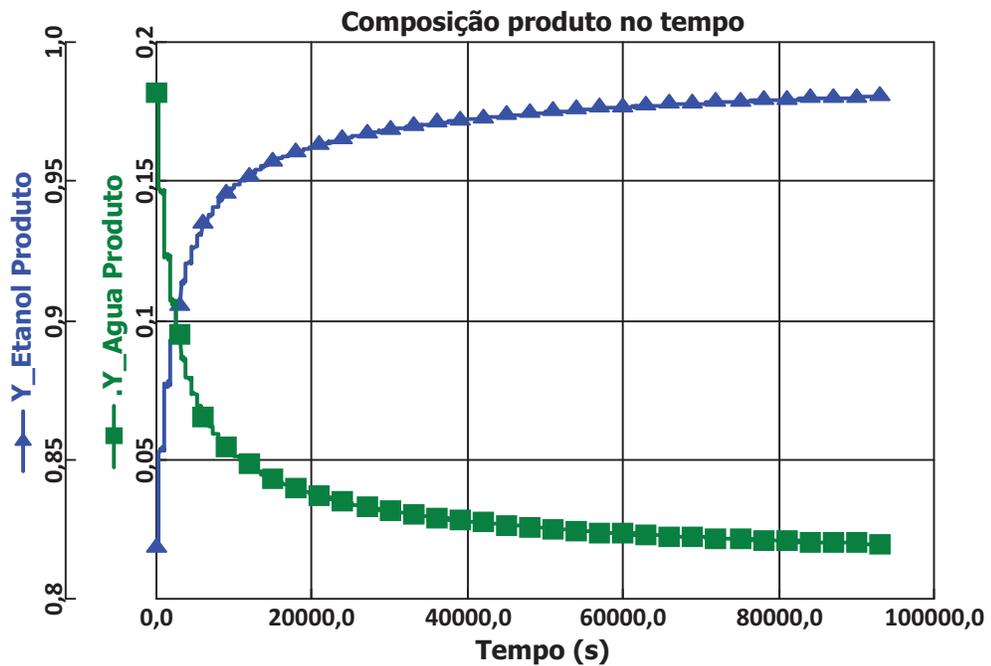


Figura 4.13: Composição do produto no CSS

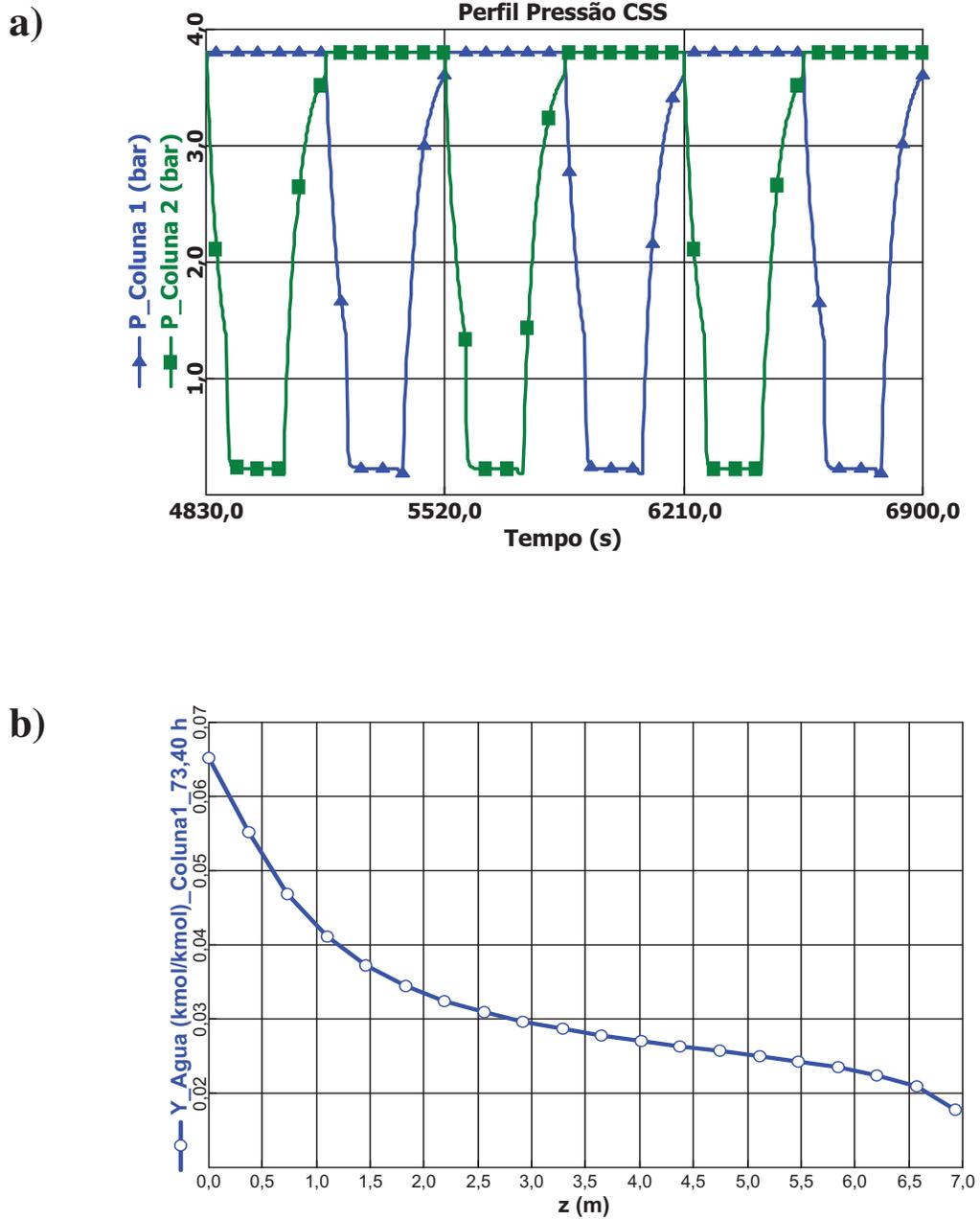


Figura 4.14: a) Perfil de pressões ao final do CSS, b) Perfil de composição axial da água no leito,

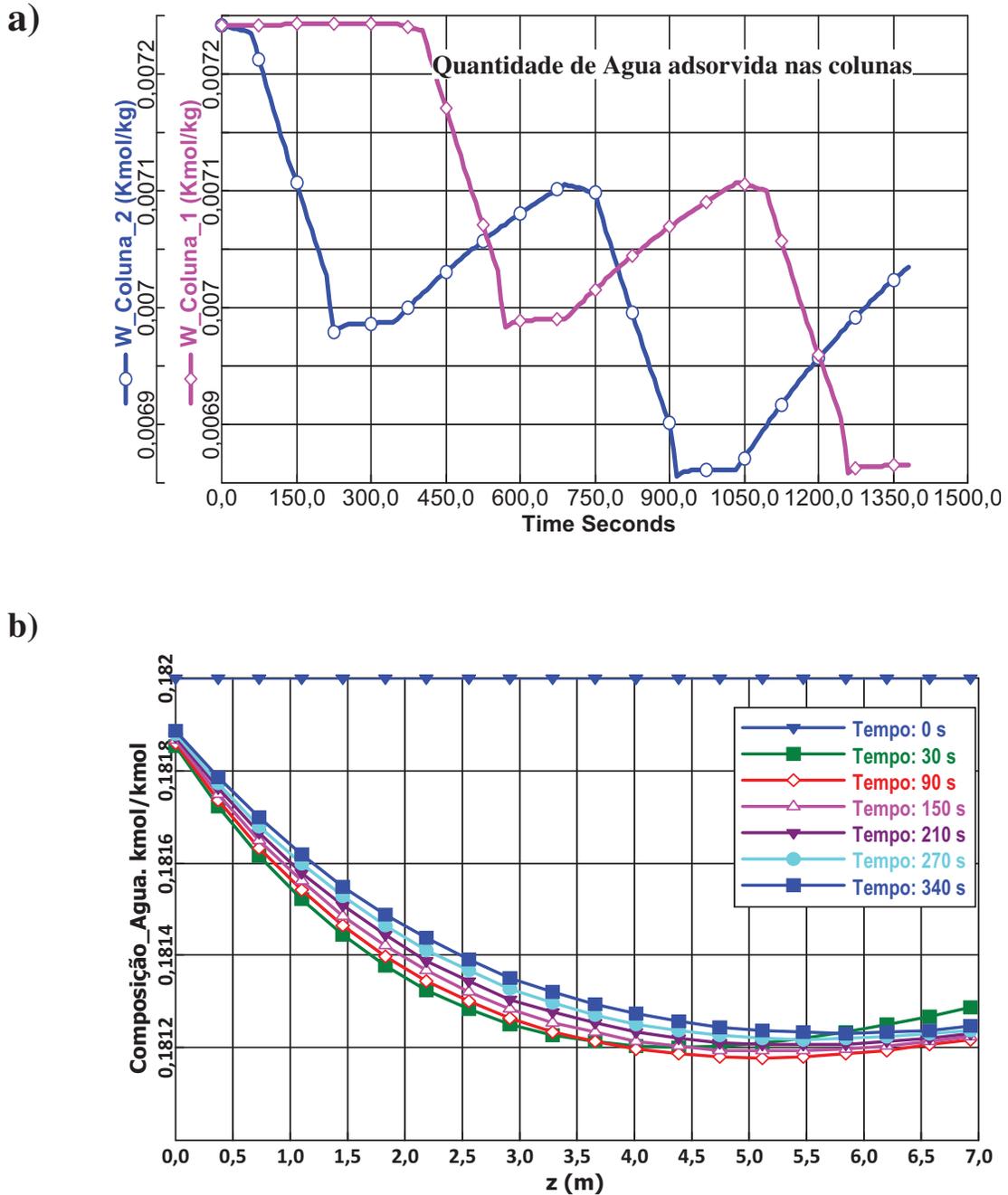


Figura 4.15: a) Quantidade de Água Adsorvida nas colunas 1 e 2., b) Perfil axial de concentração de água no leito para um ciclo de adsorção.

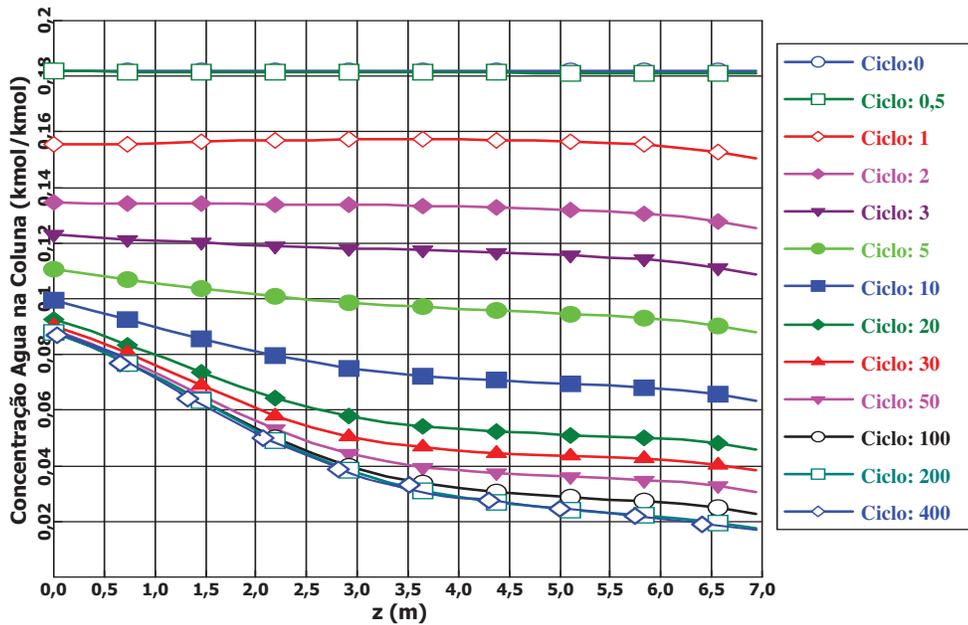


Figura 4.16: Perfil axial de concentração de água no leito no transcurso do CSS.

Como foi mencionado anteriormente é preciso fazer mais de um ciclo para obter a maior pureza do produto desejado, neste caso o estado estável foi atingido depois de 383 ciclos, nas Figuras 4.13 - 4.16 são apresentados os perfis encontrados ao longo do CSS.

É evidente na Figura 4.13, que a concentração de etanol no produto aumenta rapidamente ao início e continua crescendo de forma exponencial até atingir o estado estável e a máxima pureza possível, depois deste tempo a composição obtida é constante.

Na Figura 4.14-a, nota se que a pressão mantém o mesmo perfil do primeiro ciclo, caindo na primeira despressurização a 1,3 bar aproximadamente e na segunda despressurização a 0,2 bar aproximadamente. Na Figura 4.14-b pode se observar que a concentração axial da água no final do ciclo PSA diminui ao longo do leito, embora a porcentagem de adsorção é baixa em comparação aos primeiros ciclos e por conseguinte foi atingido o estado estável.

Por último, na Figura 4.15-a apresenta-se a quantidade adsorvida de água no adsorvente nas duas colunas; é de destacar que enquanto um leito fica adsorvendo o outro esta liberando a água retida e preparando-se para a adsorção no próximo ciclo.

Na Figura 4,15 se observa o perfil axial de concentração de água no leito para um ciclo de adsorção para o primeiro ciclo, no qual a concentração diminui através do comprimento do leito até chegar à concentração de saída no primeiro ciclo, já na Figura 4,16 se observa o perfil de concentração em diferentes tempos de adsorção no transcurso do CSS, neste caso se observa que a concentração no topo do leito é menor no início de cada ciclo até chegar a um ponto em que a concentração não varia muito com o número de ciclos, este ponto é onde o ciclo já alcança o estado estável CSS.

4.2.2.1 Resultados CSS nas variáveis de resposta

No final do CSS foram avaliadas a pureza, a recuperação e a produtividade do produto assim:

- Pureza do produto (Pur %)_{CSS}: 99,43%
- Recuperação do produto (Rec %): 92,99 %
- Produtividade: 46,83 l/h/kg Adsorvente

Como se pode observar a pureza do produto chegou próximo aos 99,5%, e o processo apresenta uma porcentagem de recuperação elevada. Simo (2008) encontrou em condições similares de adsorção, ou seja, uma recuperação do 92,18 % e pureza de 99,41 % em peso. Estes dois parâmetros são muito importantes na identificação de possíveis melhorias do processo. A produtividade atingiu um 46,83 l/h/kg adsorvente, Jeoung, et al (2008) fizeram um estudo da produção de etanol desidratado por processo PSA em uma planta piloto, e encontraram produtividades desde 46,17 l/h/kg para fluxos baixos até 133,7 l/h/kg para fluxos maiores.

De acordo com os resultados encontrados sobre as condições do CSS, pode se concluir que foi possível simular e entender a dinâmica do processo de desidratação do etanol PSA mediante um simulador comercial, encontrando uma pureza que cumpre as especificações de etanol anidro brasileiro em um ciclo de 11,5 minutos similar ao ciclo industrial.

4.3. Estudo de parâmetros

Como visto no item 3.4, o processo de separação pode ser avaliado em termos de três parâmetros: a pureza, a recuperação e a produtividade, os quais estão inter-relacionados.

Com o objetivo de verificar o efeito das variáveis de entrada: a pressão de adsorção, a concentração inicial de alimentação e a vazão de fluxo de alimentação, nesta etapa do trabalho foram feitas varias simulações com diferentes condições de processo especificadas na Tabela 3.4, visando como variáveis de resposta a porcentagem de pureza do etanol %Pur, a porcentagem de Recuperação de etanol % Rec, e a produtividade do sistema. Os resultados obtidos para as três variáveis de resposta em cada uma das simulações são apresentados na Tabela 4.9, e foram calculados de acordo a metodologia apresentada no item 3.4.

Tabela 4.9: Resultados das simulações - Estudo dos parâmetros.

Simulação	Variável		%Pur	%Rec	Produtividade
			(% em massa)	(% em massa)	(l/hr/kg)
1	Simulação Base		99,43	92,99	46,83
2	F_{in} (kmol/s)	0,032	99,48	84,08	21,20
3	F_{in} (kmol/s)	0,052	99,57	86,60	35,05
4	F_{in} (kmol/s)	0,129	97,72	96,28	96,97
5	F_{in} (kmol/s)	0,097	98,64	94,89	71,72
6	Y_{in}	0,137	99,52	92,81	49,34
7	Y_{in}	0,228	99,27	92,25	43,87
8	Y_{in}	0,273	98,69	90,90	40,69
9	Y_{in}	0,455	94,66	89,14	29,91
10	P_{ad} (bar)	3,032	99,01	95,85	48,27
11	P_{ad} (bar)	4,169	99,51	93,48	47,08
12	P_{ad} (bar)	4,548	99,56	93,55	47,11
13	D_b (m)	2,880	99,58	87,15	30,48
14	D_b (m)	1,920	98,80	95,92	75,47
15	H_b (m)	8,760	99,50	91,97	38,59
16	H_b (m)	5,840	99,21	94,51	59,49
17	MTC	0,00132	Não convergiu		
18	MTC	0,00071	99,22	92,63	46,65

Com o objetivo de verificar as tendências do comportamento das respostas nas diferentes condições operacionais, os dados resultantes (%Pur, %Rec e Produtividade) foram representados em forma gráfica, em função de cada uma das variáveis operacionais estudadas. A seguir é discutido o efeito dessas variáveis em detalhe.

A Tabela 4.9 mostra que a pureza do produto variou entre um 94,66% e 99,57% de Etanol, dependendo das condições da simulação, lembrando que para o etanol cumprir as condições de etanol anidro, sua pureza tem que ser maior do que 99,3%. No caso da recuperação, esta variou entre 84,08% e 96,28% e a produtividade variou entre 21,20 – 96,97 l.h/kg adsorvente. Uma alta produtividade significa que é necessária menor quantidade de adsorvente para o processo.

Pode ser notado em todos os resultados apresentados na Tabela 4,9, que nenhum caso a recuperação de etanol apresenta um valor de 100%, o qual indicaria que todo etanol que entrou no sistema foi recuperado, já que esta variável é função apenas da massa de etanol que saiu pela massa de etanol que entrou. Isto indica que parte deste etanol foi levado a etapa de retificação durante a etapa de purga.

4.3.1. Efeito da vazão de entrada

A vazão de entrada é um fator importante no desenho de um processo PSA devido a que seu estudo pode indicar o fluxo máximo que um determinado arranjo pode desidratar eficientemente. No presente trabalho, a vazão de fluxo molar foi estudada variando o fluxo de 0,032 até 0,129 kmol/s (rodadas 2- 5) com o intuito de analisar sua influência nas diferentes variáveis de resposta. Nas Figuras 4.16 e 4,17, pode ser observada a influência da vazão de entrada sobre a pureza do etanol, a porcentagem de recuperação e a produtividade no estado estacionário CSS.

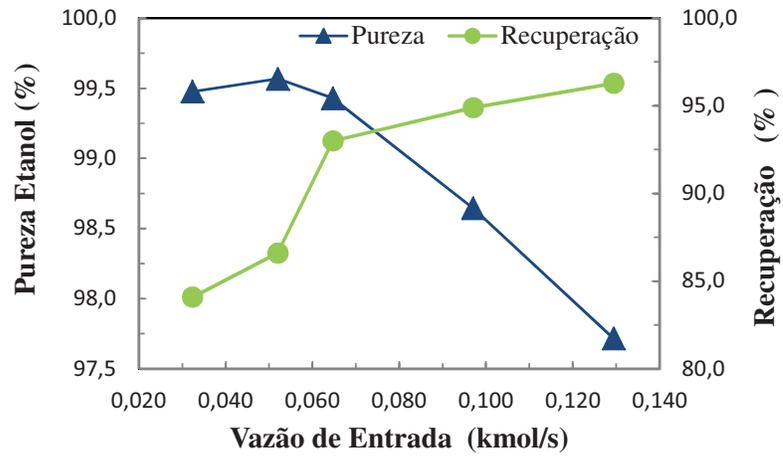


Figura 4.17: Efeito da vazão de entrada na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.

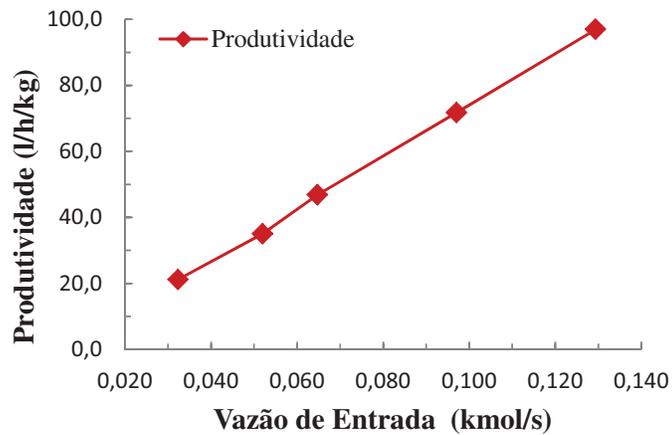


Figura 4.18: Efeito da vazão de entrada na produtividade no CSS.

Observa-se na Figura 4.17, que as simulações feitas com baixas vazões (0,032-0,0647 kmol/s), apresentam uma pureza maior que aqueles que tem uma vazão mais elevada (0,097; 0,129 kmol/s), ou seja, somente em baixas vazões a pureza de álcool anidro é alcançada.

As Figuras 4,17 e 4,18 mostram a influência da vazão molar de entrada, onde pode ser observado que a pureza diminui enquanto a recuperação e a produtividade aumentam. Um aumento da vazão é acompanhado pela diminuição da capacidade de retenção da coluna, devido ao fato de que à medida que o gás de alimentação percorre a coluna, o leito de adsorvente vai retendo as moléculas gasosas até um ponto onde todo o leito fica saturado e se o volume de fase fluida é maior à quantidade de adsorvente o leito fica saturado antes de conseguir desidratar todo o fluxo de alimentação.

Além disso, este fenômeno está associado ao tempo de contato disponível entre a fase gasosa (móvel) e a fase sólida (estacionária). Um pequeno tempo de contato, motivado por uma vazão maior, origina um equilíbrio pouco eficiente entre as duas fases e assim uma menor separação, o que diminui a pureza. Quando a quantidade de produto aumenta, também aumentam então a recuperação e a produtividade.

Uma consideração importante a ser destacada nesta análise, é o número de ciclos necessários em cada simulação para alcançar o estado estacionário, especificamente nas rodadas 1,2 e 3, as quais evidenciam que a medida que aumenta a vazão de fluxo de alimentação, o tempo necessário para atingir o CSS diminui consideravelmente, conforme apresentado na Tabela 4.10. Assim, de acordo com o resultados apresentados na tabela, usando uma maior vazão molar o leito adsorvente fica saturado mais rapidamente e, portanto, atinge o estado estacionário em um menor número de ciclos.

Tabela 4.10: **Tempo necessário para atingir o CSS.**

Simulação	Vazão de Entrada (kmol/s)	Número de Ciclos	Tempo- CSS (h)
2	0,032	843	161,5
3	0,052	491	94,1
1	0,065	383	73,4

4.3.2. Efeito da concentração inicial de água.

O estudo do incremento na concentração inicial de água em um processo de desidratação PSA é muito atrativo já que pode melhorar o arranjo da etapa de separação do etanol do vinho fermentado podendo diminuir a razão de refluxo da coluna destilação convencional. Em vista disso, foram feitas cinco rodadas com concentrações molares de 0,137, 0,182, 0,228, 0,273 e 0,455 kmol/kmol (\approx 6, 8, 10, 12 e 25 %em massa) de água na corrente de alimentação do processo.

Nas Figuras 4.19 e 4.20, são apresentados os efeitos da concentração de água da alimentação sobre a pureza, a recuperação e a produtividade. As condições operacionais de das simulações 6-9 foram mantidas similares à simulação base (rodada 1) variando somente a concentração na fase fluida.

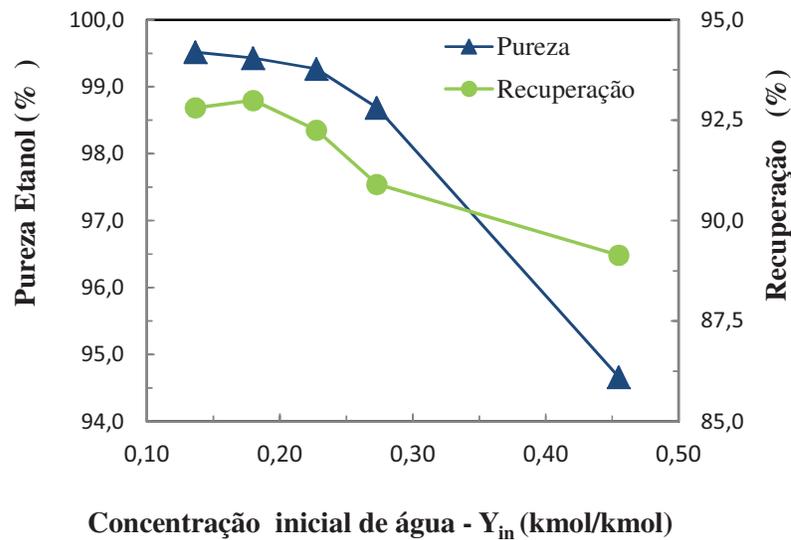


Figura 4.19: Efeito da concentração inicial de água na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.

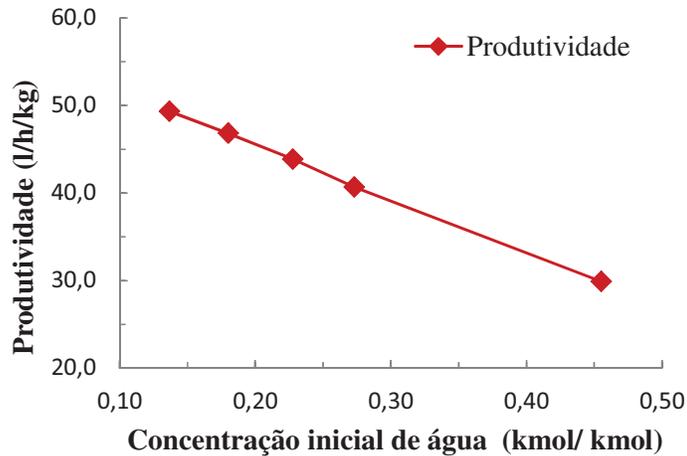


Figura 4.20: Efeito da concentração inicial de água na produtividade no CSS.

Por fim, as Figuras 4.18 e 4.19 apresentam o comportamento da recuperação, da pureza e da produtividade com as concentrações iniciais estudadas, demonstrando assim suas influências. Observa-se que, em concentrações mais altas as três variáveis de resposta, a pureza, a recuperação e a produtividade são inversamente proporcionais, ou seja, a qualidade do etanol obtido diminui proporcionalmente à quantidade de água na corrente de entrada. Isto é devido ao fato de que, a medida que a quantidade de água aumenta é necessário uma quantidade maior de adsorvente. A pureza do produto nas simulações feitas com concentrações maiores do que 0,18 kmol/kmol de água não conseguiram uma qualidade de etanol anidro aceitável. Pode-se verificar que entrando com um etanol mais concentrado no sistema, é obtido um etanol mais puro ainda.

Ainda nas Figuras 4.18 e 4.19, pode-se verificar que com o aumento da concentração inicial de água, a recuperação e a produtividade tem seus valores mais baixos, porém, o efeito mais pronunciado se aprecia com $Y_{in}=0,457$ kmol/kmol, pois se trata de uma concentração de água maior e a quantidade de adsorvente presente não atinge a separação desejada, isto se vê refletido também na baixa produtividade de 29,9 L.h/kg de adsorvente.

A análise do número de ciclos necessário para atingir o estado estável quando a concentração inicial varia nas rodadas 6-9, demonstra que à medida que aumenta a concentração inicial o número de ciclos diminui, como pode ser observado na Tabela 4.11

Tabela 4.11: Tempo necessário para atingir o CSS.

Simulação	Concentração da Água (kmol/kmol)	Número de Ciclos	Tempo- CSS (h)
6	0,137	383	73,4
1	0,182	383	73,4
7	0,228	267	51,2
8	0,273	102	19,5
9	0,455	48	9,2

Este efeito ratifica o observado na primeira fase do projeto, na qual um aumento da concentração de entrada na fase fluida provoca uma diminuição no tempo na curva de ruptura. Este fato é mais pronunciado quando se têm maiores concentrações da água na coluna. No caso de uma concentração inicial da rodada 9, o estado estacionário é alcançado apenas com 48 ciclos. A força motriz para adsorção é a diferença entre o adsorvato da fase fluida e o adsorvente e, desta forma, altas concentrações presentes na fase fluida, fornecem uma elevada força motriz para o processo de adsorção e isto explica menores tempos de saturação do material adsorvente.

4.3.3. Efeito da pressão de adsorção

O efeito da pressão de adsorção no desempenho de um processo PSA foi pesquisado nas simulações 10-12. Foram estudados os efeitos da variação da pressão desde 3,032 bar até 4,548 em intervalos de 10%. Estas simulações tiveram como base a simulação 1, embora como as pressões de adsorção foram mudadas, as especificações do ciclo organizador tiveram que ser calculadas, especificamente o coeficiente das válvulas no passo 1,3 e 4. O passo 2 correspondente à segunda despressurização, onde o coeficiente da válvula não mudou, pois foi considerada a mesma queda de pressão.

Nas Figuras 4.21 e 4.22, são apresentados os resultados encontrados da influência da pressão de adsorção sobre as variáveis de resposta.

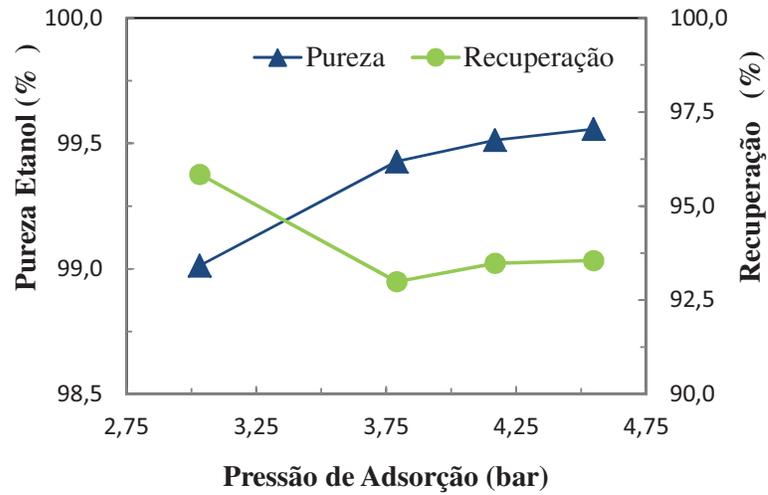


Figura 4.21: Efeito da pressão de adsorção na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.

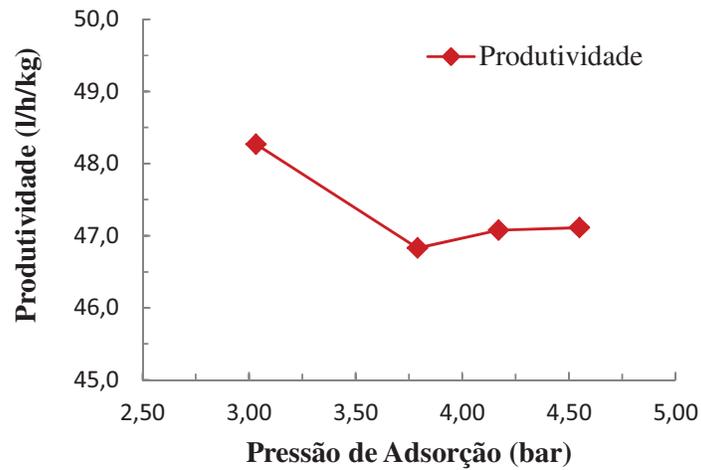


Figura 4.22: Efeito da pressão de adsorção na produtividade no CSS.

Pelas Figuras 4.21 e 4.22 observa-se que tanto a recuperação quanto a produtividade diminuem com o aumento pressão de adsorção, enquanto que a pureza aumenta com seu acréscimo. Aumentando a pressão de 3,03 a 4,55 bar a diferença na pureza é de 0,55% em massa, sendo que na simulação estudada com uma pressão de 3,03 bar não se obtém produto de qualidade.

A pureza aumenta porque, conforme mostrado pelas isotermas de adsorção da água sobre as zeólitas 3A (ver item 2.2.2), a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da pressão. A recuperação de etanol diminuiu devido à que o aumento da pressão precisa de um fluxo maior na purga e, portanto, existe um menor fluxo de etanol na corrente do produto. A produtividade nas pressões das simulações 1,11 e 12 oscilam ao redor de 47 l.h/kg adsorvente nos três casos.

4.3.4. Efeito das variáveis de projeto.

Foi desenvolvido um estudo das variáveis de projeto para analisar o efeito do diâmetro e do comprimento da coluna na separação desejada, onde foram realizados estudos variando o diâmetro e o comprimento da coluna em $\pm 20\%$ do valor base da simulação 1. As Figuras 4.23 a 4.26 mostram claramente a influência destas variáveis de projeto na pureza, na recuperação e na produtividade do processo.

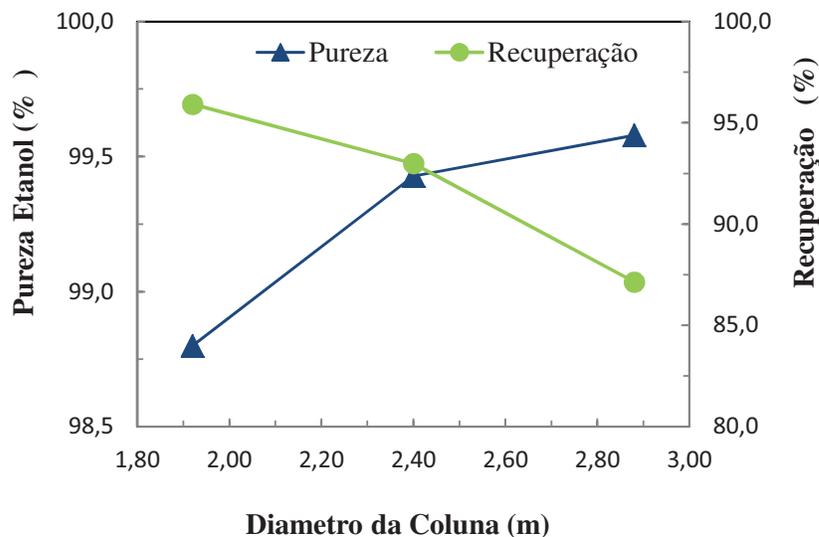


Figura 4.23: Efeito do diâmetro da coluna na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.

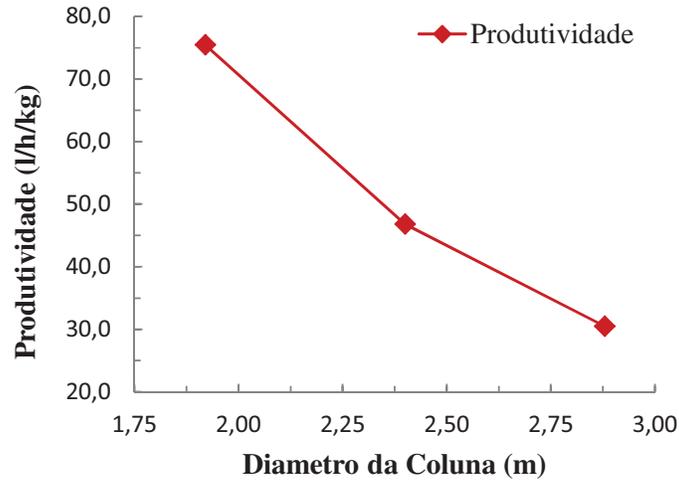


Figura 4.24: Efeito do diâmetro da coluna na produtividade no CSS.

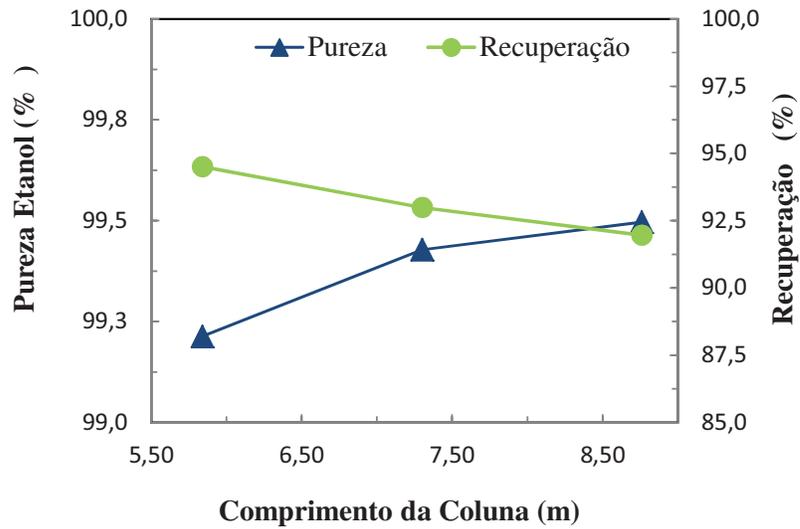


Figura 4.25: Efeito do comprimento da coluna na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.

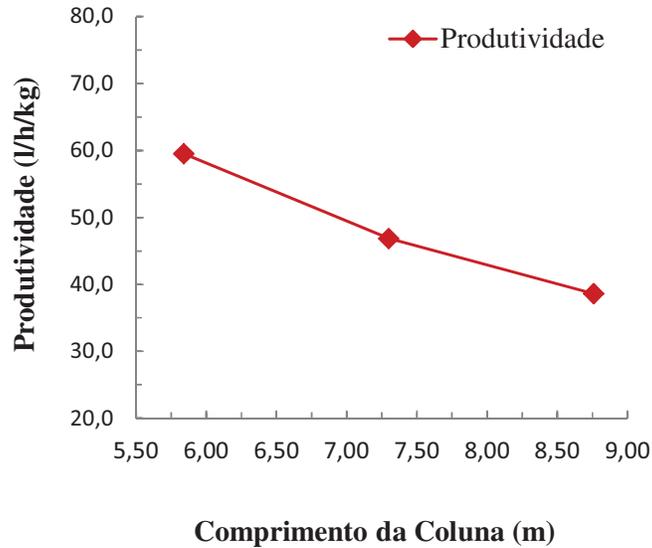


Figura 4.26: Efeito do comprimento da coluna na produtividade no CSS.

Pode-se constatar, analisando a mudança do diâmetro da coluna, que a pureza mais elevada é obtida quando o diâmetro da coluna é maior, sendo que com diâmetros inferiores o produto não é de boa qualidade (98,8 %Pur). Com a variação do diâmetro da coluna a recuperação e a produtividade diminuem consideravelmente na medida em que o diâmetro aumenta de um 95,9 – 87,1 % Rec, e de 75,4 - 30,5% l.h/kg.

Na Figura 4.23 observa-se que uma diminuição no diâmetro da coluna implica um aumento na pureza do produto, isto pode ser explicado devido ao fato da coluna possuir uma menor quantidade de adsorvente no leito, tendo, portanto, uma menor capacidade de adsorção de água. É importante ressaltar que a diminuição da área transversal aumenta a velocidade intersticial do fluido para uma vazão constante, influenciando indiretamente no coeficiente de transferência de massa.

A queda da produtividade observada na Figura 4.24, deve-se, principalmente, a que esta variável é expressa em função da quantidade de adsorvente, de forma que na medida em que o volume de adsorvente aumenta para um mesmo fluxo de alimentação a produtividade diminui. A recuperação se mostra ser inversamente proporcional ao aumento das variáveis de projeto

estudadas, diâmetro e comprimento da coluna, conforme resultados apresentados nas Figuras 4.25 e 4.26, devido ao fato que para um aumento de volume faz-se necessário um fluxo maior para a purga, sendo menor a quantidade recuperada no produto. A partir da comparação direta pode-se constatar que o aumento de volume no leito provoca uma queda sensível na produtividade.

4.3.5. Efeito do MTC

Foram estudados os efeitos causados pelo aumento do coeficiente de transferência de massa MTC. As Figuras 4.27 e 4.28 ilustram a influência do coeficiente de transferência de massa MTC sobre as variáveis de resposta. As simulações 17 e 18 foram feitas mantendo as condições de operação da simulação 1 e variando o MTC em $\pm 30\%$, embora o efeito estudado de $+30\%$ não convergiu. Este resultado era esperado já que o parâmetro MTC é um parâmetro sensível de uma magnitude pequena que depende do sistema e das resistências que atuam no momento da transferência de massa, esta foi uma das razões pelas que este parâmetro teve que ser estimado na primeira etapa do trabalho baseado em dados experimentais. Portanto, só foi possível comparar os resultados da simulação base com os valores encontrados para a variação de -30% .

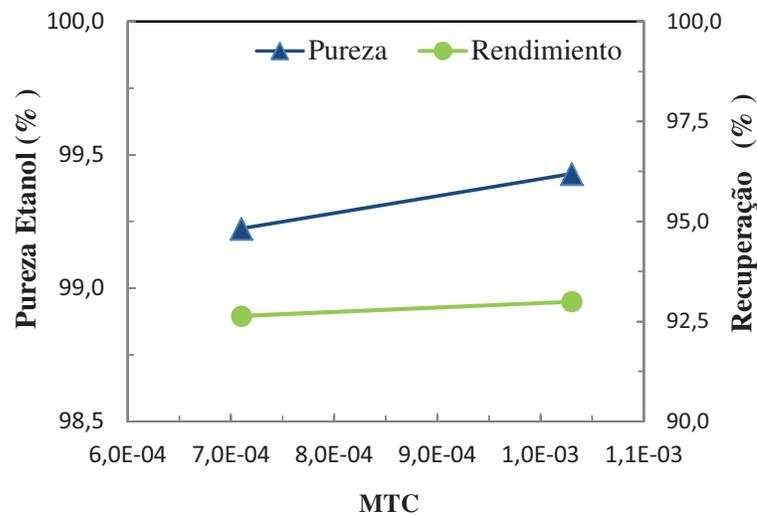


Figura 4.27: Efeito do MTC na pureza do etanol e na porcentagem de recuperação no CSS.

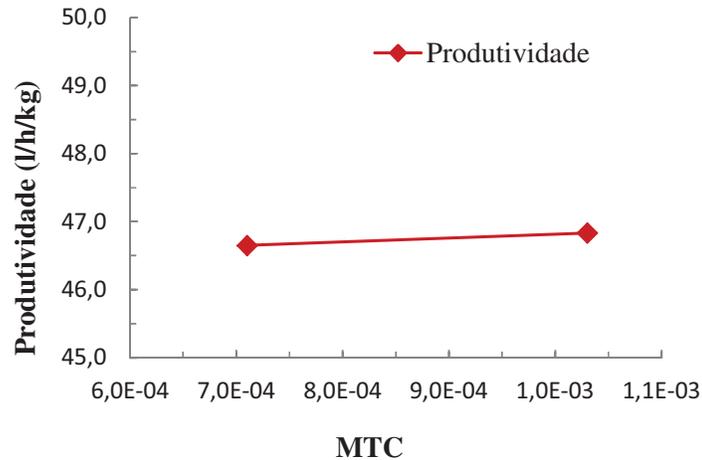


Figura 4.28: Efeito do MTC na produtividade no CSS.

Nos resultados encontrados com a variação de -30% do MTC foi observado que a pureza do etanol obtida não atingiu a especificação de etanol anidro conseguindo apenas uma pureza de 99,22 p/p, embora os valores tanto de recuperação quanto de produtividade para os dois casos reportados estão muito perto, sendo observado que quando o coeficiente de transferência aumenta se tem um efeito positivo mais notório na pureza, a qual passa de 99,22 a 99,43 %Pur, em quanto a recuperação e a produtividade não se vem influenciadas por esta variável.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foi avaliado o desempenho de um simulador comercial (Aspen ADSIM) na simulação dinâmica do processo PSA para a separação da mistura etanol- água utilizando duas colunas de adsorção. Para validação do modelo foram utilizados dados experimentais de curva de ruptura obtidos na literatura (Simo et al, 2009). Em uma segunda etapa se foi estabelecido a dinâmica do ciclo de adsorção PSA com condições similares as utilizadas industrialmente, testando o estado estável CSS, por último um estudo de diferentes parâmetros sobre o ciclo PSA foi feito.

- O simulador *Aspen Adsim* tem-se mostrado como uma ferramenta útil na simulação dinâmica de um processo de adsorção, acompanhando o desenvolvimento da adsorção da água sob a zeólita 3A na busca de um modelo que representará o comportamento do processo a diferentes condições de operação.
- A modelo da isoterma de Langmuir representa adequadamente os dados de equilíbrio de adsorção da água sob zeólita 3A em um processo de desidratação de etanol, com concentrações similares às encontradas depois da destilação em um processo convencional.
- O simulador Aspen Adsim, estima com sucesso os parâmetros das Isotermas e os coeficientes de transferência de massa baseado em dados experimentais do processo e nos balanços utilizados no trabalho.

- A curva de ruptura apresenta um comportamento bom, representando o tempo de adsorção necessário pela zeólita para adsorver a máxima capacidade de água, para cada uma das temperaturas em estudo, sendo isto de grande importância no desenvolvimento de um processo de adsorção.
- Foi encontrado o estado cíclico estacionário do processo de adsorção depois de 283 ciclos, obtendo um 99,43% em massa de pureza, 92,9% de recuperação e 46,83 l/hr/kg de produtividade.
- Mediante análise do estudo de parâmetros, foi possível verificar que, todas as variáveis de processo estudadas são significativas nas variáveis de resposta do processo.
- Os resultados obtidos mostraram uma influência negativa para um aumento na vazão de entrada sobre a pureza, sendo que com fluxos maiores a qualidade do produto não atinge a especificação de álcool anidro.
- Um aumento na vazão de entrada implica um menor tempo necessário para atingir o estado cíclico estável – CSS.
- Concentrações maiores de água na alimentação têm como consequência uma menor quantidade de ciclos necessários para o CSS.
- A pressão de adsorção mostrou uma influência positiva sobre a pureza do etanol.
- Os comportamentos da produtividade se mostraram influenciáveis por todas as variáveis de processo, porém houve aumento da produtividade marcado com a vazão de entrada, assim como, com a concentração inicial de etanol.
- A pureza do produto se vê grandemente influenciada pelo volume do leito adsorvente, sendo que no estudo, o diâmetro e o comprimento apresentam uma influência positiva nesta variável.
- O aumento do diâmetro e do comprimento do leito traz uma influência negativa na produtividade e na recuperação do processo
- O processo PSA para a separação de misturas etanol- água em condições similares às industriais, foi simulado com sucesso, utilizando o simulador comercial *Aspen Adsim*. Foi estabelecida a dinâmica do processo dentro da ferramenta do ciclo Organizador e representou-se satisfatoriamente um processo industrial.

Capítulo 6

Trabalhos futuros

A realização de uma pesquisa é usualmente pressuposta por uma continuidade. No presente trabalho se descreveu a avaliação do uso do simulador comercial *Aspen Adsim* como ferramenta no estudo e otimização do processo PSA na desidratação de misturas alcoólicas, desse modo, este projeto abre as portas para estudos em um simulador comercial de diferentes arranjos, utilizando a adsorção como processo de separação viável e possível de análise de estudo.

Um panorama interessante é o estudo da adsorção seletiva do etanol com zeólitas hidrofóbicas, contemplando a aplicação da adsorção seletiva de etanol como primeiro passo depois da fermentação, a qual é uma alternativa à desidratação via destilação. Esta é uma situação atrativa técnica e economicamente para a produção de etanol anidro (Pitt et al., 1983; Daugulis et al., 1991; Cartón et al., 1998, Farhadpour e Bono, 1996; Einicke et al., 1991). Somado ao interesse no desenvolvimento da fermentação extrativa, como técnica que aumenta a produtividade e o rendimento dos processos fermentativos, cria um cenário interessante: a adsorção seletiva de etanol em zeólitas hidrofóbicas como primeiro passo, como uma alternativa à desidratação via destilação, depois da fermentação extrativa, segundo Flanigen, 1978; Milestone, 1981; Pitt, 1983; Loung, 1982, este é um dos procedimentos mais promissórios para a produção de etanol anidro.

Desse modo, as seguintes sugestões são dadas para elaboração de novos trabalhos:

- Simular uma configuração que contemple um processo de fermentação extrativa una com a eliminação parcial de álcool com uma vaporização em um tanque Flash a vácuo

acoplado a uma unidade de peneira molecular com zeólitas hidrofóbicas para separação do etanol da mistura aquosa.

- Fazer uso do planejamento experimental para encontrar as condições ótimas do processo de adsorção com relação à pureza do etanol obtido e ao consumo energético do processo de desidratação proposto no presente trabalho.
- Estudar o processo PSA utilizando zeólitas hidrofílicas com três leitos de adsorção.
- Fazer um estudo experimental do processo, como o intuito de estabelecer parâmetros como o coeficiente de transferência de massa de um modo mais preciso.
- Utilização de outros adsorventes a título de comparação de eficiência e custos;
- Estudar o processo com um arranjo que incluía três colunas de adsorção.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

ALJUNDI, I. H., BELOVICH, J. M., TALU, O. Adsorption of lactic acid from fermentation broth and aqueous solutions on Zeolite molecular sieves. *Chemical Engineering Science*, v.60, n.18, p.5004-5009, 2005.

ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de veículos Automotores. Disponível em: www.anfavea.com.br. Acessado em 01/2011.

Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis, Resolução ANP N° 36, DE 06.12.2005, - DOU 7.12.2005. <<http://www.settacombustiveis.com.br>>. Acesso: 5 Junho de 2011.

BAKER, B. Global renewable fuels alliance. 1 de março de 2010. Disponível em: <http://www.globalrfa.org/pr_032110.php>. Acesso em: 7 de julho de 2010.

BIOEN. Brazilian Research on Bioenergy. 1 Junho 2010. Disponível em: <<http://www.fapesp.br/publicacoes>>. Acesso: 20 Agosto de 2010.

BNDES e CGEE. Bioetanol de cana-de-açúcar : energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

BOWEN, T. C., VANE, L. M. Ethanol, acetic acid, and water adsorption from binary and ternary liquid mixtures on high-silica zeolites. *Langmuir*, v.22, n.8, p.3721-3727, 2006.

CARMO ,M. J., GUBULIN,J.C. Ethanol-water adsorption on commercial 3a zeolites: kinetic and thermodynamic data. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, São Paulo, v.14, n.3, sep. 1997.

CARMO, M.J., GUBULIN, J. C. Separation of an Ethanol-Water mixture in the P.S.A Adsorption Process. *Latin American Applied Research*, v. 31, p. 353-357, 2001.

CARMO, M. J., GUBULIN, J. C. Ethanol-water separation in the PSA process. *Adsorption*, v.8, n.3, p.235-248, 2002.

CARTÓN, G. A. et al. Separation of Ethanol-Water Mixtures Using 3A Molecular Sieve. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 39, p. 125-132, 1987.

CARTÓN, G. A., REY, J. A., FUENTE, M. Selection of adsorbents to be used in an ethanol fermentation process. Adsorption isotherms and kinetics. *BioresourceTechnology*, v.66, n.1, p.75-78, 1998.

CEKOVA, B. et al. Zeolites as alcohol adsorbents from aqueous solutions. *Acta periodica technologica*, v.37, p. 83-87, 2006.

CIB – Conselho de Informações sobre Biotecnologia. Guia do Combustível renovável. Disponível em: <http://www.cib.org.br>. Acessado em 13/04/2011.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Cana de açúcar, safra 2011/2012, maio 2011. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso: 16 Junho de 2011.

CRITTENDEN, B. D., SOWERBY, B. Scale-up of vapour phase adsorption columns for breaking the ethanol-water azeotrope. I *Chemical Engineering Symposium Series*, 118, 1991.

CRITTENDEN, B., THOMAS, W. J. *Adsorption technology and design*. Oxford: Elseiver, 1998, 288p.

DAUGULIS, A. J., AXFORD, D. B., MCLELLAN, P. J. The economics of ethanol production by extractive fermentation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.69, n.2, p. 488-497, 1991.

DEDINI-INDÚSTRIAS DE BASE, Peneira Molecular, SIDPEM |Geração 5, Sistema de desidratação via Peneira Molecular. Disponível em: < <http://www.dedini.com.br>>. Acesso: 20 Junho de 2011.

DIAS, M. O. Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes

do bagaço. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

DUONG, D. D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. Australia: Imperial College Press, v.2, 1998, 913 p.

DUBININ, M.M., RACKHMATKARIEV, E. U., ISIRIKYAN, A. A. Differential heats of adsorption and adsorption isotherms of alcohols on silicate. Russian Chemical Bulletin, v.38, n. 9, p.1950-1953, 1988.

EINICKE, W. D. et al. Liquid-phase adsorption of binary ethanol–water mixtures on nazsm-5 zeolites with different silicon/aluminium ratios. Journal of the Chemical Society, v.85, n.1, p. 4277 – 4285, 1989.

EINICKE, W. D. et al. Liquid-phase adsorption of binary ethanol–water mixtures on high-silica adsorbents. Journal of the Chemical Society, v.87, p. 1279 – 1282, 1991.

FARHADPOUR, F. A., BONO, A. Sorptive separation of ethanol-water mixtures with a bi-dispersed hydrophobic molecular sieve, silicalite: determination of the controlling mass transfer mechanism. Chemical Engineering and Processing, v.35, n.2, p. 141-155, 1996.

FLANIGEN, E. M et al. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. Nature, v.271. 5645. p. 512-516, 1978.

FLANIGEN, E. M. et al. Introduction to Zeolite Science and Practice. 2. ed Serie: Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, v. 137, 1991, 1062p.

FROLKOVA, A. K. and RAEVA, V. M.. Bioethanol Dehydration: State of the Art. Khimicheskaya Tekhnologiya, Vol. 10, p. 469–482, 2009

GAMARRA, JAVIER P. Equilibrio de adsorción de mezclas gaseosas en tamices moleculares. Madrid: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 1994. 555 p. Tese (Doutorado).

GARCIA, J.M., GARCIA. J. A.. Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol, Informe de Vigilancia tecnologica. Madrid, p. 76 - 91, 2006.

HASHI, M., TEZEL, F. H., THIBAUT, J. Ethanol recovery from fermentation broth via carbon dioxide stripping and adsorption. *Energy Fuels*, v.24, n.9, p. 4628–4637, 2010.

HENLEY, E. J., SEADER, J. D. Operaciones de separación por etapas de equilibrios. Barcelona: Reverte, 1990, 842 p.

HUANG, H. J. et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, v. 62, n. 1, p. 1-21, 2008.

HUNGER, B. et al. Adsorption of water and methanol on a NaZSM-5 zeolite. A temperature-programmed desorption (TPD) study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.64, n.3, p.1183-1190, 2001.

IVANOVA, E., DAMGALIEV, D., KOSTOVA, M. Adsorption separation of ethanol - water liquid mixtures by natural clinoptilolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 44, n. 3, p.267-274, 2009.

JACQUES, K., LIONS, T. P., D. R. KELSALL. *The Alcohol Textbook*. 4 ed. Murtagh & Associates, Nottingham University Press, United Kingdom, 2003, 337-341.p.

JAIN, S. et al. Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary study. *Separation and Purification Technology*, v. 33, p. 25-43, 2003.

JEONG, J-S., et al., Production of dehydrated fuel ethanol by pressure swing adsorption process in the pilot plant. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v.26, n.5, p.1308-1312, 2009.

KUPIEC, K. et al. Adsorption-desorption cycles for the separation of vapour-phase ethanol/water mixtures. *Adsorption Science & Technology*, v.26, n.3, p.209-224, 2008.

MALIK, R. K., GHOSH, P., GHOSE, T. K. Ethanol separation by adsorption-desorption. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 25, n. 9, p. 2277-2282, 1983.

MAPA- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, Relação das Unidades Produtoras Cadastradas no Departamento da Cana-de-açúcar e Agroenergia, POSIÇÃO 25/06/2010, Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acessado em 18/06/2011.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 5 ed. Madrid: McGraw-Hill, 2002, 797 p.

MEIRELLES, A. J. A. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica. In: FAPESP. Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol. Lorena, 2006. Disponível em <http://www.apta.sp.gov.br/cana/>. Acesso em Dezembro de 2009.

MILESTONE, N. B., BIBBY, D. M. Concentration of alcohols by adsorption on silicalite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.31, n.1, p.732-736, 1981.

MILESTONE, N. B., BIBBY, D. M. Adsorption of alcohols from aqueous solution by ZSM-5. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*, v.34, n. 2 p.73-74, 1984.

NEVES, CÉLIA D. F. C. Desenvolvimento de uma instalação de separação de gases por adsorção e modelagem do processo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, 2000. 215 p. Tese (Doutorado).

NOMURA, M., BIN, T., NAKAO, S. Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicate membrane. *Separation and Purification Technology*, v.27, p.59-66, 2002.

PEDRAZA, JUAN JOSE. Adsorción Selectiva de mezclas Etanol-Butanol-Cetona. Madrid: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 1993. 325 p. Tese (Doutorado).

PITT Jr, W. W., HAAG, G. L., LEE, D. D. Recovery of ethanol from fermentation broths using selective sorption-desorption. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 25, p.125-131, 1983.

PRUKSATHORN, P., VITIDSANT, T. Production of pure ethanol from azeotropic solution by pressure swing adsorption. *American J. of Engineering and Applied Sciences*, v. 2, n.1, p.1-7, 2009.

RAIZEN, Tecnologia na produção de etanol, Etanol: Fatos e Mitos. Disponível em: <www.raizen.com>. Acessado em 05/2011.

RENUKA DO BRASIL, Tecnologia – Peneira Molecular, Disponível em <www.renukadobrasil.com.br>. Acessado em 15 de Agosto de 2011.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley-Interscience, 1984, 453 p.

RUTHVEN, D.M., FAROOQ, S., KNAEBEL, K.S. Pressure Swing Adsorption. New York : Wiley-Vch Verlag Gmbh, 1994,

SERRANO, D. P. et al. Characterization of adsorptive and hydrophobic properties of silicalite-1, ZSM-5, TS-1 and Beta zeolites by TPD techniques. Separation and Purification Technology, v.54, n.1, p.1-9, 2007.

SILVA, ALLISON GONÇALVES. Estudo da adsorção de n-parafinas em materiais microporosos utilizando leito fixo. Salvador: Departamento de Engenharia e Arquitetura, 2008. 154p. Tese (Mestrado).

SIMO, M., BROWN, C. J., HLAVACEK, V. Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process. Computers & Chemical Engineering, v.32, n.7, p.1635-1649, 2008.

SIMO, M. et al. Adsorption/desorption of water and ethanol on 3A zeolite in near-adiabatic fixed bed. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.28, n.20, p.9247-9260, 2009.

SOWERBY, B., CRITTENDEN, B. D. Vapour phase separation of alcohol-water mixtures by adsorption onto silicalite. Gas Separation & Purification, v.2, n.4, p. 177-183, 1988.

STAB - A Desidratação de Álcool por Peneira Molecular. Jul/Ago 1996, Disponível em: <http://www.procknor.com.br/articles>. Acessado em 18/06/2011.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Amsterdam: Kodansha/Elsevier Science , 1989, 278 p.

TEO, W. K., RUTHVEN, D. M. Adsorption of water from aqueous ethanol using 3A molecular sieves. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, v.25, p.17-21, 1986.

TREYBAL, R. E. Operaciones de Transferencia de Masa. 2 ed. Madrid: Mc Graw Hill, 1980, 629 p.

TUROV, V. V. et al. H NMR studies of the adsorption of water on silicalite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.23, n. 3-4, p.189-196, 1998.

ÚNICA - União da Indústria de Cana-de-açúcar. Produção e uso do etanol combustível no Brasil. Respostas às questões mais frequentes. 2007

ZARPELON FLORENAL, As especificações do Álcool focadas para o mercado mundial. Agência de informação Embrapa, Cana de açúcar. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>. Acessado em 18/06/2011.

Anexo A

Fluxo através das válvulas.

O processo estudado de adsorção PSA compreende quatro passos básicos para cada uma das colunas, assim: pressurização com o produto, alimentação a alta pressão, despressurização e purga. No presente trabalho utilizaram-se dois leitos idênticos, de forma que enquanto a coluna 1 esta adsorvendo, a coluna 2 esta sendo regenerada.

As oscilações de pressão são a base do processo PSA. Estas quedas de pressão estão governadas pelas válvulas que intervêm no processo e que acoplam uma coluna à outra. Para um melhor entendimento, na Figura A.1, observa-se um diagrama identificando cada uma das válvulas do processo. A seguir é explicado o funcionamento das válvulas para a coluna 1 em cada um dos passos do ciclo.

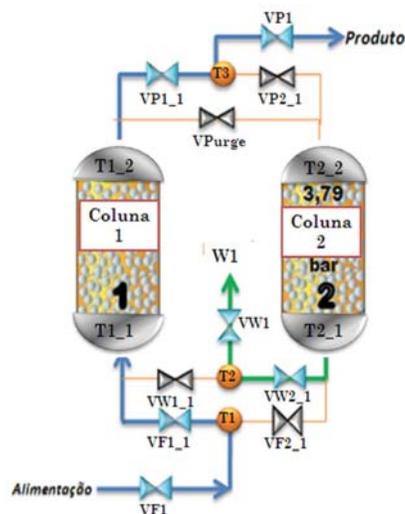


Figura A.1: Diagrama do Processo PSA

- **Adsorção:**

Neste passo a pressão é mantida constante. A válvula de alimentação VF1 esta governada pelo fluxo que tem uma pressão de 3,79 bar com o intuito de manter uma entrada constante durante tudo o processo. As válvulas intermédias VF1_1 e VP1_1 permanecem abertas no caso da adsorção na coluna 1, e a válvula do produto VP1 permanece totalmente aberta também durante tudo o processo. A pressão de entrada e de saída esta especificada em 3,79 bar a uma temperatura de 440 K. Este passo de adsorção toma um tempo de aproximadamente 345 s, tempo durante o qual as condições das válvulas VF1, VF1_1, VP1_1 e VP1 permanecem iguais.

- **Despressurização:**

Na despressurização, a pressão decresce de 3,79 a 0,138 bar em cerca de 210 s. Embora é necessário dividir este passo em dois etapas, assim:

Primeira Despressurização: A queda de pressão é de 3,79 bar a 1,38 bar em aproximadamente 60 s, esta queda de pressão é dada pela abertura da válvula do exaustão VW1 a qual está governada pelo coeficiente da válvula Cv. A metodologia de calculo deste coeficiente será explicada mais para frente.

Segunda Despressurização: Para levar a pressão de 1,38 a 0,138 bar em aproximadamente 150 s, é necessário usar vácuo (0,013 bar pressão absoluta) sob a válvula VW1 do exaustão.

- **Regeneração – purga:**

A válvula de Purga *VPurge* é acionada para deixar passar uma percentagem da corrente de produto à menor pressão possível,. Esta queda esta dada pelo coeficiente da válvula Cv e dura 15 s.

➤ **Pressurização:**

A corrente de produto é usada para pressurizar o leite, incrementado a pressão de 0,138 a 3,79 bar em aproximadamente 120 s. A válvula utilizada é a válvula intermediaria VP1_1, esta pressurização esta dada pelo Cv.

✚ *Calculo do Cv*

A expressão usada para o calculo da constante linear da válvula tem em conta as condições da pressão do leito no inicio e no final de cada etapa, o tempo de duração de cada passo, o volume e a temperatura do leito durante dita etapa que se assume como constante. A pressão final mais baixa também se assume como constante (Pressão de despressurização). Assim, tem-se:

$$C_v = \frac{100V}{RT\Delta t} \text{Ln} \left(\frac{P_{Bstart} - P_{downstream}}{P_{Bend} - P_{downstream}} \right) \quad (\text{A.1})$$

Observando esta equação, o coeficiente das válvulas C_v depende do volume efetivo do leito, o qual considera a porosidade tanto do leito como da zeólita que depende também da queda desejada no tempo determinado. Esse volume efetivo do leito (Volume morto total) se estima através das seguintes equações.

$$V = V_B * E_b \quad (\text{A.2})$$

Onde:

$$V_B = \pi * \left(\frac{D_B}{4} \right)^2 H_b \quad (\text{A.3})$$

$$E_b = E_i + (1 - E_i) * E_p \quad (\text{A.4})$$

V = Volume efetivo do leito

V_B = Volume do leito

E_b = Volume poroso

E_i = Porosidade do leito

E_p = Porosidade da partícula

D_B = Diâmetro do leito

H_b = Comprimento do leito

O coeficiente das válvulas foi calculado segundo a Equação A.1, embora, com o valor obtido do C_v nem sempre se conseguiu a queda desejada da pressão. Neste caso, foi necessário a partir

deste valor fazer varias tentativas com diferentes Cv 's, até encontrar o perfil da pressão desejado em cada passo.

A seguir na Tabela A.1 são apresentadas as especificações dos Cv 's que governam as válvulas VW1, Vpurge e VP2_1, as quais são as necessárias de fazer as oscilações das pressões nos leitos durante os 4 primeiros passos, onde ocorre a adsorção da primeira coluna e a regeneração da segunda. Estes valores dos Cv 's são os resultados finais obtidos no processo de iteração que foi preciso realizar para encontrar os perfis de pressão no leito para cada uma das rodadas. Destaca-se, que unicamente nos estudos de sensibilidade das variáveis de pressão e das especificações do leito os valores dos Cv 's mudaram, pois depende somente destas variáveis. No caso das outras variáveis, os Cv 's permaneceram constante. Ressalta-se, que as especificações das válvulas estão dadas da seguinte forma:

- ✓ Totalmente Fechada (Especificação=0)
- ✓ Totalmente Aberta (Especificação=1)
- ✓ Constante Linear da Válvula, Cv (Especificação=2)
- ✓ Controle de fluxo (Especificação=3)

As válvulas descritas na Tabela A.1 são as únicas válvulas do processo que estão especificadas pela constante linear Cv , é dizer, na simulação sua especificação é o numero dois.

Tabela A.1: Especificações do ciclo de adsorção para os 4 primeiros passos (Adsorção da coluna 1 e Regeneração da Coluna 2).

Simulação	Despressurização		Purga	Repressurização
	1ra Despressurização	2da Despressurização		
	VW1 Cv (Kmol/s/bar)	VW1 Cv (Kmol/s/bar)	Vpurge Cv (Kmol/s/bar)	VP2_1 Cv (Kmol/s/bar)
1	1,45E-02	5,00E-01	1,04E-05	1,60E-02
10	1,67E-02	5,00E-01	1,35E-05	2,20E-02
11	2,11E-02	5,00E-01	2,92E-05	1,99E-02
12	2,47E-02	5,00E-01	3,56E-05	2,19E-02
13	2,85E-02	5,00E-01	1,55E-05	2,61E-02
14	1,27E-02	5,00E-01	6,87E-06	1,16E-02
15	2,38E-02	5,00E-01	1,29E-05	2,17E-02
16	1,49E-02	5,00E-01	8,06E-06	1,36E-02